

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Calcul de polarisabilités et hyperpolarisabilités de chaînes organiques conjuguées étude formelle et application en optique non linéaire

Bodart, Vincent

Award date:
1987

Awarding institution:
Université de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



NAMUR

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix

Faculté des Sciences

LABORATOIRE DE CHIMIE THEORIQUE APPLIQUEE

**CALCUL DE POLARISABILITES ET HYPERPOLARISABILITES
DE CHAINES ORGANIQUES CONJUGUEES:
ETUDE FORMELLE ET APPLICATION EN OPTIQUE NON LINEAIRE**

Dissertation présentée pour l'obtention
du grade de Docteur en Sciences

Vincent BODART

- 1987 -

FACULTES
UNIVERSITAIRES
N.-D. DE LA PAIX
NAMUR

Bibliothèque

FTB

3/1987/8

FTB 3/1987/8

NAMUR

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix

Faculté des Sciences

LABORATOIRE DE CHIMIE THEORIQUE APPLIQUEE

**CALCUL DE POLARISABILITES ET HYPERPOLARISABILITES
DE CHAINES ORGANIQUES CONJUGUEES:
ETUDE FORMELLE ET APPLICATION EN OPTIQUE NON LINEAIRE**

Dissertation présentée pour l'obtention
du grade de Docteur en Sciences

Vincent BODART

- 1987 -

143052
LBS 2401745

Qui, s'il veut bâtir une tour, ne commence par s'asseoir ...

(Luc, 14, 28)

Au terme de ces quatre années passées au sein du laboratoire de Chimie Théorique Appliquée, je tiens à remercier chaleureusement le Professeur J. M. André de m'y avoir accueilli, formé et guidé tout au long de mon doctorat. Je le remercie également de m'avoir permis de travailler dans le cadre stimulant du projet ESPRIT impliquant le laboratoire.

L'expression de ma plus profonde gratitude va au Professeur J. Delhalle, qui, par son érudition sans faille et sa constante disponibilité, a contribué grandement à la bonne marche de mes travaux.

Je tiens également à adresser mes plus vifs remerciements aux Docteurs J.L. Brédas et J.G. Fripiat pour leur dévouement et leur amitié.

Par leur bonne humeur permanente, Bérangère Thémans et Pascal Galet m'ont apporté beaucoup de joie de vivre tout au long de mon doctorat, qu'ils en soient remerciés.

Que tous les membres du département de Chimie des Facultés et spécialement des laboratoires CTA, CATA, CMS et LISE, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour l'ambiance amicale qu'ils ont su créer.

En outre, j'exprime ma sincère reconnaissance à l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture et aux Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix pour l'aide financière qu'ils m'ont apportée au cours de ces quatre années.

Finalement, je remercie mon épouse d'avoir, entre autres, sacrifié énormément de son temps à la réalisation pratique de ce travail.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: Phénomènes d'optique non linéaire	4
1. Concepts de base	4
A. Terme linéaire	8
B. Terme non linéaire du deuxième ordre	10
a) Processus de génération de deuxième harmonique	10
b) Autres procédés du deuxième ordre	14
i) Effet Pockels	14
ii) Amplification paramétrique	15
C. Terme non linéaire du troisième ordre	17
a) Génération de troisième harmonique	17
b) Effet Kerr	18
c) Effet Kerr optique	19
d) Conjugaison de phase	22
e) Génération de deuxième harmonique induite par un champ électrique statique	23
D. Origine quantique des phénomènes d'optique non linéaire	28
2. Matériaux utilisés en optique non linéaire	32
3. Origine des non-linéarités optiques dans les composés organiques	34
A. Non-linéarités quadratiques	34
B. Non-linéarités cubiques	37
4. Cadre de notre travail de doctorat	40
A. Apport des méthodes théoriques en optique non linéaire	40
B. But et plan de notre travail	42

CHAPITRE II: Aspects de chimie quantique	43
1. Méthode de Hartree-Fock	43
A. L'équation de Schrödinger	43
B. Approximation de Born- Oppenheimer	46
C. Résolution de l'équation de Schrödinger	48
a) Le Modèle Indépendant (MI)	49
b) Méthode de Hartree-Fock	52
c) Méthode LCAO de Roothaan	56
D. Limitations de la méthode de Hartree-Fock	60
2. Calcul de propriétés autres que les hyperpolarisabilités	64
A. Energie totale	64
B. Charges atomiques	66
C. Moment dipolaire	68
D. Potentiel d'ionisation, électroaffinité et énergie de transition optique	70
3. Bases de fonctions	72
4. Conclusion	75
 CHAPITRE III: Etude formelle du calcul d'(hyper)polarisabilités	 77
1. Principe général du calcul quantique des polarisabilités et hyperpolarisabilités	78
2. Méthode variationnelle	85
A. Calcul de la polarisabilité de l'atome d'hydrogène	85
B. Méthode du champ fini	90
a) Méthodologie	90
b) Calcul de polarisabilités	99
1) Généralités	99
2) Influence de la base	101
c) Evaluation de l'hyperpolarisabilité γ	107
d) Amélioration des bases utilisées en méthode du champ fini	109
1) Les bases EFV et le théorème de Hellmann-Feynman	114
i) Fonction d'onde exacte	115
ii) Fonction d'onde à la limite de Hartree-Fock	115

iii) Fonction d'onde approchée	119
2) Application des bases EFV: la méthode FSGO	124
3) Application des bases EFV: la molécule d'hydrogène	125
i) Calcul de la composante perpendiculaire de la polarisabilité $\alpha_{\perp}$	126
ii) Calcul de la composante longitudinale de la polarisabilité $\alpha_{//}$	129
iii) Calcul de l'hyperpolarisabilité γ	132
4) Applications des bases EFV: la molécule d'éthylène	134
e) Extension de la méthode du champ fini aux systèmes infinis	137
3. Méthode perturbative	142
A. Théorie des perturbations indépendantes du temps	142
B. Exemple d'application de la méthode SOS: L'atome d'hydrogène	148
C. Dédution de la méthode SOS dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires	151
D. Elaboration d'un algorithme de calcul des (hyper)polarisabilités par la méthode SOS	156
E. Analyse de la qualité des (hyper)polarisabilités calculées en méthode SOS	160
4. Etude des améliorations de la méthode de somme sur les états	164
A. Analyse formelle des méthodes utilisées: théorie de Hartree-Fock couplée et non couplée	164
B. Tentatives d'amélioration de la méthode de somme sur les états	171
a) Théorie de la double perturbation	172
b) Méthode des orbitales virtuelles modifiées	178
1) Méthode ICHF (Intermediate Coupled Hartree-Fock)	178
2) Les orbitales virtuelles en méthode de Hartree-Fock	180
3) Méthode IVO (Improved Virtual Orbitals)	183
4) Calcul de la polarisabilité de la molécule d'hydrogène	187
5) Calcul de la polarisabilité de petites molécules en méthode IVO	189
6) Discussion et conclusions	190
c) Remarque	195

5. Conclusion	198
CHAPITRE IV: Applications	200
1. Introduction	200
2. Influence de la longueur de la chaîne sur la polarisabilité	205
A. Dépendance de la polarisabilité vis-à-vis de la longueur de l'oligomère	205
B. Etude de la séparation σ - π de la polarisabilité	209
C. Comportement asymptotique de la polarisabilité	213
3. Influence de la nature de la chaîne sur la polarisabilité	216
4. Influence de la géométrie sur la polarisabilité	220
A. Les polydiacétylènes	220
B. Influence du degré d'alternance sur la polarisabilité de chaînes de taille croissante	222
5. Tentatives de contrôle de la géométrie des chaînes conjuguées	227
A. Les polycumulènes	227
a) Géométries et populations de recouvrement π	229
b) Polarisabilités	233
c) Conclusions	240
B. Les cyanines	241
a) Les carbocyanines	244
b) Les cyanines acétyléniques	247
c) Conclusions	252
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	254
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	257

INTRODUCTION

Les nouvelles technologies! Une véritable obsession pour tout scientifique, mais aussi homme politique ou journaliste qui se veut à la page. Il est vrai que le monde industrialisé s'est résolument tourné vers la recherche de nouveaux créneaux susceptibles de redorer le blason quelque peu terni de son économie. Et dans cette gigantesque course, l'Europe, tentant d'éviter les erreurs commises au cours des vingt dernières années, tient absolument à se trouver dans le peloton de tête. Nous en voulons pour preuve le foisonnement de projets (ESPRIT, RACE, BRITE, EURAM, ...) lancés et subsidiés (du moins en partie) par la CEE depuis maintenant trois à quatre ans et qui visent à combler le retard qu'accusent nos pays en matière de technologies de demain.

Un point assez remarquable, nous semble-t-il, est que le caractère innovateur de ces investigations a très souvent pour essence une complète interdisciplinarité tant au niveau du type des moyens mis en oeuvre (universitaires ou industriels) que dans la qualification des personnes engagées dans ces recherches (ingénieurs, physiciens, chimistes, biologistes). Le succès rencontré par les programmes européens montre qu'un dialogue régulier entre chercheurs universitaires et industriels facilite et même accélère le développement de nouveaux secteurs. D'autre part, ces mêmes programmes sont autant d'exemples de collaboration entre firmes chimiques, firmes d'électronique et laboratoires universitaires de recherche fondamentale ou appliquée.

Une discipline dont le développement est indispensable à celui des nouvelles technologies est la science des matériaux nouveaux. En effet, des progrès importants dans les domaines de pointe, tels que la microélectronique ou les télécommunications par exemple, ne peuvent être envisagés qu'à travers l'amélioration des propriétés des matériaux actuels ou mieux, par la recherche de nouveaux matériaux possédant les propriétés bien spécifiques et indispensables à la mise en oeuvre des applications envisagées.

De manière tout à fait générale, on distingue les matériaux suivant leur composition chimique: les organiques (ou composés du carbone) et les inorganiques (regroupant tous les autres). Si actuellement, dans les applications technologiques basées sur les propriétés électroniques des composés, les matériaux inorganiques (métaux, semi-conducteurs, supra-conducteurs ...) sont le plus souvent utilisés, l'avenir paraît plus spécialement réservé aux composés organiques. D'une part, ils ont montré ces dernières années des propriétés très intéressantes dans des domaines jusqu'alors réservés aux seuls inorganiques. Nous pensons par exemple à la conductivité électrique élevée ou aux propriétés supraconductrices de certains polymères conjugués et cristaux moléculaires. D'autre part, et c'est là le point le plus attrayant, la nature même du carbone et l'ensemble de la chimie organique qui en découle offrent des possibilités de synthèse pratiquement infinies et laisse donc entrevoir des possibilités également sans limite de modification et d'amélioration des matériaux en fonction de la propriété recherchée. Il n'est donc pas utopique d'envisager une véritable ingénierie à l'échelle moléculaire avec comme but l'obtention de composés toujours plus performants.

Pour qu'une telle ingénierie moléculaire soit tout à fait efficace, il s'agit de ne négliger aucune source d'information. C'est ainsi que la chimie théorique en général et la chimie quantique en particulier peuvent jouer un rôle non négligeable dans l'élaboration de nouveaux composés. Les résultats de calculs effectués sur des systèmes hypothétiques peuvent guider la synthèse dans telle ou telle voie qui paraît plus prometteuse. Par ces prédictions, ils permettent d'éviter bon nombre de manipulations coûteuses (synthèse et détermination des propriétés physicochimiques). D'autre part, la chimie quantique peut aider à la compréhension de certains phénomènes apparaissant dans ces nouveaux composés et, par là, aider les recherches d'amélioration. Notre travail est à inscrire directement dans cette voie. L'objet de notre thèse de doctorat est l'étude, par des méthodes de chimie quantique, des paramètres essentiels favorisant l'apparition dans les composés organiques d'effets optiques particuliers, appelés phénomènes d'optique non linéaire.

L'optique non linéaire est une discipline actuellement en pleine expansion. La raison en est que de nouveaux développements dans les domaines de l'informatique ou des télécommunications nécessitent la mise au point de systèmes intégrés traitant les signaux optiques. Ordinateurs, interrupteurs et systèmes de communication purement optiques opèrent avec de plus grandes vitesses de transmission que les systèmes électroniques traditionnels. En effet, ils évitent les opérations de conversion photon-électron ou électron-photon qui représentent des étapes limitantes de vitesse. Dans ce cadre également, il s'avère que le développement de systèmes purement optiques dépend de l'invention de nouveaux matériaux possédant des non-linéarités plus performantes.

Il ne nous apparaît pas opportun de décrire de manière détaillée la théorie de l'électromagnétisme correspondant aux phénomènes d'optique non linéaire. Elle a été présentée par ailleurs à de multiples reprises [I.1] et beaucoup mieux que ce que nous pourrions écrire. Dans le premier chapitre, nous présentons les principes physiques de base, les applications potentielles qui en résultent et les intérêts particuliers que présentent les composés organiques dans le domaine de l'optique non linéaire. Le cadre de notre travail de thèse de doctorat ainsi défini, nous terminons ce chapitre par une description précise des buts poursuivis et par un plan de cet ouvrage.

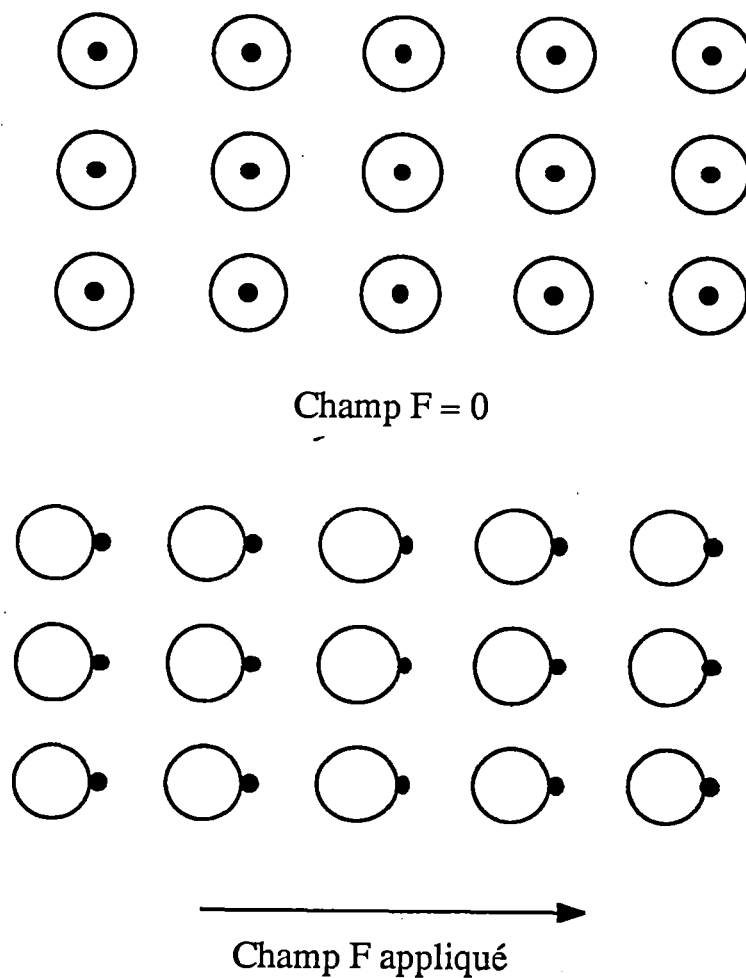


Figure 1.1: Représentation schématique de l'action d'un champ électrique sur un cristal. Les points symbolisent les noyaux tandis que les cercles représentent la densité électronique de chaque "atome".

CHAPITRE I

PHENOMENES D'OPTIQUE NON LINEAIRE

1. CONCEPTS DE BASE [I.1-I.4]

Imaginons un matériau diélectrique (ou isolant) soumis à un champ électrique statique (entre deux plaques d'un condensateur, par exemple) (fig. 1.1). Sous l'action du champ électrique F , les électrons et les noyaux sont déplacés, les uns dans la direction opposée au champ, les autres dans la direction de F . Il apparaît une polarisation P dans le matériau. Nous pouvons aisément imaginer que la polarisation induite dans le matériau est d'autant plus importante que le champ électrique appliqué est intense:

$$(1.1) \quad P = P(F)$$

Le cas le plus simple correspond à une dépendance linéaire de la polarisation par rapport au champ. On écrit habituellement cette dépendance de la façon suivante:

$$(1.2) \quad P = \epsilon_0 \chi_e F$$

où ϵ_0 représente la permittivité du vide et χ_e , la susceptibilité électrique du matériau. Remarquons que la polarisation induite par le champ extérieur s'ajoute à la polarisation permanente P_0 si elle existe. Les matériaux possédant une telle polarisation permanente sont appelés électrets: ils sont l'analogie des molécules polaires ou encore, en magnétisme, des aimants permanents.

La relation (1.2) n'est correcte que pour les matériaux isotropes (ou de symétrie cubique), pour lesquels la susceptibilité électrique χ_e est une quantité scalaire. Cela implique que P et F ont toujours la même direction, auquel cas chaque composante P_i de P s'écrit

$$(1.3) \quad P_i = \epsilon_0 \chi_e F_i \quad i = x, y \text{ ou } z$$

Dans le cas des matériaux anisotropes, les mêmes composantes P_i s'expriment comme une combinaison linéaire des trois composantes F_j du champ électrique:

$$(1.4) \quad P_i = \epsilon_0 \sum_j \chi_{e,ij} F_j \quad i, j = x, y \text{ ou } z$$

ou

$$(1.5) \quad P = \epsilon_0 \chi_e \cdot F$$

$\chi_{e,ij}$ symbolise les neuf (3x3) composantes du tenseur de susceptibilité électrique χ_e .

Une question que l'on peut se poser est de savoir si la susceptibilité électrique ne dépend pas elle-même de l'intensité du champ électrique appliqué. Dans ce cas, la relation (1.5) s'écrit:

$$(1.6) \quad P = \epsilon_0 \chi_e(F) \cdot F$$

En définissant $\epsilon_0 \chi_e$ par le symbole χ (que nous appellerons également, par abus de langage, susceptibilité électrique) et en exprimant la dépendance de χ vis-à-vis de F par un développement en série de puissances de F ,

$$(1.7) \quad \chi = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} \cdot F + \chi^{(3)} \cdot FF + \dots$$

nous obtenons pour la polarisation totale, polarisation intrinsèque incluse,

$$(1.8) \quad P = P_0 + \chi^{(1)} \cdot F + \chi^{(2)} \cdot FF + \chi^{(3)} \cdot FFF + \dots$$

où $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire du matériau. $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots$, représentent les différentes susceptibilités non linéaires (respectivement du deuxième et du troisième ordre). C'est par ces tenseurs que sont décrits les effets optiques non linéaires.

Les relations (1.1 - 1.8) correspondent à la réponse macroscopique du matériau à un champ électrique. De façon tout à fait parallèle, nous pouvons écrire le même type de relations pour décrire la réponse à un champ au niveau microscopique, c'est-à-dire à l'échelle moléculaire. A la polarisation (macroscopique) P du matériau correspond le moment dipolaire μ de la molécule. L'équivalent moléculaire de la susceptibilité linéaire est la polarisabilité α . La relation (1.4) devient alors

$$(1.9) \quad \mu_i = \mu_{0i} + \alpha_{ij} F_j \quad i, j = x, y \text{ ou } z.$$

où μ_0 représente l'éventuel moment dipolaire permanent de la molécule. Remarquons qu'en notation tensorielle, par convention, on omet généralement de reprendre explicitement les sommations sur les différents indices (dans ce cas sur l'indice j). Tout comme pour la susceptibilité macroscopique, on développe en série chaque composante du tenseur de polarisabilité afin de prendre en compte sa dépendance vis-à-vis du champ électrique. Nous obtenons finalement l'analogue de la relation (1.8):

$$(1.10) \quad \mu = \mu_0 + \alpha \cdot F + \beta \cdot FF + \gamma \cdot FFF + \dots$$

où β et γ sont les tenseurs d'hyperpolarisabilité (ou polarisabilité non linéaire) du deuxième et du troisième ordre.

Avant d'inspecter brièvement les applications pratiques des différents termes (linéaire et non linéaires) de la polarisation, rappelons que:

-) L'optique étudie le comportement de la lumière, c'est-à-dire de la portion du spectre des radiations électromagnétiques s'étendant de $10^2 \text{ \AA}$ (région ultra-violet) à $10^6 \text{ \AA}$ (infra-rouge lointain) en passant par le domaine du visible (4000 à 7000 $\text{\AA}$). Ces radiations sont caractérisées par la combinaison d'un champ électrique (F) et d'un champ magnétique (H) variant tous deux en fonction du temps. Le comportement ondulatoire de ces champs dans un matériau est décrit par la même équation d'onde de Maxwell:

$$(1.11) \quad \nabla^2(\mathbf{F}, \mathbf{H}) - \mu\epsilon \frac{\partial^2(\mathbf{F}, \mathbf{H})}{\partial t^2} - \mu\kappa \frac{\partial(\mathbf{F}, \mathbf{H})}{\partial t} = 0$$

-) Dans cette équation:
 - $\mu = \mu_0\mu_r$ représente la perméabilité magnétique du matériau où μ_0 est la perméabilité du vide et μ_r , la perméabilité relative du matériau.
 - $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ est la permittivité du matériau (ϵ_r en est la permittivité relative et est définie comme étant égale à $1 + \chi_e$).
 - κ est la conductivité du matériau ($= 0$ pour les diélectriques).
-) L'analyse des équations de Maxwell montre que les champs électriques et magnétiques vibrent dans des plans perpendiculaires entre eux et, de plus, perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde lumineuse. La solution la plus simple que l'on puisse imaginer à l'équation (1.11) pour le champ électrique se propageant dans un diélectrique ($\kappa = 0$) est une onde plane,

$$(1.12) \quad \mathbf{F} = \mathbf{F}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$$

où $\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde; $k (= |\mathbf{k}|) = \omega (\mu\epsilon)^{1/2} = \omega/v$. ω est la vitesse angulaire de l'onde ($\omega = 2\pi\nu$). v est la vitesse de propagation de l'onde dans un matériau ($v = (\epsilon\mu)^{-1/2}$), différente de la vitesse de propagation dans le vide $c (= (\epsilon_0\mu_0)^{-1/2})$. L'indice de réfraction n du matériau est donné par

$$(1.13) \quad n = c(v^{-1}) = (\epsilon_r\mu_r)^{1/2} = (\epsilon_r)^{1/2} \text{ pour un composé non magnétique } (\mu_r = 1).$$

-) Dans la discussion de phénomènes optiques, nous sommes souvent confrontés au problème de plusieurs ondes agissant en un même point. Dans les cas simples, nous pouvons appliquer le principe de superposition. Ce principe stipule que le champ électrique résultant de l'action simultanée, en un même point de l'espace et au même moment, de deux ou plusieurs ondes sinusoïdales, est égal à la somme algébrique des champs électriques des ondes individuelles. Cela signifie notamment que la résultante de deux ondes de même fréquence ayant la forme (1.12) est une onde de fréquence identique. Nous verrons plus loin dans ce chapitre que ce principe n'est pas vérifié dans les cas qui nous préoccupent.

Grâce à ces quelques notions, il est possible de comprendre les effets engendrés par chaque terme de la relation (1.8).

A. Terme linéaire

La polarisation linéaire ($\mathbf{P}^{(1)} = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{F}$) est responsable des phénomènes familiers d'optique linéaire en présence de matériaux que sont la réfraction et l'atténuation. D'une part, dans le cas d'un diélectrique, nous avons vu que l'indice de réfraction n est égal à l'inverse de la racine carrée de la permittivité relative ϵ_r (éq. 1.13). Dès lors, par définition de ϵ_r , on obtient

$$(1.14) \quad n = (1 + \chi_e)^{1/2}$$

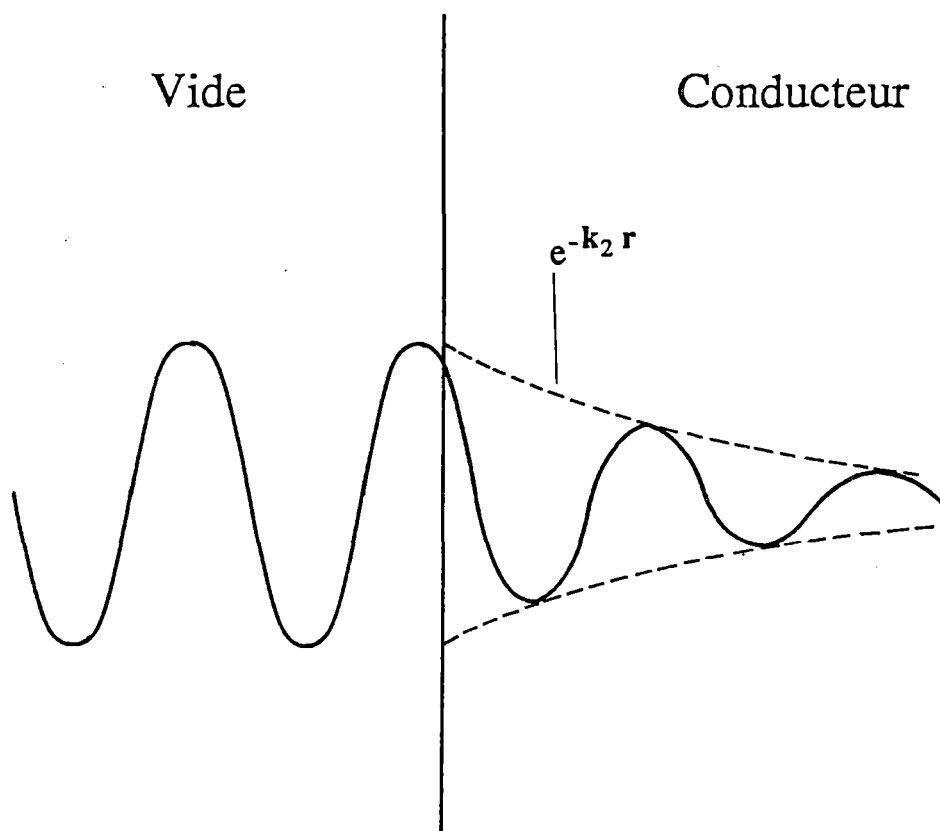


Figure 1.2: Atténuation d'une onde sinusoïdale dans un matériau conducteur.

ou, dans le domaine linéaire,

$$(1.15) \quad n = [1 + (\chi^{(1)}/\epsilon_0)]^{1/2}$$

On constate que l'indice de réfraction du milieu est déterminé de façon univoque par sa susceptibilité électrique linéaire.

D'autre part, si le matériau étudié est conducteur ($\kappa \neq 0$), la solution de l'équation de Maxwell n'est plus un simple onde plane (1.12), mais une onde de forme

$$(1.16) \quad \mathbf{F} = \mathbf{F}_0 e^{i(\mathbf{k}'\mathbf{r} - \omega t)}$$

où $\mathbf{k}'$ est un nombre complexe (que nous posons égal à $k_1 + ik_2$). En effet, si on substitue la forme (1.12) dans l'équation complète (1.11), on obtient

$$(1.17) \quad k^2 = \mu\epsilon\omega^2 + i\kappa\mu\omega$$

Cela signifie que l'indice de réfraction et la susceptibilité linéaire sont également des grandeurs complexes. Ce caractère complexe de χ_e , n et k implique que la forme de l'onde au sein du conducteur devient

$$(1.18) \quad \mathbf{F} = \mathbf{F}_0 e^{i(\mathbf{k}_1\mathbf{r} - \omega t)} e^{-\mathbf{k}_2\mathbf{r}}$$

Le dernier facteur exponentiel réel a pour effet l'atténuation de l'onde au sein du conducteur (fig. 1.2). Cette atténuation est d'autant plus importante que la conductivité du matériau κ et la fréquence ω du rayonnement sont élevées ($k_2 \propto \omega\kappa\mu$). Dans le domaine des ondes radio de haute-fréquence, cet effet est appelé "effet de peau" (skin effect): les courants se propagent uniquement à la surface des matériaux. Dans le cas de la lumière (fréquence encore plus élevée), on peut considérer que le champ s'annule à la surface du conducteur. L'onde est alors réfléchie en changeant de signe: c'est la réflexion métallique.

Remarquons que ces phénomènes optiques linéaires ont des intérêts technologiques non négligeables: le principe des fibres optiques, par exemple, est basé sur la différence d'indices de réfraction entre le milieu extérieur et le matériau constituant la fibre (du verre par exemple).

B. Terme non linéaire du deuxième ordre

a) Processus de génération de deuxième harmonique

Lorsque Franken et ses collaborateurs projetèrent à travers un cristal de quartz un faisceau optique intense de longueur d'onde de 6943 Å, ils observèrent, à la sortie du cristal, un rayonnement de longueur d'onde deux fois plus courte (3472 Å) que celle du faisceau incident [1.5]. Ils étaient les premiers à observer le phénomène actuellement bien connu de génération de deuxième harmonique (Second Harmonic Generation, SHG). Son principe est le doublement de la fréquence d'un rayonnement optique par un matériau. Schématiquement, il peut être représenté par la relation:

$$(1.19) \quad \omega + \omega \rightarrow 2\omega$$

où ω représente la fréquence du rayonnement incident. Ce phénomène (et d'autres que nous décrirons par la suite), qui n'obéit pas au principe de superposition des ondes de l'optique linéaire puisqu'il y a production d'ondes de fréquence différente de celle de l'onde initiale, peut être expliqué de façon simple en détaillant la polarisation non linéaire $\mathbf{P}^{(2)} (= \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E}\mathbf{E})$.

Considérons une onde sinusoïdale monochromatique de fréquence ω . La polarisation non linéaire $\mathbf{P}^{(2)}$ induite par cette onde dans le matériau s'écrit:

$$\begin{aligned} (1.20) \quad \mathbf{P}^{(2)} &= \chi^{(2)} (F_0 \sin \omega t)^2 \\ &= \chi^{(2)} (F_0)^2 \sin^2 \omega t \\ &= \chi^{(2)} (F_0)^2 \frac{1}{2} (1 - \cos 2\omega t) \end{aligned}$$

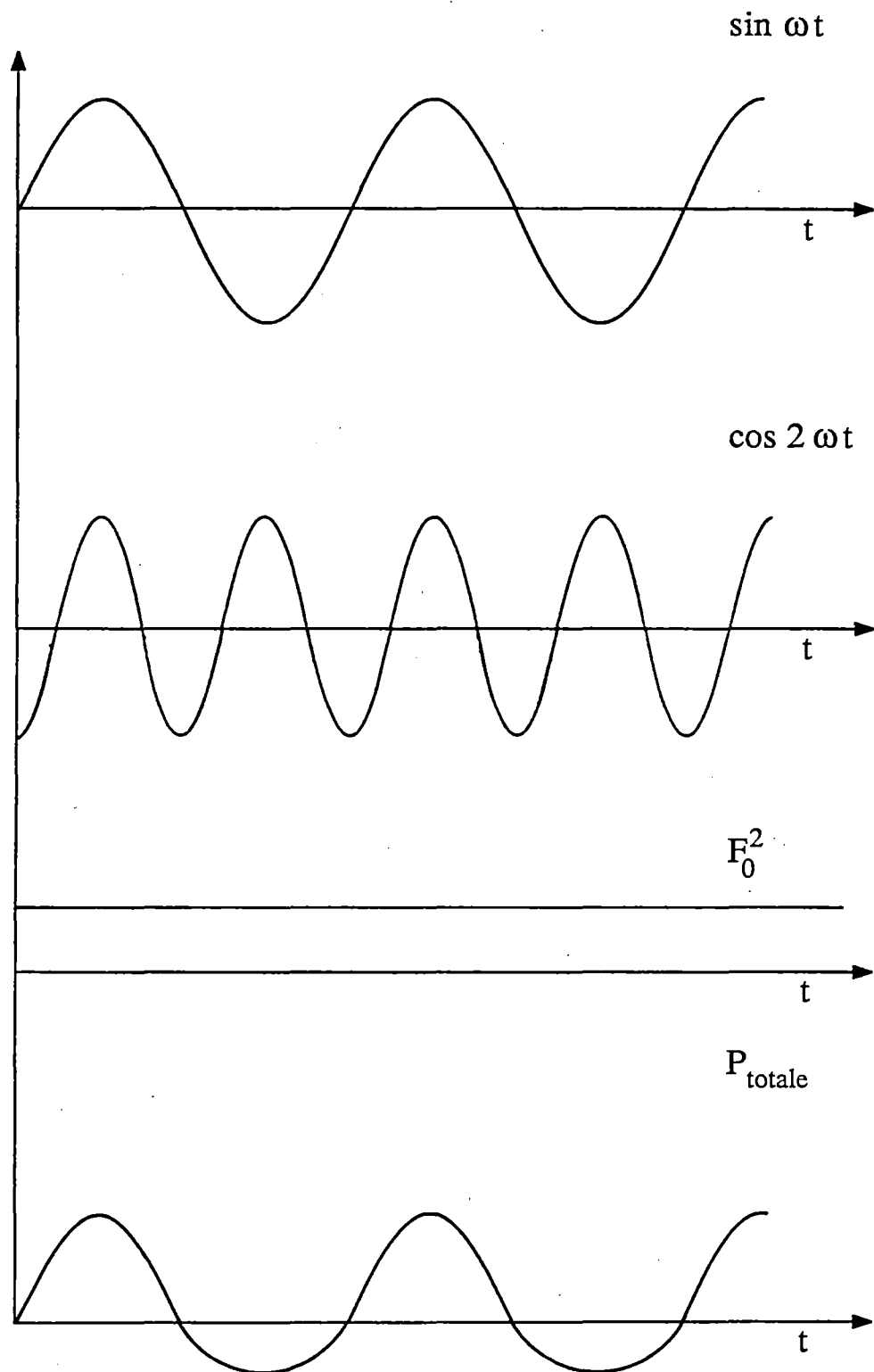


Figure 1.3 Décomposition de Fourier de la polarisation (totale) asymétrique en la composante fondamentale de fréquence ω , celle de fréquence double 2ω (la deuxième harmonique) et la composante constante (F_0^2).

La polarisation totale (limitée au deuxième ordre) s'écrit

$$(1.21) \quad \mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} = \frac{1}{2} \chi^{(2)} F_0^2 + \chi^{(1)} F_0 \sin \omega t - \frac{1}{2} \chi^{(2)} F_0^2 \cos 2\omega t$$

Cette polarisation se décompose en trois termes bien distincts: le premier correspond à un champ électrique statique. Ce phénomène est appelé redressement optique. La deuxième produit une onde de même fréquence ω que l'onde incidente et la troisième correspond à la génération de deuxième harmonique (de fréquence 2ω) observée pour la première fois par Franken. Ces trois composantes sont représentées à la figure 1.3, de même que leur somme (c'est-à-dire la polarisation totale).

La génération de deuxième harmonique n'est observée que dans les milieux ne possédant pas de centre d'inversion (on parle encore de milieux non centrosymétriques). En effet, la présence d'un centre d'inversion signifie que si un champ statique F produit une polarisation P , un champ de même intensité mais de signe opposé $-F$ induit une polarisation également de même grandeur et de signe opposé $-P$. Ecrivons tout d'abord la polarisation totale (jusqu'au deuxième ordre) pour le champ positif F :

$$(1.22) \quad P(F) = \chi^{(1)} F + \chi^{(2)} F^2$$

La polarisation induite par le champ négatif $-F$ s'écrit quant à elle

$$(1.23) \quad P(-F) = -\chi^{(1)} F + \chi^{(2)} F^2 = -P(F) = -\chi^{(1)} F - \chi^{(2)} F^2$$

D'où il vient que

$$(1.24) \quad \chi^{(2)} F^2 = -\chi^{(2)} F^2 \quad \text{ou} \quad \chi^{(2)} = 0$$

Il en est de même pour tous les tenseurs de susceptibilité ou d'hyperpolarisabilité d'ordre pair. Dès lors, un matériau possède une susceptibilité d'ordre 2 non nulle si, d'une part, ses constituants (les molécules) présentent une hyperpolarisabilité β non nulle (et donc ne sont pas centrosymétriques) et

si, d'autre part, leur orientation relative dans la phase condensée (cristal, film, ...) maintient cette propriété au niveau macroscopique ($\chi^{(2)} \neq 0$), en donnant lieu à une structure également sans centre d'inversion. Cette condition réduit considérablement le nombre de composés susceptibles de présenter le phénomène de génération de deuxième harmonique (seulement 20 % des cristaux moléculaires connus ne sont pas centrosymétriques).

Un point important à considérer est le rendement qui peut être obtenu lors de ce processus (et de tous les phénomènes d'optique non linéaire en général). Le premier facteur qui influence la conversion en deuxième harmonique est l'intensité du rayonnement incident. Avant l'apparition des lasers, les phénomènes d'optique non linéaire étaient regardés comme des curiosités théoriques, sans espoirs d'application. En effet, l'intensité du champ d'une onde lumineuse provenant du soleil est d'environ 100 Vm^{-1} et celle produite par des sources de lumière thermiques ne dépasse pas 10^5 Vm^{-1} . Par contre, l'intensité des champs électriques régnant à l'intérieur des cristaux est de l'ordre de 10^{11} Vm^{-1} . Il est évident que l'intensité lumineuse produite par ces sources classiques est loin d'être suffisante pour faire varier les propriétés optiques du milieu irradié. Actuellement, on obtient aisément des intensités laser de l'ordre de 10^{10} Vm^{-1} . Le champ d'onde lumineuse est donc comparable aux champs internes de la matière et les effets non linéaires deviennent observables. L'inspection de l'équation (1.21) montre que l'intensité de l'onde de fréquence double est directement proportionnelle à l'intensité incidente (F_0).

Le deuxième facteur à prendre en considération est ce qui est appelé l'accord de phase. Dans l'expérience initiale réalisée par Franken, l'efficacité de la conversion était de l'ordre de $10^{-5} \%$. Ce très faible rendement a pour origine les interférences destructives qui se produisent entre la lumière fondamentale et celle de fréquence double. Il faut savoir que toutes les caractéristiques optiques de la matière (indice de réfraction, permittivité relative, vitesse de propagation, susceptibilité, ...) varient en fonction de la fréquence du rayonnement électromagnétique (nous reviendrons par la suite sur la variation - encore appelée dispersion - en fréquence des (hyper)polarisabilités). Par exemple, l'indice de réfraction du dihydrogénophosphate de potassium (KDP) est de 1.5019 pour une longueur d'onde λ de 8000 Å et passe à 1.4802 pour la fréquence double ($\lambda = 4000 \text{ Å}$). Par conséquent, dans le problème de génération d'harmoniques par exemple, la vitesse de propagation du rayonnement fondamental ($v_1 = c/n(\omega)$) est différente de celle du

rayonnement de fréquence double ($v_2 = c/n(2\omega)$). Dès lors, il y a un déphasage périodique entre les deux ondes entraînant des interférences destructives et le très faible rendement observé. On définit la longueur de cohérence (l_c) comme étant la longueur séparant deux déphasages complets. Dans l'exemple cité plus haut du KDP, l_c vaut environ 10^{-5} m. Toutefois, le phénomène de biréfringence propre aux cristaux anisotropes permet de réaliser l'accord de phase (ou l'égalisation des vitesses) entre les deux ondes. La biréfringence est le fait qu'il existe deux indices de réfraction (ordinaire, n_o et extraordinaire, n_e) dans les cristaux uniaxiaux (c'est-à-dire ne possédant qu'un axe optique). Or il se fait que, si les deux indices varient avec la fréquence de l'onde lumineuse, seul l'indice extraordinaire varie avec la direction de propagation de l'onde (plus précisément avec l'angle que forment la direction de propagation et l'axe optique du cristal). Il peut donc, dans certains cas, y avoir égalité entre l'indice ordinaire pour le rayonnement laser et l'indice extraordinaire pour l'harmonique ($n_o(\omega) = n_e(2\omega)$), ce qui définit une direction d'accord de phase. Dans ce cas, la longueur de cohérence augmente de plusieurs ordres de grandeur pour atteindre quelques centimètres. Et donc, dans des cristaux de cette dimension, toutes les interférences sont constructives et le rendement de conversion monte au-delà de 50 % et approche même 100 % si le matériau non linéaire est placé dans la cavité laser [1.6].

Le troisième facteur important influençant le rendement de tout phénomène d'optique non linéaire est la valeur des susceptibilités ou des hyperpolarisabilités. C'est à lui qu'est consacré notre travail. Nous y reviendrons dès le paragraphe suivant, lors de la discussion sur les différents matériaux étudiés dans ce domaine.

L'application principale de la génération de deuxième harmonique est évidemment la fabrication de doubleurs de fréquence efficaces. Ils permettent d'étendre le domaine des longueurs d'onde des lasers vers le bleu et l'ultraviolet, régions pauvres en radiations laser naturelles. Les avantages de disposer de rayonnement laser dans le visible, l'ultraviolet ou même dans le domaine des rayons X (par générations de deuxième harmonique successives) sont multiples, notamment pour l'holographie et l'étude des macromolécules [1.6]. D'autre part, les photorécepteurs xérogaphiques sont habituellement plus sensibles dans la partie bleue du spectre [1.7]. Des sources donnant dans le bleu sont aussi très utiles pour les communications sous-marines par satellites [1.7].

Une autre application importante faisant intervenir ce procédé est la fusion nucléaire induite par laser dont l'efficacité semble supérieure pour des fréquences optiques plus élevées [1.3].

b) Autres procédés du deuxième ordre

La génération de deuxième harmonique n'est qu'un des multiples effets optiques non linéaires du deuxième ordre observés jusqu'à présent. Nous les présentons brièvement, ainsi que leurs applications potentielles.

i) Effet Pockels

On n'a pas attendu l'invention des lasers pour étudier l'influence d'un champ électrique statique sur les propriétés optiques de la matière: c'est le domaine de l'électro-optique. En réalité, l'effet Pockels est un des phénomènes de l'électro-optique qui peut également être interprété comme un phénomène d'optique non linéaire. Imaginons une onde monochromatique ($F_{01} \sin \omega t$) envoyée sur un milieu non centrosymétrique en présence d'un champ électrique statique (qui peut être assimilé à une onde de fréquence nulle d'amplitude F_{02}). La polarisation totale induite dans le matériau s'écrit

$$(1.25) \quad \mathbf{P} = \chi^{(1)} (F_{01} \sin \omega t + F_{02}) + \chi^{(2)} (F_{01} \sin \omega t + F_{02})^2$$

D'où la polarisation de fréquence ω , $\mathbf{P}^\omega$, devient

$$(1.26) \quad \mathbf{P}^\omega = [\chi^{(1)} + 2 F_{02} \chi^{(2)}] F_{01} \sin \omega t$$

Tout se passe comme si la susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$ était modifiée d'un montant linéairement proportionnel à la susceptibilité du deuxième ordre $\chi^{(2)}$ et à l'intensité du champ statique appliqué F_{02} . Par conséquent, suivant la relation (1.15), l'indice de réfraction pour la fréquence ω est également modifié suivant l'intensité du champ statique. Les principales applications de cet effet sont, dans le domaine des systèmes de communication optique, la modulation d'amplitude et de

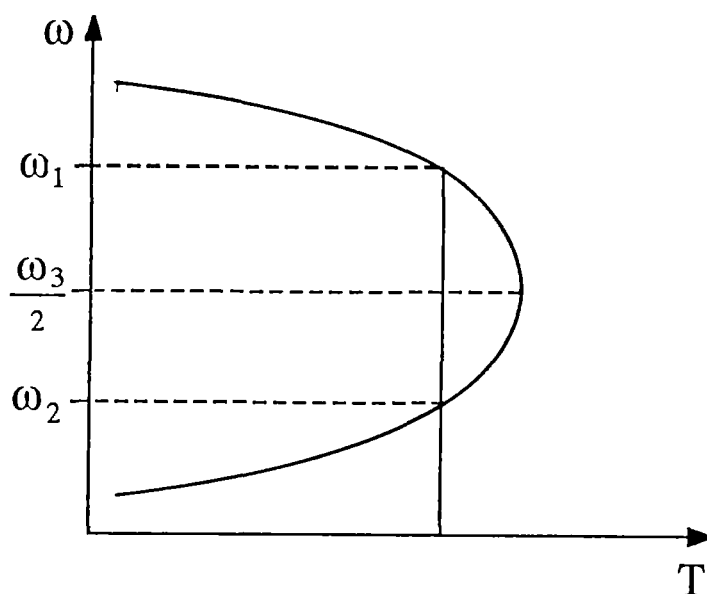
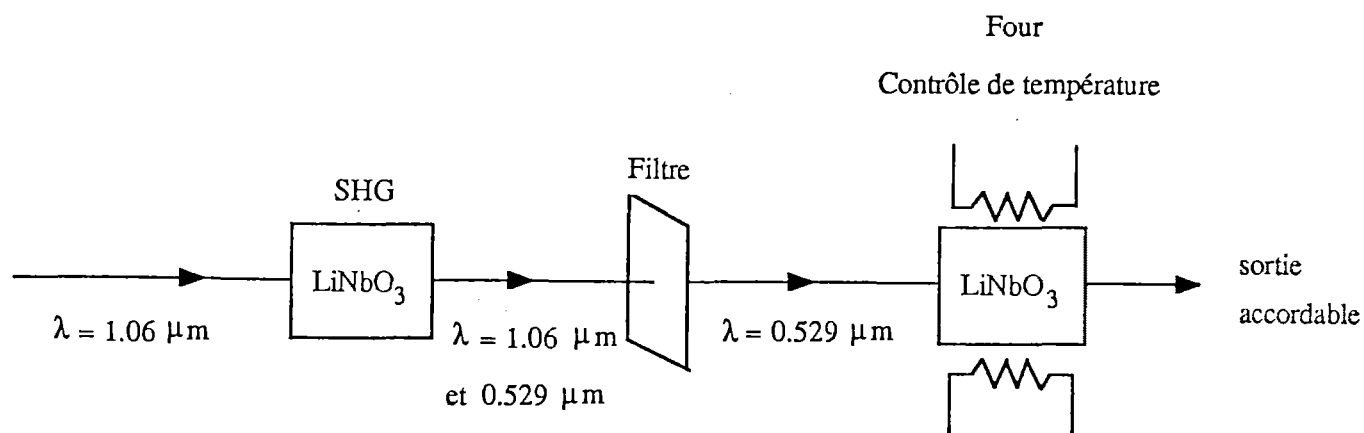


Figure 1.4: Montage utilisé lors de la première mesure de l'effet paramétrique dans le niobate de lithium LiNbO_3 [1.8] et exemple de courbe obtenue.

phase de faisceaux lasers [I.2] et, en optique intégrée, la fabrication de portes et interrupteurs optiques [I.3].

ii) Amplification paramétrique

La génération de deuxième harmonique est un cas particulier du phénomène de transposition de fréquence pour lequel l'équivalent de la relation (1.19) s'écrit

$$(1.27) \quad \omega_1 \pm \omega_2 \rightarrow \omega_3$$

Ce phénomène a comme principale application les mélangeurs optiques. Mais l'effet inverse est encore plus intéressant. Il est symbolisé par la relation

$$(1.28) \quad \omega_3 \rightarrow \omega_1 + \omega_2$$

Il consiste en la production, à partir d'un faisceau laser de fréquence fixée ω_3 , de deux nouvelles ondes de fréquences plus faibles ω_1 et ω_2 . Les fréquences ω_1 et ω_2 sont déterminées par les conditions d'accord de phases, elles-mêmes fixées par l'orientation du cristal ou la température. Cette technique, appelée amplification paramétrique, permet de disposer d'une source cohérente accordable dans une large gamme de longueurs d'onde. La figure 1.4 montre le schéma du montage de la première réalisation de cette expérience réalisée par Giordmaine et Miller en 1965 [I.8]. On constate qu'ils utilisèrent deux applications d'optique non linéaire (génération de deuxième harmonique et amplification paramétrique). A la même figure est représentée une courbe typique de sortie d'un oscillateur paramétrique. Dans le cas du niobate de lithium (un des composés inorganiques les plus utilisés en optique non linéaire) irradié par un laser à néodyme ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$), l'amplification paramétrique permet de couvrir le domaine de 1.4 à 4 μm [I.6]. Habituellement, l'amplification paramétrique est réalisée dans une cavité résonante ou interféromètre de Fabry-Pérot, ce qui permet d'obtenir des rendements de conversion de l'ordre de 50 % [I.3].

Les applications possibles de cet effet sont nombreuses en photochimie (par exemple en séparation isotopique), en spectroscopie à haute résolution [I.3] ou pour la détection et l'identification

de polluants atmosphériques en temps réels [1.6]. Les spectres d'absorption de la plupart des polluants gazeux (CO , CO_2 , SO_2) présentent des raies caractéristiques dans l'infrarouge moyen. Il est donc possible de les identifier en sondant l'atmosphère à l'aide d'oscillateurs paramétriques délivrant des impulsions puissantes, monochromatiques et accordables. On peut ainsi obtenir en quelques minutes une carte complète des polluants atmosphériques dans un rayon de plusieurs kilomètres. Il existe aussi des applications possibles dans le domaine des communications optiques, comme moyen d'amplification par exemple.

C. Terme non linéaire du troisième ordre

Les effets d'optique non linéaire du troisième ordre (ou effets cubiques) sont ceux décrits par le terme $P^{(3)} = \chi^{(3)} FFF$. Rappelons que, au contraire de la susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$, tous les composés possèdent un $\chi^{(3)}$. Parmi les effets cubiques, on trouve les correspondants des processus du deuxième ordre: la génération de troisième harmonique ($\omega + \omega + \omega \rightarrow 3\omega$), l'effet Kerr ou effet électro-optique quadratique, $\omega + 0 - 0 \rightarrow \omega$ et les phénomènes de mélanges à quatre ondes ($\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 \rightarrow \omega_4$).

a) Génération de troisième harmonique

Si on développe la polarisation $P^{(3)}$ induite par une onde sinusoïdale $F_0 \sin \omega t$, on obtient:

$$\begin{aligned}
 (1.29) \quad P^{(3)} &= \chi^{(3)} (F_0 \sin \omega t)^3 \\
 &= \chi^{(3)} (F_0)^3 (\sin \omega t)^2 \sin \omega t \\
 &= \frac{1}{2} \chi^{(3)} (F_0)^3 (1 - \cos 2\omega t) \sin \omega t \\
 &= \frac{1}{2} \chi^{(3)} (F_0)^3 \sin \omega t - \frac{1}{2} \chi^{(3)} (F_0)^3 \cos 2\omega t \sin \omega t
 \end{aligned}$$

En utilisant la formule trigonométrique de Simpson:

$$(1.30) \quad \sin p - \sin q = 2 \sin \frac{p-q}{2} \cos \frac{p+q}{2}$$

on déduit que

$$(1.31) \quad \sin \omega t \cos 2\omega t = \frac{1}{2} (\sin 3\omega t - \sin \omega t)$$

D'où

$$(1.32) \quad P^{(3)} = \frac{1}{2} \chi^{(3)} (F_0)^3 \sin \omega t + \frac{1}{4} \chi^{(3)} (F_0)^3 \sin \omega t - \frac{1}{4} \chi^{(3)} (F_0)^3 \sin 3\omega t \\ = \frac{3}{4} \chi^{(3)} (F_0)^3 \sin \omega t - \frac{1}{4} \chi^{(3)} (F_0)^3 \sin 3\omega t$$

Outre un terme de fréquence ω , il apparaît dans $P^{(3)}$ un terme oscillant à la fréquence triple de la fondamentale. Il y a donc génération de troisième harmonique. Cette technique est, elle aussi, utilisée pour produire des sources cohérentes dans des domaines de fréquence où il n'existe pas de lasers intrinsèques¹. Elle est utilisée régulièrement comme méthode de détermination de susceptibilité $\chi^{(3)}$ ou hyperpolarisabilité γ [I.1,I.10,I.11].

b) Effet Kerr

Nous nous souvenons que l'effet Pockels est une modification proportionnelle à la première puissance du champ électrique statique, de la susceptibilité linéaire apparente d'un matériau. C'est pourquoi on l'appelle aussi effet électro-optique linéaire. Déduisons à présent le résultat de l'action d'une onde monochromatique ($F_{01} \sin \omega t$) et d'un champ statique (F_{02}) dans $P^{(3)}$:

$$(1.33) \quad P^{(3)} = \chi^{(3)} (F_{01} \sin \omega t + F_{02})^3 \\ = \chi^{(3)} [(F_{01})^3 \sin^3 \omega t + (F_{02})^3 + 3 (F_{01})^2 F_{02} \sin^2 \omega t + 3 F_{01} (F_{02})^2 \sin \omega t]$$

Ne retenons que le dernier terme:

$$(1.34) \quad P^{(3)}(\omega) = 3 F_{01} (F_{02})^2 \sin \omega t$$

Dans ce cas, la susceptibilité linéaire apparente devient

¹ Nous n'étudions pas les processus d'ordre supérieur à trois dans ce travail. Notons toutefois que ce n'est pas parce qu'ils n'existent pas. Au contraire, la génération de septième harmonique, par exemple, a été observée en 1983 et a permis de produire le laser ayant la plus petite longueur d'onde obtenue jusqu'à présent ($\lambda = 35.5 \text{ nm}$) [I.9].

$$(1.35) \quad \chi^{(1)'} = \chi^{(1)} + 3 \chi^{(3)} (F_{02})^2$$

On remarque que $\chi^{(1)}$ (et donc l'indice de réfraction n) est modifiée d'une quantité dépendant du carré de l'intensité du champ statique, F_{02} , et de la susceptibilité du troisième ordre. C'est l'effet électro-optique quadratique. Ses applications possibles sont nombreuses et importantes, notamment pour la fabrication de portes optiques ultra-rapides. Les temps de réponse de n au champ statique sont souvent inférieurs à la picoseconde (10^{-12} s), alors que les temps de commutation d'une porte logique utilisant les semiconducteurs inorganiques varient d'une à mille nanosecondes [1.3]. On conçoit aisément l'avantage à retirer de dispositifs optiques utilisant l'effet Kerr.

c) Effet Kerr optique

Il est aisé de montrer que l'indice de réfraction varie également en fonction de l'intensité du faisceau de fréquence ω au travers de la susceptibilité $\chi^{(3)}$. Cette dépendance est généralement écrite de la façon suivante:

$$(1.36) \quad n(\omega) = n_0(\omega) + n_2 I(\omega)$$

où n_0 est l'indice de réfraction pour de faibles intensités $I(\omega)$ ($I \propto F^2$) et n_2 , l'indice de réfraction non linéaire. La valeur de n_2 est déterminée en remplaçant χ_e par son développement non linéaire (relation (1.7)) dans l'expression de la permittivité relative ϵ_r :

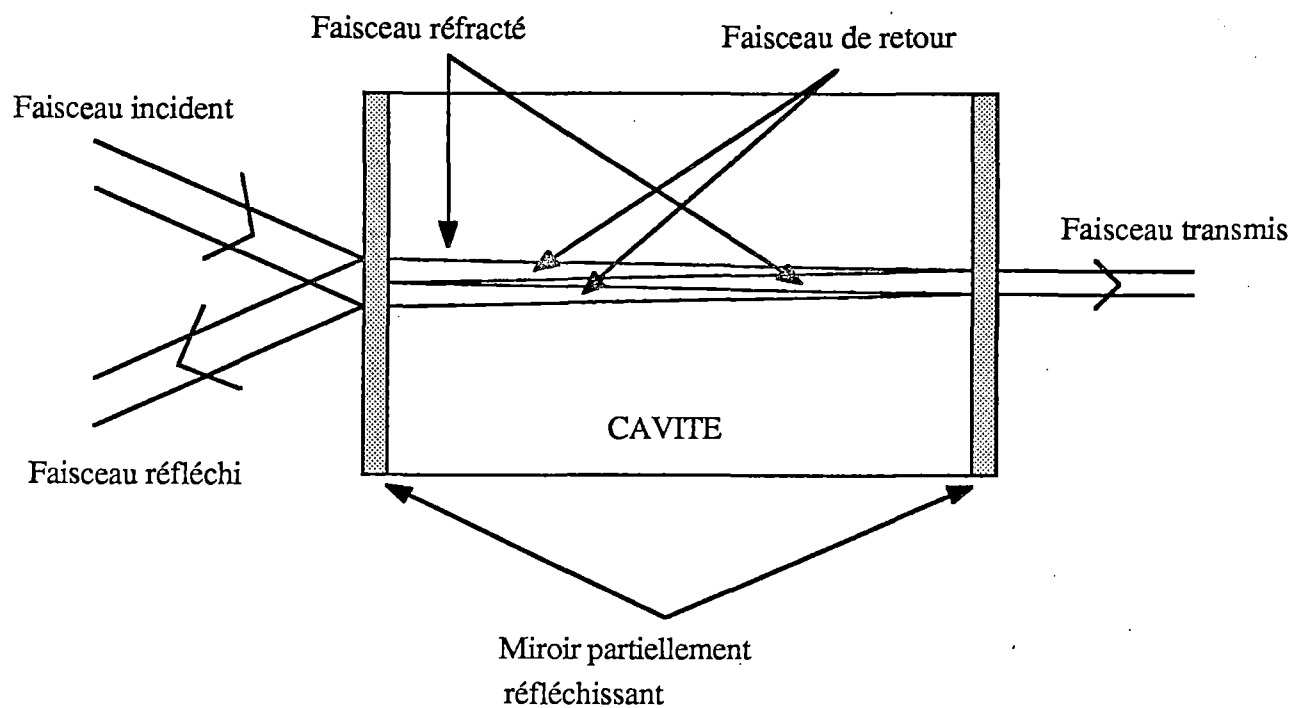


Figure 1.5: Interféromètre de Fabry-Pérot.

$$\begin{aligned}
 (1.37) \quad n = (\epsilon_r)^{\frac{1}{2}} &= (1 + \chi_e)^{\frac{1}{2}} = (1 + \frac{\chi^{(1)} + \chi^{(3)} F^2}{\epsilon_0})^{\frac{1}{2}} \\
 &= (1 + \frac{\chi^{(1)}}{\epsilon_0})^{\frac{1}{2}} (1 + \frac{\chi^{(3)} F^2}{\epsilon_0 (1 + \frac{\chi^{(1)}}{\epsilon_0})})^{\frac{1}{2}} \\
 &= n_0 (1 + \frac{\chi^{(3)} F^2}{2 \epsilon_0 n_0^2}) = n_0 + \frac{\chi^{(3)}}{2 \epsilon_0 n_0} F^2
 \end{aligned}$$

Le fait que l'indice de réfraction du milieu non linéaire varie en fonction de l'intensité incidente (I_0) est à la base du transistor optique qui pourrait révolutionner d'ici quelques années le monde de l'ordinateur électronique [I.9,I.12-I.15]. Considérons une cavité avec de part et d'autre un miroir partiellement réfléchissant: on appelle cette cavité interféromètre de Fabry-Pérot (voir figure 1.5). Chacun des miroirs réfléchit une partie de la lumière incidente et transmet l'autre partie. Pour une longueur d'onde incidente fixée (λ_0), suivant la longueur de la cavité (L), il y a interférences constructives ou destructives à l'intérieur de la cavité entre le faisceau réfléchi par le second miroir (faisceau de retour) et le faisceau transmis par le premier (faisceau réfracté) (voir figure 1.5). L'intensité transmise par le deuxième miroir (I_t) varie donc fortement avec la longueur de la cavité: si les interférences sont complètement destructives, l'intensité transmise est quasi nulle, si elles sont constructives, I_t peut valoir jusque 100 % de l'intensité du faisceau incident. En réalité, il y a résonance si

$$(1.38) \quad L = N/2 \lambda_0; \quad N = 1, 2, \dots$$

L'étape suivante est d'insérer un matériau optiquement non linéaire dans la cavité. Le critère à observer ne concerne plus la longueur de la cavité mais bien la longueur optique (l) définie comme le produit de L par l'indice de réfraction n :

$$(1.39) \quad l = L n$$

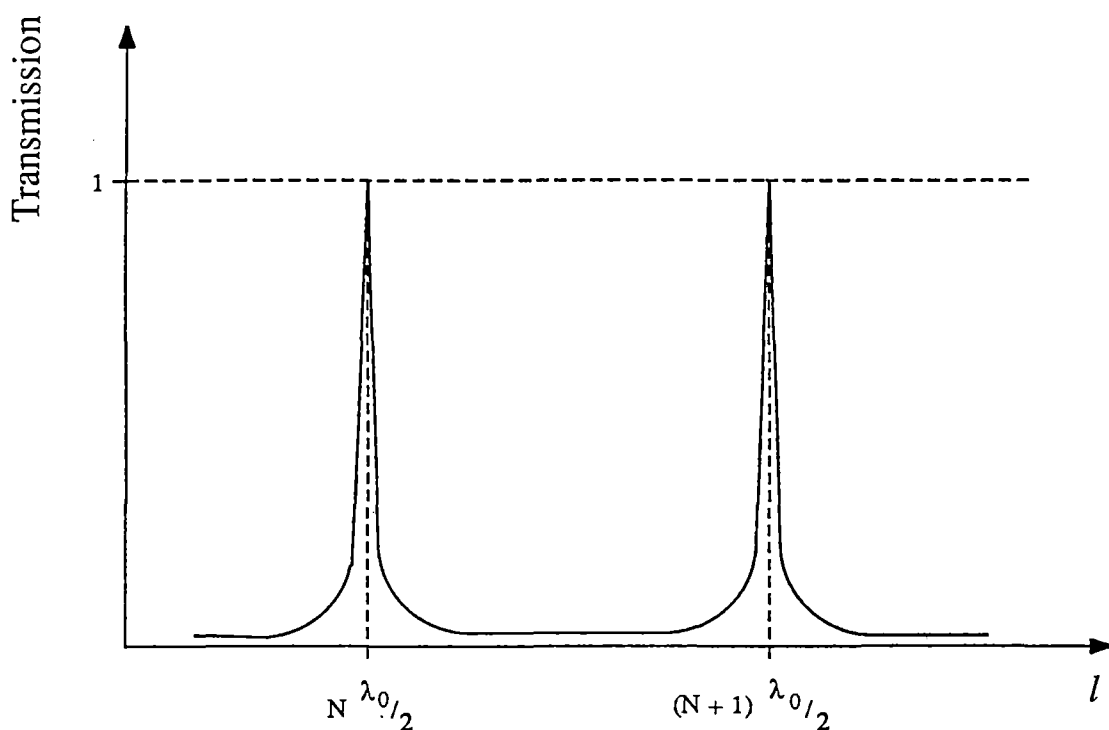


Figure 1.6: Evolution de la transmission d'un interféromètre de Fabry-Pérot en fonction de la longueur optique l du matériau.

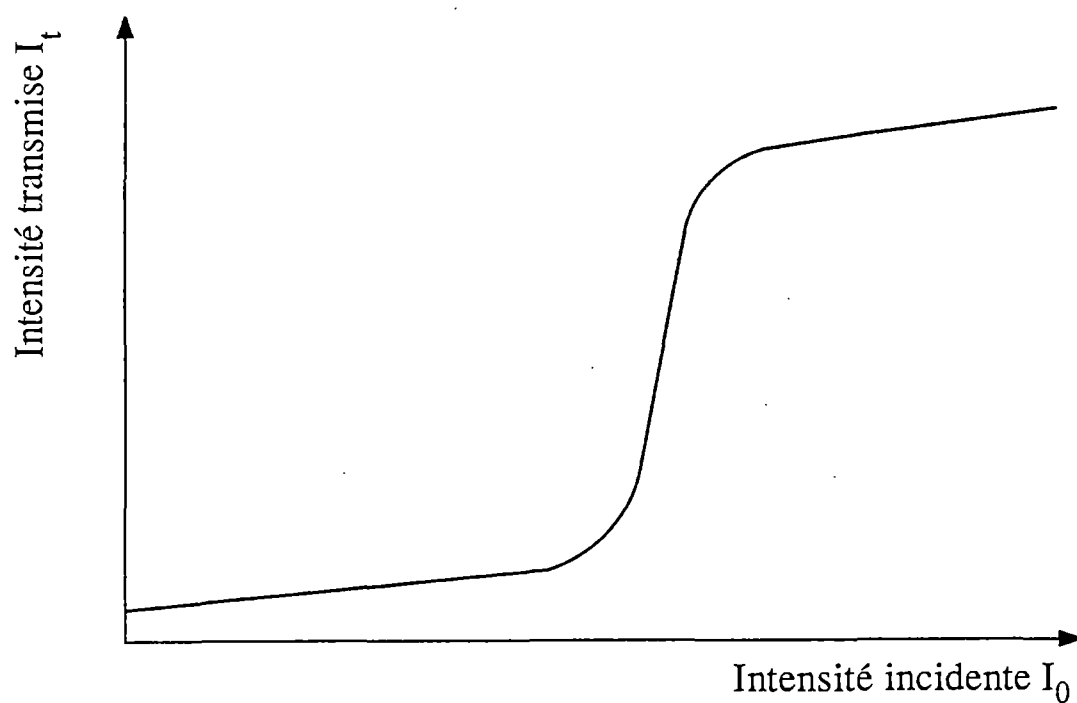


Figure 1.7: Variation de l'intensité transmise I_t par un interféromètre de Fabry-Pérot en fonction de l'intensité incidente I_0 .

Ceci s'explique par le fait que la longueur d'onde dépend de l'indice de réfraction du milieu traversé:

$$(1.40) \quad \lambda(n) = \frac{c}{\omega n} = \frac{\lambda_0}{n}$$

La condition de résonance dans la cavité devient (voir figure 1.6)

$$(1.41) \quad l = N/2 \lambda_0$$

ou

$$(1.42) \quad L = N/2 \lambda$$

Imaginons à présent qu'au moment où on illumine la cavité, l'indice de réfraction soit tel que l'on se trouve juste à gauche d'un des pics de résonance de la figure 1.6. L'intensité à l'intérieur de la cavité (I_c) est faible, de même que celle transmise en dehors (I_t). Si on augmente quelque peu I_0 et si le matériau est fortement non linéaire, I_c va être suffisante pour modifier l'indice de réfraction (et donc la longueur optique), de telle sorte que la condition de résonance (éq. 1.42) va être subitement satisfaite, I_c va augmenter très rapidement, de même que I_t . Cela donne lieu à une courbe de I_t en fonction de I_0 (figure 1.7) très semblable à la courbe caractéristique de transfert d'un transistor électronique: les valeurs de I_0 pour lesquelles I_t est faible représentent l'état binaire 0, celles pour lesquelles I_t est grand, l'état binaire 1. Ce phénomène de bistabilité optique (possession de deux états stables) est utilisé pour la construction d'ordinateurs purement optiques. Les avantages d'un tel ordinateur sont multiples:

-) tout comme pour l'effet Kerr, les temps de commutations (de passage de l'état 0 à l'état 1 et inversement) sont considérablement plus faibles (d'environ un facteur 100) pour un transistor optique que pour un transistor électronique.

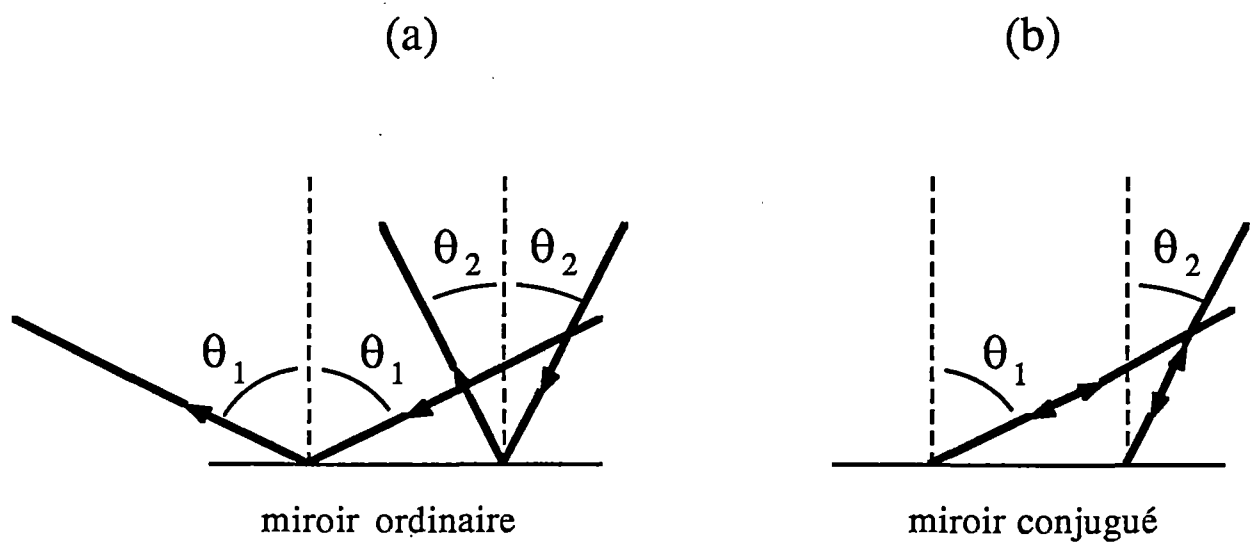


Figure 1.8: Processus de réflexion sur un miroir: (a) situation ordinaire; (b) conjugaison de phase.

-) le transfert de l'information sous forme de rayons lumineux est plus rapide que le déplacement du courant électrique dans un conducteur. De plus, il n'est accompagné d'aucune perte d'énergie sous forme de chaleur.
-) en utilisant des dispositifs optiques, on n'est plus limité à une seule bistabilité comme c'est le cas actuellement pour les dispositifs électroniques. On peut en effet imaginer utiliser plusieurs résonances successives ($N=1,2,\dots$). Cela entraînerait la mise au point d'une nouvelle forme logique informatique (qui ne serait plus basée sur l'algèbre booléenne).
-) les dispositifs optiques ont la capacité de traiter plusieurs informations parallèlement sans qu'il y ait interférence entre elles. L'exploitation de cet avantage modifierait le traitement des données en vigueur actuellement dans les calculateurs électroniques.

d) Conjugaison de phase

Le quatrième phénomène optique non linéaire du troisième ordre que nous présentons est appelé conjugaison de phase [I.16-I.18]. Considérons un miroir ordinaire que vient frapper une onde divergente suivant un angle θ avec la normale à la surface. L'onde se réfléchit sur le miroir de telle sorte qu'elle le quitte avec un angle $-\theta$ et continue bien évidemment à diverger (figure 1.8a). Au contraire, la même onde frappant un miroir "conjugué" est transformée en une onde convergente qui prend exactement le chemin de l'onde incidente (figure 1.8b). En fait, si l'onde incidente est de la forme $F_0 \exp i(kr - \omega t + \phi)$, l'onde conjuguée en phase s'écrit $F_0 \exp -i(kr + \omega t - \phi)$. Elle possède la même dépendance temporelle que l'onde incidente mais sa dépendance spatiale est le complexe conjugué de celle de l'onde initiale. De façon équivalente, l'onde conjuguée en phase peut être considérée comme étant de partie spatiale inchangée et de signe du temps t inversé. Ainsi, la conjugaison de phase est un processus d'inversion du temps.

En réalité, ce phénomène est un cas particulier de l'effet général de mélange à quatre ondes; il peut être symbolisé par la relation:

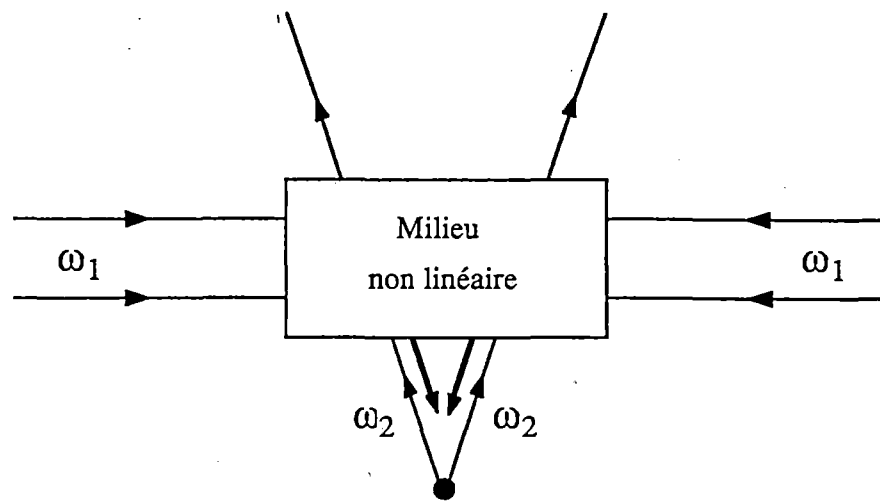


Figure 1.9: Schéma représentant le phénomène de mélange à quatre ondes utilisé pour réaliser la conjugaison de phase.

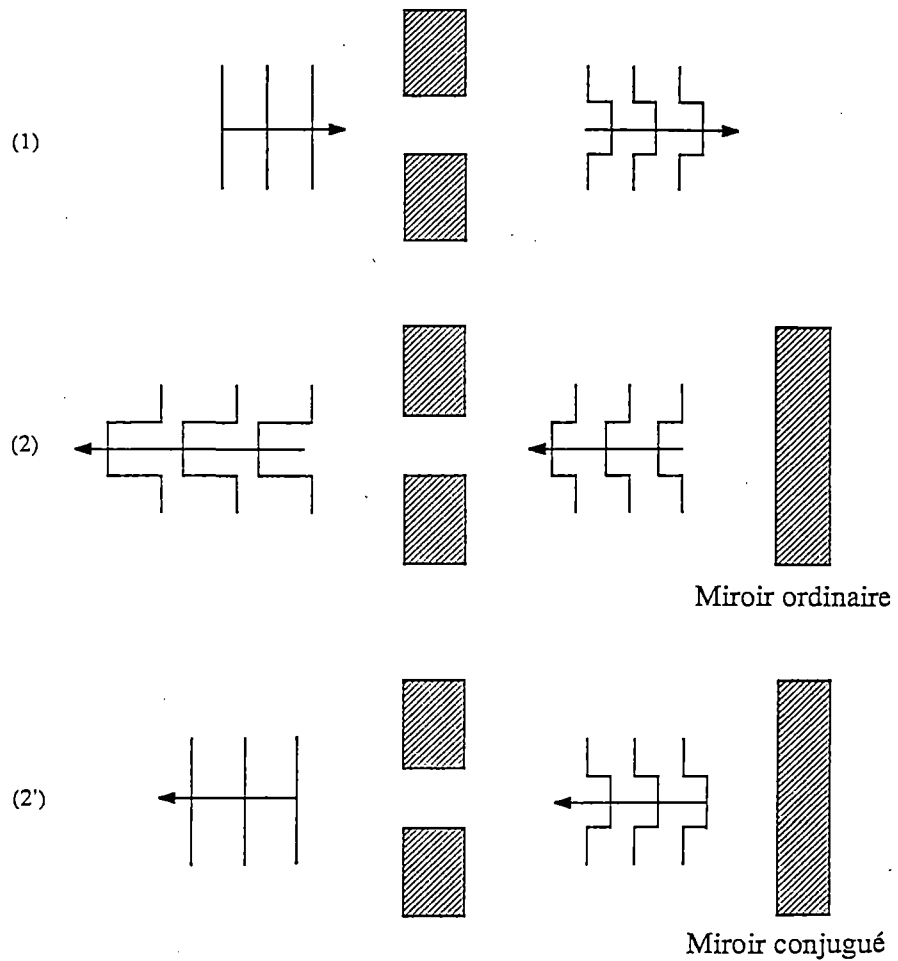


Figure 1.10: Illustration de la correction de distorsion d'une onde par conjugaison de phase: 1) création de la distorsion; 2) réflexion sur un miroir ordinaire et doublement de la distorsion; 2') réflexion conjuguée en phase et correction de la distorsion.

$$(1.43) \quad \omega_1 + \omega_2 - \omega_1 \rightarrow \omega_2$$

Ce processus, schématisé à la figure 1.9, est expliqué par le fait que l'interférence des faisceaux de fréquence ω_1 et ω_2 produit des franges d'interférence d'intensités différentes, créant une "grille" d'indices de réfraction (par action dans le milieu non linéaire). Le passage de l'onde $-\omega_2$ sur cette grille restitue l'onde ω_1 conjuguée en phase.

Il serait illusoire de vouloir citer toutes les applications possibles de cet effet. Elles proviennent essentiellement du fait qu'une onde ayant subi une altération quelconque, après réflexion conjuguée en phase, subit une nouvelle altération qui annule la première (alors que l'utilisation d'un miroir ordinaire donne lieu à un doublement de la distorsion de l'onde (voir figure 1.10)). Ceci est très intéressant pour l'élimination de distorsions de toute nature, notamment lors de communications par fibres optiques, en photolithographie et en fusion nucléaire lors de l'amplification des rayonnements, ou encore lors de la transmission de radiations de haute puissance (provenant de la transformation d'énergie solaire) d'une station spatiale vers la terre [I.3,I.16-I.19].

Le deuxième type important d'applications de la conjugaison de phase est l'holographie [I.17]. Ce phénomène permet d'éviter l'étape de développement de l'hologramme. C'est la raison pour laquelle on associe généralement conjugaison de phase et holographie dynamique ou holographie en temps réel.

e) Génération de deuxième harmonique induite par un champ électrique statique

Le dernier effet que nous présentons, s'il ne trouve pas d'application technologique importante, est par contre largement utilisé pour la détermination des hyperpolarisabilités γ de molécules organiques en phase gazeuse ou liquide. Son principe [I.20] est de mesurer l'intensité à la

fréquence 2ω lorsque l'échantillon est illuminé à la fréquence ω en présence d'un champ électrique statique (F_{02}):

$$(1.44) \quad \omega + \omega + 0 \rightarrow 2\omega$$

Pour une molécule non polaire (ou centrosymétrique), la polarisation oscillant à la fréquence 2ω est proportionnelle à la susceptibilité $\chi^{(3)}$ (ou encore à γ):

$$(1.45) \quad P_{2\omega} = \frac{3}{2} \chi^{(3)} F_{02} (F_{01})^2 \cos 2\omega t$$

Il faut prêter une certaine attention au cas des molécules polaires qui possèdent une hyperpolarisabilité β non nulle. Dans la situation où on enlève le champ statique, il n'y a pas production de deuxième harmonique (d'origine β) puisque la structure du liquide donne lieu à l'annulation du $\chi^{(2)}$ macroscopique. Lorsque le champ statique est appliqué, il tend à orienter les molécules de façon à aligner leur moment dipolaire dans le même sens. Cette orientation induit une polarisation macroscopique non nulle. En conséquence, l'hyperpolarisabilité² observée (γ_{obs}) est composée de deux termes:

$$(1.46) \quad \gamma_{\text{obs}} = \gamma_{\text{el}} + \gamma_{\text{or}}$$

où γ_{el} est l'hyperpolarisabilité intrinsèque de la molécule et γ_{or} est donné par

² Il a été montré [1.20b] que les hyperpolarisabilités b et g (que nous appellerons valeurs moyennes) mesurées par cette technique sont reliées aux composantes des tenseurs β_{ijk} et γ_{ijkl} par les relations suivantes (x , y et z représentent les axes moléculaires, x étant aligné sur le moment dipolaire):

$$\beta = \beta_{xxx} + \beta_{yyy} + \beta_{zzz}$$

$$\gamma = 1/5 (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz})$$

La valeur moyenne de la polarisabilité α s'écrit quant à elle

$$\alpha = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$(1.47) \quad \gamma_{or} = \frac{\mu \cdot \beta}{5kT}$$

k est la constante de Boltzmann et T symbolise la température. Ce terme d'orientation a donc une origine équivalente à la polarisabilité d'orientation (équation de Langevin et Debye):

$$(1.48) \quad \alpha_{or} = \frac{\mu^2}{3kT}$$

Cette technique permet de:

- mesurer γ_{el} si $\beta = 0$ [I.21] ou si β est connu par une autre méthode. Sinon, il est possible d'éviter le problème posé par le terme d'orientation en déterminant γ_{obs} en fonction de l'inverse de la température. On obtient ainsi une droite dont l'ordonnée à l'origine donne la valeur de γ_{el} [I.22].

- mesurer β si γ est connu d'autre part [I.23, I.24] ou à partir du coefficient angulaire de la droite $\gamma = \gamma(1/T)$. Dans ce cas, on peut déterminer β et γ au cours de la même expérience [I.25- I.30].

Nous profitons de l'occasion pour signaler le problème concernant la comparaison entre des hyperpolarisabilités mesurées à partir d'effets différents. Tout d'abord, il peut exister une ambiguïté lors de la définition des relations (1.8) ou (1.10). La convention que nous adoptons tout au long de notre travail est différente de celle proposée par Buckingham qui définit μ tel que [I.31]

$$(1.49) \quad \mu = \mu_0 + \alpha \cdot F + 1/2 \beta \cdot FF + 1/6 \gamma \cdots FFF + \dots$$

D'autre part, les relations exprimant la polarisation en fonction des susceptibilités $\chi^{(2)}$ ou β (eq. (1.21) et (1.26)) et $\chi^{(3)}$ ou γ (eq. (1.32), (1.34) et (1.45)) montrent que les hyperpolarisabilités effectives (définies comme les facteurs multipliant les champs électriques) sont équivalentes à une

constante près, constante qui dépend de l'effet mesuré. Il faut en tenir compte pour la comparaison non seulement de valeurs expérimentales entre elles, mais aussi de valeurs mesurées et calculées.

Un autre problème, qui ne concerne pas directement notre étude mais qu'il est bon de soulever, concerne le lien existant entre les hyperpolarisabilités microscopiques (α , β , γ) et les susceptibilités macroscopiques ($\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$). La relation entre γ et $\chi^{(3)}$ la plus utilisée est du type (pour la génération de troisième harmonique) [1.20]:

$$(1.50) \quad \chi^{(3)} = N \gamma f(\omega)^3 f(3\omega)$$

où N est le nombre de molécules par unité de volume (ou, chimiquement parlant, la concentration), et $f(\omega)$, $f(3\omega)$ sont les facteurs de champ local. Ces facteurs rendent compte de la différence entre le champ macroscopique appliqué par l'expérimentateur et celui effectivement ressenti par la molécule à l'échelle microscopique. Ce dernier est égal au champ appliqué additionné de ceux créés par tous les dipôles induits par ce même champ aux alentours de la molécule considérée. Pour des liquides non associatifs ou considérés comme tels, les facteurs correctifs sont déterminés par la relation d'Onsager [1.20]:

$$(1.51) \quad E_{\text{loc}}(\omega_i) = f(\omega_i) E(\omega_i)$$

où

$$(1.52) \quad f(\omega_i) = \frac{(\epsilon_\infty + 2) \epsilon_{\omega_i}}{\epsilon_\infty + 2\epsilon_{\omega_i}}$$

(ϵ_∞ est la permittivité du liquide à très haute fréquence et est égale au carré de l'indice de réfraction). Dans le cas particulier des fréquences optiques pour lesquelles $\epsilon_\infty = \epsilon_{\omega_i}$, $f(\omega_i)$ est donné par la relation plus simple de Lorentz:

$$(1.53) \quad f(\omega_i) = \frac{n(\omega_i)^2 + 2}{3}$$

Dans le cas des susceptibilités quadratiques $\chi^{(2)}$, il convient de modifier la relation (1.50) pour rendre compte de la symétrie du cristal [1.32]:

$$(1.54) \quad \chi_{IJK}^{(2)} = N f_I(\omega) f_J(\omega) f_K(2\omega) \sum_{s=1}^n \sum_{i,j,k} \cos(I, i(s)) \cos(J, j(s)) \cos(K, k(s)) \beta_{ijk}(s)$$

N est alors le nombre de cellules par unité de volume, n , le nombre de molécules dans une cellule. I, J, K représentent le système d'axes de référence cristallin, i, j, k , le système d'axes de référence moléculaire.

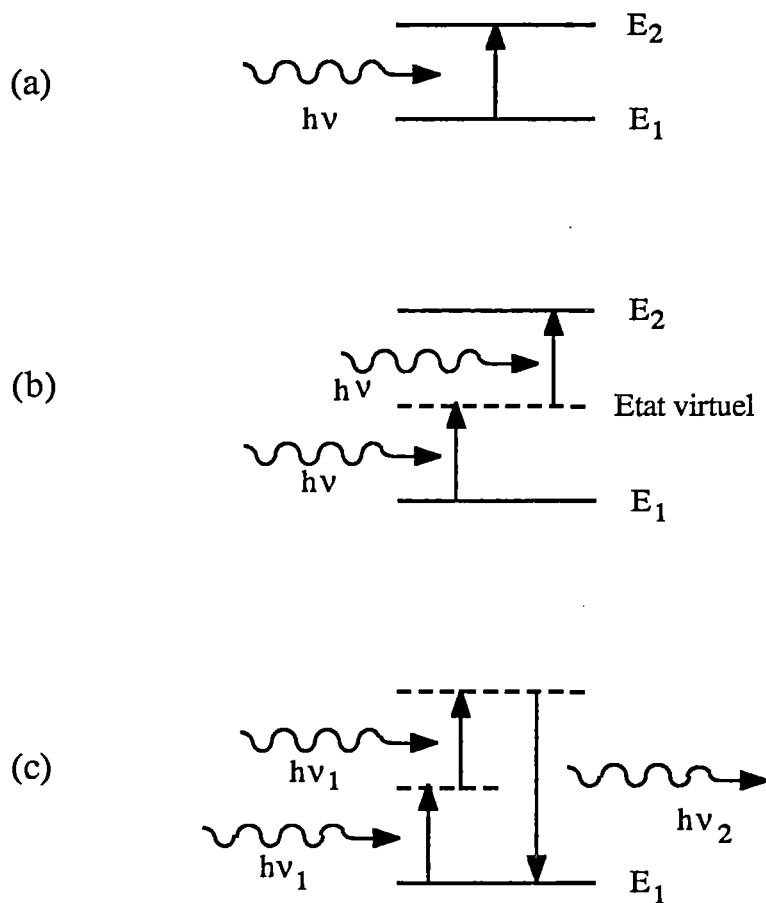


Figure 1.11: Diagrammes de niveaux d'énergie représentant (a) l'absorption à un photon, (b) l'absorption à deux photons et (c) le processus de génération de deuxième harmonique.

D. Origine quantique des phénomènes d'optique non linéaire [1.2]

Au début de ce chapitre, nous avons décrit l'optique non linéaire de façon purement classique en utilisant le caractère ondulatoire de la lumière. Cela nous paraît la description la plus intuitive et donc la plus simple. Toutefois, ces phénomènes peuvent et, dans certaines situations, doivent être décrits d'un point de vue quantique, en considérant l'aspect particulaire (ou photonique) de la lumière. Dans ce cadre, aux différents processus optiques sont associés des transitions quantiques. Ces transitions sont dites optiques car elles s'accompagnent d'émission et d'absorption d'un nombre déterminé de photons. Les transitions non optiques sont celles qui se produisent en l'absence de rayonnement optique.

Si la transition optique ne met en jeu qu'un seul photon, elle est appelée processus (absorption, émission spontanée, émission stimulée) à un photon. Dans le cas de l'absorption par exemple (fig. 1.11a), un électron passe du niveau d'énergie E_1 au niveau d'énergie E_2 et il y a destruction d'un photon d'énergie $h\nu$. La loi de conservation de l'énergie nous dit que

$$(1.55) \quad h\nu = E_2 - E_1$$

Dans le cas des processus à plusieurs photons, on fait appel à la notion d'état virtuel. A la différence des niveaux réels, les niveaux virtuels occupent une position arbitraire sur l'échelle d'énergie et peuvent être disposés dans les domaines de valeurs interdites d'énergie du système macroscopique. De plus, aucune mesure ne peut détecter un système microscopique dans un état virtuel. La figure 1.11b montre un processus d'absorption à deux photons. Il y a destruction de deux photons d'énergie $h\nu$ lors du passage d'un électron du niveau E_1 au niveau E_2 . Dans ce cas,

$$(1.56) \quad 2h\nu = E_2 - E_1$$

Remarquons que les processus à n photons doivent être considérés comme des processus uniques, indissociables dans le temps. Ils n'admettent aucune division en étapes temporelles: c'est là que réside la différence entre un processus à n photons et n processus à un photon.

On distingue généralement deux cas limites pour l'origine quantique des phénomènes d'optique non linéaire. Dans le cas où le composé n'absorbe pas le rayonnement incident (situation appelée non résonante), on associe ces effets aux processus cohérents à plusieurs photons. Dans ces processus, l'état quantique ne subit aucun changement, il y a juste destruction et création de photons accompagnées de transitions virtuelles. La figure 1.11c décrit la génération de deuxième harmonique (processus à trois photons). Il y a absorption de deux photons d'énergie $h\nu_1$ et émission d'un photon de fréquence double ($h\nu_2$). En vertu de la loi de conservation de l'énergie

$$(1.57) \quad 2 h \nu_1 = h \nu_2$$

De plus, ce processus obéit à la loi de conservation de l'impulsion pour les photons:

$$(1.58) \quad 2 h \mathbf{k}_1 = h \mathbf{k}_2$$

Notons que la relation (1.58) n'est rien d'autre que la condition d'accord de phase ($n(\omega_1) = n(\omega_2)$) exprimée en termes d'impulsions des photons absorbés ou émis. Un tel mode de pensée montre que dans les processus cohérents, il y a interaction directe entre les ondes incidentes et émises, manifestée par un échange d'énergie entre les ondes, par l'apparition de certaines ondes entraînant l'affaiblissement d'autres, ce qui est en complète contradiction avec le principe de superposition de l'optique linéaire. Par opposition au régime résonant, les non-linéarités non résonantes sont dues à la réaction quasi-instantanée des électrons au champ électrique. Elles sont appelées non-linéarités intrinsèques et donnent lieu, en raison de leur nature purement électronique, à des temps de réponse extrêmement courts (de l'ordre de la femtoseconde $= 10^{-15}$ s).

L'autre cas limite se présente lorsque la fréquence du rayonnement correspond à une énergie d'excitation électronique du composé. Le rayonnement est absorbé jusqu'à ce que toutes les

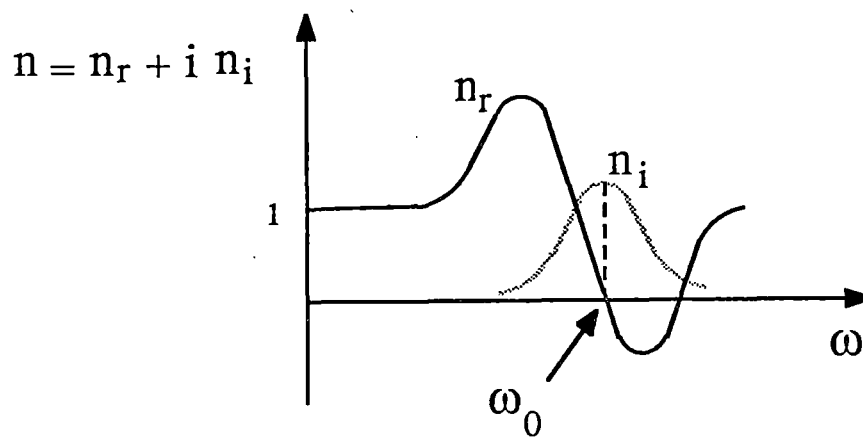


Figure 1.12: Dispersion en fréquence de l'indice de réfraction dans la région d'une résonance (en ω_0).

molécules soient excitées. Il y a alors saturation de l'absorption et le matériau (que l'on appelle absorbant saturable) devient transparent à cette fréquence précise. La différence essentielle avec les non-linéarités intrinsèques est que, en régime résonant, les excitations sont réelles et non pas virtuelles comme en régime non résonant. Le temps de réponse est fonction de la cinétique de désexcitation du matériau. De plus, il est bien établi actuellement que de telles photoexcitations font intervenir les phonons (les vibrations), surtout dans les composés organiques pour lesquels le couplage électron-phonon (mesurant l'influence d'une modification de la densité électronique sur la configuration nucléaire) est important. En effet, dans ces composés, le passage de l'état fondamental à un état excité (électronique) s'accompagne très souvent d'une modification non négligeable de la structure nucléaire. Ce type de comportement est notamment à la base de l'interprétation des phénomènes de (photo)conductivité électrique dans les polymères organiques conjugués [1.33]. Ce couplage avec les phonons a pour conséquence d'augmenter le temps de réponse du matériau (qui est de l'ordre de la picoseconde) et donc les non-linéarités résonantes sont a priori moins intéressantes pour la réalisation de traitements ultra-rapides des signaux optiques.

Le traitement quantique est aussi absolument nécessaire si l'on veut rendre compte de l'évolution des propriétés optiques de la matière en fonction de la fréquence du rayonnement (dans les régimes situés entre les deux cas limites présentés plus haut). On constate une variation des susceptibilités, des permittivités, ... comparable à celle présentée à la figure 1.12 pour l'indice de réfraction. On observe que, loin des résonances, n est relativement constant. La dépendance de n en fonction de ω (encore appelée dispersion) augmente lorsque ω se rapproche d'une fréquence de transition électronique ω_0 . De plus, n devient alors une grandeur complexe. Lorsqu'il y a résonance, la partie réelle de n s'annule pour devenir négative: c'est la dispersion anormale. La partie imaginaire, qui rend compte de l'absorption, est quant à elle maximale pour $\omega = \omega_0$.

La dépendance des propriétés optiques (linéaires et non linéaires) vis-à-vis de la fréquence a certaines conséquences importantes. Tout d'abord, elle entraîne que, pour des fréquences proches de fréquences de résonances, la valeur des susceptibilités non linéaires (ou hyperpolarisabilités) varie suivant le phénomène étudié. Par exemple, la susceptibilité décrivant la génération de deuxième harmonique ($\chi^{(2)}(2\omega = \omega + \omega)$) est différente de la susceptibilité décrivant l'effet Pockels ($\chi^{(2)}(\omega = \omega + 0)$), les fréquences mises en jeu étant différentes. Cela rend la comparaison entre les mesures extrêmement délicate: il convient de spécifier le type de mesure effectué et la fréquence incidente utilisée. Une autre conséquence de la dispersion en fréquence des susceptibilités est que, comme l'indique la figure 1.12, on peut songer à augmenter la non-linéarité du composé en travaillant à une fréquence proche (mais différente pour éviter l'absorption) d'une résonance. Toutefois, comme nous l'avons signalé, cette augmentation de non-linéarité s'effectue souvent aux dépens d'une augmentation du temps de réponse. Finalement, ajoutons que la dispersion anormale est à l'origine des polarisabilités négatives. En effet, si l'existence de polarisabilités négatives est inimaginable classiquement, par contre, lors du phénomène de résonance, la partie réelle de la polarisabilité s'annulant puis devenant négative, cette éventualité est possible.

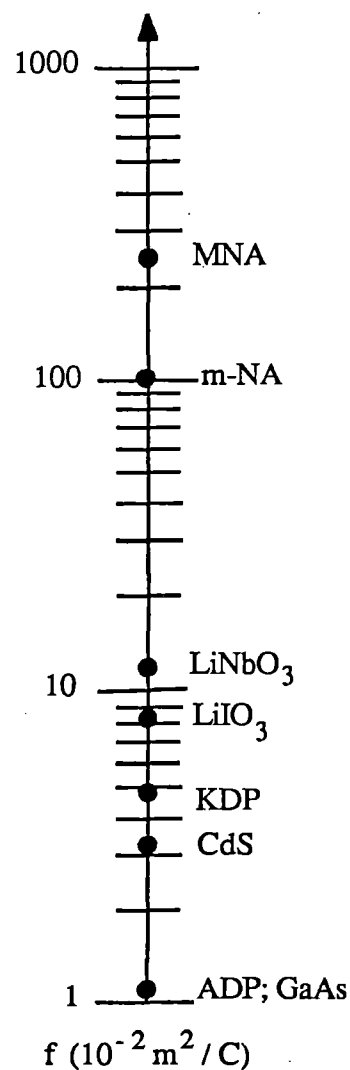
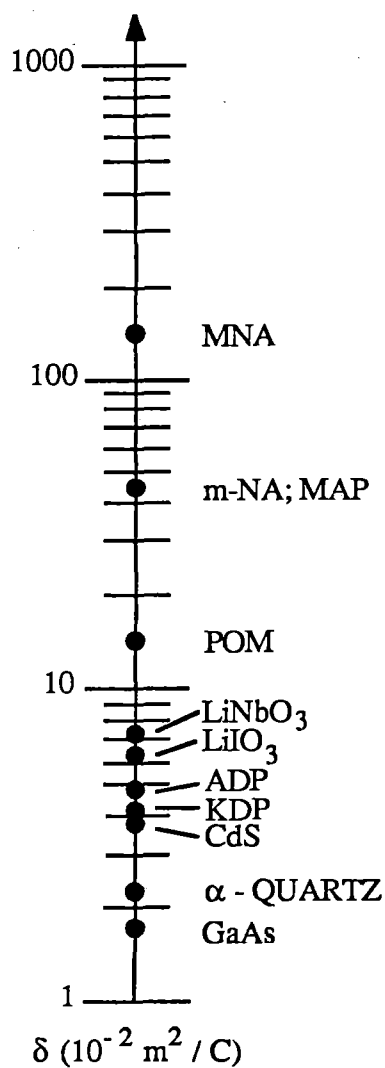


Figure 1.13: Coefficients de génération de deuxième harmonique (δ) et d'effet Pockels (f) pour quelques matériaux inorganiques (LiNbO₃, LiIO₃, ADP, KDP, CdS, Quartz, GaAs) et organiques (MNA, m-NA, MAP, POM) [1.42].

2. MATERIAUX UTILISES EN OPTIQUE NON LINEAIRE

Comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, les matériaux utilisés actuellement dans les applications d'optique non linéaire sont des matériaux inorganiques tels le niobate de lithium (LiNbO_3), le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 , KDP) (déjà utilisé dans les applications de piezoélectricité par exemple), ou les semiconducteurs III-V : GaAs, InSb, InP. On les rencontre notamment dans la fabrication de doubleurs de fréquence (LiNbO_3 , KH_2PO_4) [I.6], de guides d'onde dans des dispositifs d'optique intégrée (LiNbO_3) [I.34], d'oscillateurs paramétriques (KH_2PO_4) [I.3], de dispositifs bistables (InSb) [I.12-I.15], etc. Un autre matériau inorganique étudié plus récemment pour son $\chi^{(2)}$ est le métaborate de β -barium [I.35].

Les derniers développements des recherches de matériaux inorganiques concernent la famille des structures à puits quantiques multiples (Multiple Quantum-Well Structures, MQWS) [I.36]. Ces structures sont composées de couches ultraminces (10 à 100 Å) de semiconducteurs ayant des compositions différentes et disposées alternativement (GaAs/AlGaAs, par exemple). Ce type de structure a pour effet de moduler la position des niveaux énergétiques dans la direction normale aux couches. Ces modifications font que les propriétés électroniques et optiques de ces matériaux sont très différentes de celles des semiconducteurs isolés correspondants. Les propriétés optiques non linéaires des structures à puits quantiques multiples sont très prometteuses, notamment pour la génération, le traitement et la transmission de signaux optiques.

Toutefois, vers 1970, des mesures effectuées systématiquement en URSS [I.37] puis en France [I.38] établissaient la forte réponse non linéaire de certains composés organiques, parfois supérieure de quelques ordres de grandeur à celle des meilleurs composés minéraux connus. La figure 1.13 [I.39] reprend quelques exemples de composés organiques et inorganiques en comparant leur efficacité dans deux phénomènes du deuxième ordre: la génération de deuxième harmonique et l'effet Pockels.

Les travaux réalisés depuis [I.40,I.41] tendent à démontrer que les composés organiques sont les matériaux d'optique non linéaire de demain. Les avantages des matériaux organiques sur les matériaux inorganiques peuvent être résumés en quatre points.

- Le plus élémentaire, est, comme nous l'avons dit, qu'ils possèdent des non-linéarités optiques comparables sinon supérieures à celles des matériaux inorganiques. Nous reviendrons sur l'origine de ces non-linéarités et sur les recherches d'amélioration qui sont entreprises.
- Le deuxième avantage des matériaux organiques, comme évoqué dans l'introduction, vient des innombrables possibilités qu'offre la chimie organique en terme de synthèse de composés. Comme nous le verrons, cela permet de rechercher des matériaux à grande hyperpolarisabilité mais aussi de modifier les composés de manière à ce qu'ils répondent à d'autres critères (comme la non-centrosymétrie) spécifiques à chaque type d'application.
- Le troisième avantage est lié au fait que, très souvent, les matériaux organiques possèdent un seuil de dégradation optique plus élevé que les composés inorganiques. Le seuil de dégradation optique est la puissance lumineuse maximale supportée par le matériau avant qu'il y ait altération ou destruction. Ce point est important puisque, dans les applications, ces matériaux sont appelés à recevoir des densités de rayonnement laser importantes. On observe que, si LiNbO_3 résiste à des puissances de l'ordre de 15 MW/cm^2 , les cristaux moléculaires organiques résistent à des puissances pouvant atteindre 2 GW/cm^2 et les polymères organiques, 50 GW/cm^2 .
- Un dernier avantage des composés du carbone est leur relative facilité de mise en oeuvre sous différentes formes (cristaux, cristaux liquides, films et couches minces, fibres, ...), toutes présentant des intérêts en optique d'ondes libres ou guidées. On connaît également les avantages habituels des matériaux polymériques: faible densité, malléabilité, bonnes propriétés mécaniques.

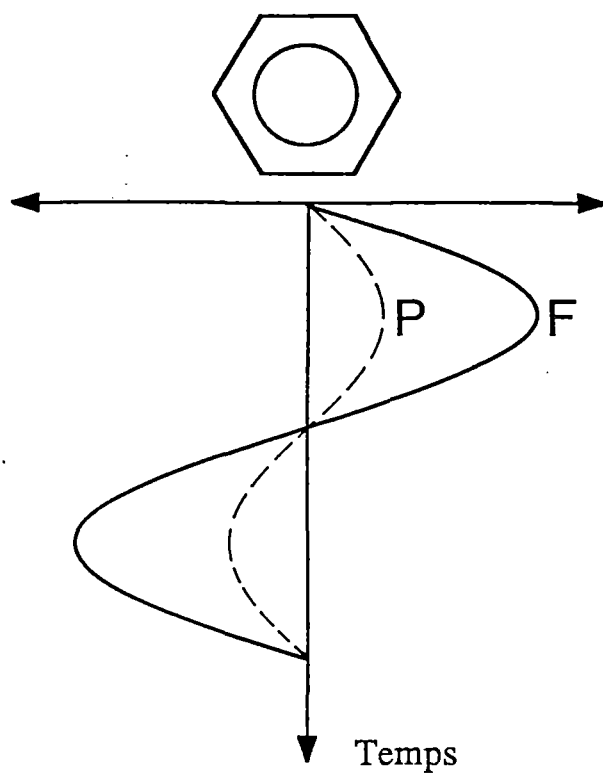


Figure 1.14: Polarisation P induite par un champ oscillant F sur la molécule de benzène.

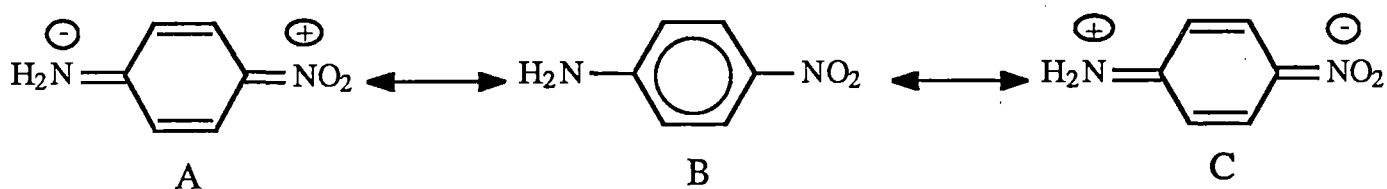


Figure 1.15: Structures limites de résonance de la paranitroaniline.

3. ORIGINE DES NON-LINEARITES OPTIQUES DANS LES COMPOSES ORGANIQUES

A. Non-linéarités quadratiques

Vu qu'en régime non résonant, le comportement non linéaire provient de l'ampleur de la réaction instantanée des électrons au champ électrique, on s'attend à ce que ce soient les composés organiques conjugués, ayant des électrons délocalisables, qui possèdent les plus hautes hyperpolarisabilités. La première classe de molécules à avoir été étudiées pour leur $\chi^{(2)}$ est celle des dérivés du benzène [I.42-I.45]. C'est aussi pour ces composés que les premiers efforts d'ingénierie moléculaire ont été réalisés dans le but d'augmenter les performances des matériaux [I.46]. Un premier stade dans ces recherches est l'optimisation de la non-linéarité moléculaire β . L'étude réalisée sur la famille des benzènes substitués à ce sujet montre l'importance de la délocalisation des électrons d'une part, de l'asymétrie de la densité électronique d'autre part, pour l'obtention d'une valeur de β non nulle.

Prenons tout d'abord la molécule de benzène: elle possède un centre d'inversion et pas de moment dipolaire. L'effet d'un champ oscillant sur les électrons de cette molécule (fig. 1.14) est une polarisation équivalente quel que soit le sens du champ appliqué.

Examinons à présent le cas d'un benzène substitué par un groupement attracteur d'électrons (NO_2 par exemple) et, en position para, par un groupement donneur d'électrons (NH_2): c'est la para-nitroaniline. Ses différentes formes de résonance sont représentées à la figure 1.15. Des deux formes limites A et C, c'est la seconde qui est la plus naturelle (ou la plus stable) puisqu'elle correspond à la situation où le groupement donneur a perdu un électron tandis que le groupement accepteur est chargé une fois négativement. De plus, on sait que l'état fondamental est décrit de façon prépondérante par la structure B avec toutefois un peu de structure C (donnant lieu au moment dipolaire non nul). Le premier état excité, quant à lui, est principalement composé de la structure C (avec une charge de 0.7 électron sur les substituants). Ce phénomène est connu sous le nom de transfert de charge. Imaginons à présent, comme pour le benzène, l'effet d'un champ oscillant (fig.

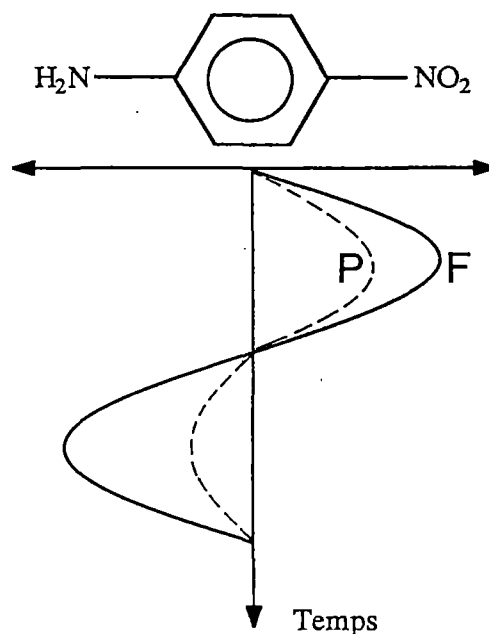


Figure 1.16: Polarisation P induite par un champ oscillant F sur la molécule de paranitroaniline.

Table 1.1: Hyperpolarisabilité β mesurée par génération de deuxième harmonique sous champ statique de benzènes substitués $R_1-C_6H_4-R_2$ [1.47]. Les valeurs sont données en $10^{-40} \text{ m}^4\text{V}^{-1}$ ($\lambda = 1.318 \text{ }\mu\text{m}$).

R_1	R_2	β
H	H	0
NO ₂	H	8.2
NH ₂	H	3.31
NH ₂	NO ₂ (ortho)	26.8
NH ₂	NO ₂ (méta)	17.6
NH ₂	NO ₂ (para)	88.3

1.16). Il apparaît une dissymétrie dans la polarisation. En effet, un champ négatif tend à faire évoluer la molécule vers la forme limite la plus défavorisée. L'amplitude de la polarisation des électrons dans cette situation est dès lors plus faible que lorsque le champ (positif) tend à augmenter le poids de la forme limite C (favorisée) dans la molécule.

Nous remarquons finalement que la forme de la polarisation en fonction du temps est tout à fait comparable à celle présentée à la figure 1.3, correspondant à la génération de deuxième harmonique. De plus, l'analyse des formules quantiques d'hyperpolarisabilité montre qu'un facteur déterminant pour l'obtention d'un β élevé dans ces composés à transfert de charge est la différence de moment dipolaire entre l'état fondamental et le premier état excité qui doit être aussi grande que possible. En réalité, l'effet est déjà visible sur les benzènes monosubstitués (table 1.1). Mais on constate qu'il n'est en rien additif: la valeur de β de la paranitroaniline ($88.3 \cdot 10^{-40} \text{ m}^4\text{V}^{-1}$) est largement supérieure à la somme des β de l'aniline ($3.31 \cdot 10^{-40} \text{ m}^4\text{V}^{-1}$) et du nitrobenzène ($8.2 \cdot 10^{-40} \text{ m}^4\text{V}^{-1}$). La non-additivité des non-linéarités dans les molécules conjuguées est un fait maintenant bien établi que nous avons également étudié en détail pour d'autres systèmes (cfr. chapitre IV).

L'importance de la délocalisation est évidente lorsque l'on compare l'hyperpolarisabilité des trois nitroanilines (l'ortho, la méta et la para) (table 1.1). On constate que le composé para possède la plus haute valeur de β ($88.3 \cdot 10^{-40} \text{ m}^4\text{V}^{-1}$), suivie de l'ortho ($26.8 \cdot 10^{-40} \text{ m}^4\text{V}^{-1}$) et de la méta ($17.6 \cdot 10^{-40} \text{ m}^4\text{V}^{-1}$). La dernière place de la métanitroaniline s'explique par le fait qu'il est impossible d'écrire des formes de résonance telles que celles présentées à la figure 1.15 pour la paranitroaniline. La délocalisation des électrons est donc nettement moins importante, ce qui se traduit par une valeur de β largement inférieure. L'hyperpolarisabilité plus faible du composé ortho a pour origine un transfert de charge moins important (surtout dans le premier état excité) que dans le composé para. Il en résulte une moins grande dissymétrie de la densité électronique et une moins grande non-linéarité du deuxième ordre.

D'autres grandes familles de composés étudiés pour leur non-linéarité du deuxième ordre sont également basées sur le groupement phényle: ce sont les styrènes substitués (figure 1.17a), les phénylbutadiènes (figure 1.17b) et les stilbènes substitués (figure 1.17c) [I.40,I.47]. L'intérêt de ces composés provient du fait que la longueur de conjugaison électronique y est de plus en plus longue.

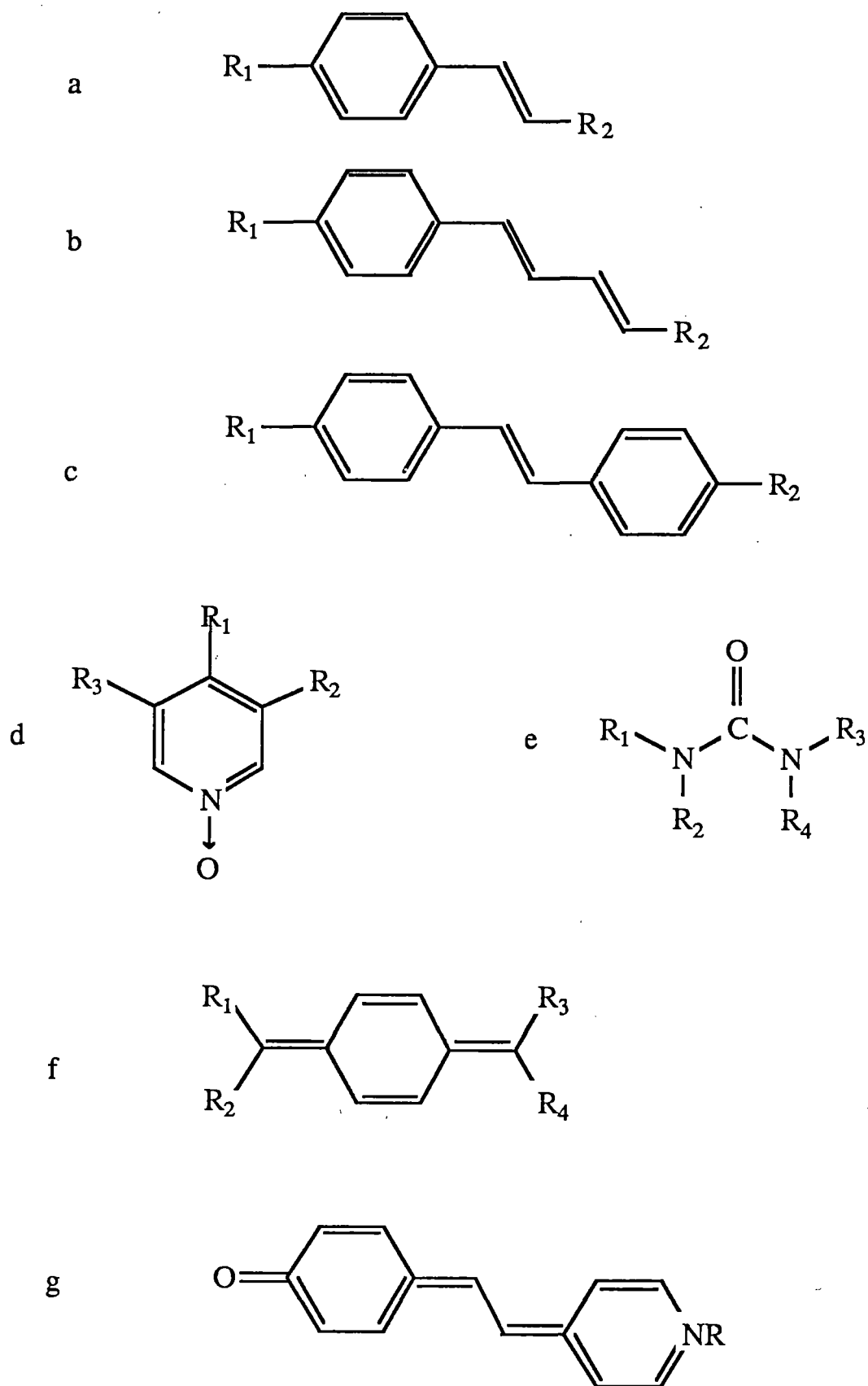


Figure 1.17: Exemples de molécules d'intérêt en optique non linéaire: a) styrène; b) phénylbutadiène; c) stilbène; d) pyridine-N-oxyle; e) urée; f) quinodiméthane; g) mérocyanine.

D'autres composés intéressants dérivent de la pyridine-N-oxyde [I.44,I.45] et de l'urée [I.44] (figure 1.17d,e). Notons qu'un oscillateur paramétrique optique utilisant un cristal d'urée a récemment été mis au point [I.48]. Il couvre un domaine allant de 249 nm à 1.23 μ m de longueur d'onde. De plus, l'urée est très fréquemment utilisée comme référence pour la mesure de β sur de nouveaux composés et est par ailleurs étudiée en tant que prototype simple de cristal moléculaire à ponts hydrogène [I.49].

D'autres systèmes ont montré des valeurs de β très prometteuses, tels les quinodiméthanés [I.50,I.51] (fig. 1.17f), comportant des cycles phényles dans une configuration quinoïdique, ou certains colorants et mérocyanines (fig. 1.17g). Malheureusement, ces derniers systèmes peuvent difficilement être cristallisés, ce qui empêche leur utilisation pratique actuellement [I.44]. Ce point nous amène à faire remarquer qu'une grande partie des efforts d'ingénierie moléculaire est consacrée à l'amélioration de la mise en phase condensée de molécules à hautes hyperpolarisabilités. Citons, entre autres, les travaux du CNET [I.46] concernant la production de cristaux moléculaires sans centre d'inversion pour des molécules dérivées de la paranitroaniline et de la pyridine-N-oxyde, en jouant respectivement sur la chiralité des molécules et sur la suppression du moment dipolaire total. D'autres groupes ont tenté d'inclure des molécules fortement non linéaires dans une matrice hôte (de copolymères sous forme de cristaux liquides, par exemple) avec une orientation suffisante (qui peut être induite par un champ électrique extérieur) [I.52-I.55]. D'autres ont obtenu un arrangement favorable des molécules non linéaires en les utilisant comme substituants des polymères hautement ordonnés que sont les polydiacétylènes [I.51]. Dans ce cas précis, on observe une exaltation de l'effet de génération de deuxième harmonique avec le degré d'avancement de la polymérisation. Cette entrée en matière sur les polymères nous amène à discuter des non-linéarités cubiques pour lesquelles les polymères sont les matériaux organiques les plus prometteurs.

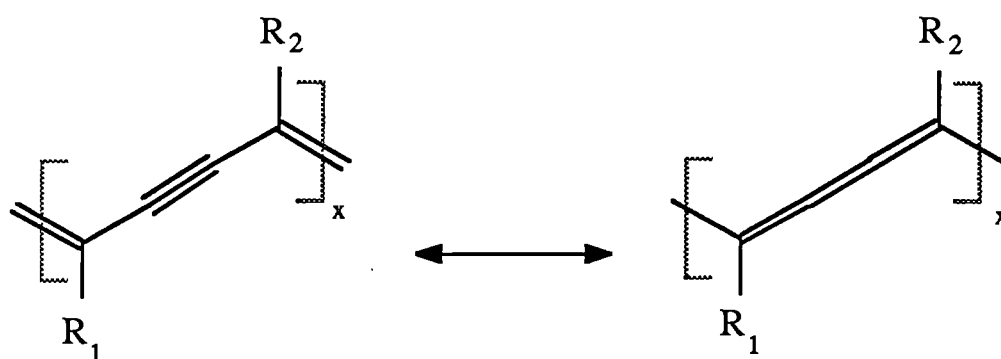


Figure 1.18: Structures limites de résonance des polydiacétylènes.

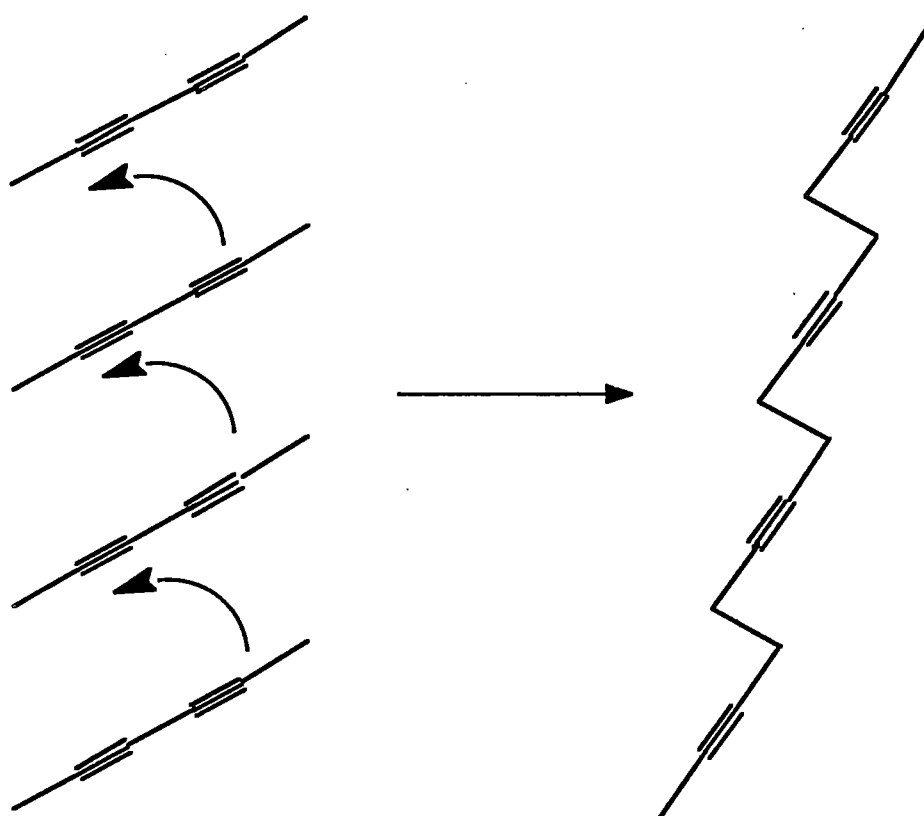


Figure 1.19: Schéma représentant le mécanisme de polymérisation des polydiacétylènes en phase condensée.

B. Non-linéarités cubiques

Il est révélateur de constater que les ouvrages traitant des non-linéarités cubiques dans les composés organiques [I.40,I.41] n'abordent généralement qu'un type de système: les polydiacétylènes (PDA). Comme le nom l'indique, les polydiacétylènes proviennent de la polyaddition de diacétylènes (ou butadiynes) substitués: $R_1-C\equiv C-C\equiv C-R_2$. Le polymère peut être représenté sous deux formes limites de résonance (fig. 1.18). La première est caractérisée par la succession d'une liaison triple, d'une liaison simple, d'une liaison double et à nouveau d'une liaison simple. Cette structure est généralement appelée structure acétylénique. La cellule-unité de la seconde forme de résonance comporte une liaison simple suivie de trois liaisons doubles. C'est la structure butatriénique du polydiacétylène. Quelle que soit la forme adoptée dans la réalité, les PDA font donc partie de la famille des polymères organiques conjugués. L'intérêt particulier des PDA en optique non linéaire vient du type de polymérisation qui permet d'obtenir des structures extrêmement bien ordonnées [I.56]. En effet, les cristaux de PDA sont obtenus par polyaddition en phase solide. Pour des radicaux R_1 et R_2 bien particuliers, il est possible de cristalliser le diacétylène. Sous l'action d'un traitement thermique ou d'une radiation, a lieu une transition de phase au cours de laquelle le monomère solide est transformé, de manière homogène, en polymère cristallin, sans passage par la phase liquide. La figure 1.19 illustre le mécanisme probable de polymérisation qui n'est réalisable que si le cristal de monomère répond à certains critères géométriques, eux-mêmes déterminés par la nature des substituants R_1 et R_2 . Le produit de la polymérisation est un cristal pratiquement sans défaut, formé de chaînes dont le degré de polymérisation atteint 10000.

La mesure de $\chi^{(3)}$ par génération de troisième harmonique sur un cristal de PTS (paratoluène sulfonate, $R_1 = R_2 = -CH_2OSO_2-\phi-CH_3$) donne une valeur de $(8.5 \pm 5) \cdot 10^{-10}$ esu, ce qui est la plus haute valeur observée sur un matériau organique [I.57]. De plus, cette valeur est tout à fait comparable aux valeurs obtenues sur les semiconducteurs inorganiques ($1 \cdot 10^{-10}$ esu pour Ge) avec l'avantage signalé d'un temps de réponse très court [I.58].

Une autre facette de l'intérêt des polydiacétylènes est qu'ils peuvent être synthétisés en couches minces par la technique de Langmuir-Blogett [I.59]. Le principe de cette technique consiste, dans un premier temps, à greffer comme substituants du diacétylène, d'une part, un groupement hydrophile (par exemple $-(\text{CH}_2)_n\text{-COOH}$) et d'autre part, un groupement hydrophobe ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_m\text{-}$). Ces molécules sont alors répandues à la surface d'une cuve remplie d'eau. Elles s'orientent à l'interface eau-air avec leur extrémité hydrophobe pointant vers le haut. Ensuite ce film ordonné de diacétylène est polymérisé sous l'action d'une radiation ultra-violette par exemple: on obtient ainsi un film cristallin de polydiacétylène qui est ensuite déposé sur un substrat solide (d'argent) en plongeant ce dernier dans la cuve perpendiculairement à la surface de la solution. Si le substrat est bien adapté (suffisamment hydrophobe), on peut contrôler minutieusement l'épaisseur du film déposé en jouant sur le nombre d'immersions du substrat et donc sur le nombre de couches déposées. Ce type de matériau est particulièrement bien adapté à la réalisation de guides d'ondes optiques par exemple.

L'origine des non-linéarités cubiques dans les polymères conjugués tel le polydiacétylène est loin d'être éclaircie. Au départ, les temps de réponses extrêmement courts observés ont été attribués, suivant les raisonnements exposés plus haut, à des processus purement électroniques. Toutefois, l'analyse de la dispersion du $\chi^{(3)}$ observé en génération de troisième harmonique révèle l'existence d'augmentations de la susceptibilité par résonance dues à la présence de bandes excitoniques dans le matériau polymérique [I.58].

D'autre part, tout récemment, deux groupes ont proposé une autre origine aux non-linéarités tant résonantes que non résonantes des polymères organiques conjugués (polydiacétylène, polyacétylène, polythiophène) [I.60-I.63]. Le principe suggéré théoriquement par Flytzannis [I.39] est plus proche du phénomène d'absorption saturable décrit plus haut, avec couplage entre les excitations optiques et les défauts structuraux (exciton, polariton, soliton, polaron, ...) rencontrés dans les chaînes carbonées conjuguées. Au lieu de la saturation de l'excitation électronique interbande, il se produit une saturation dans la formation d'excitons dans le cas des processus résonants, d'exciton-polariton dans le cas d'excitations non résonantes. Le même genre de mécanisme est proposé pour le polyacétylène (avec la formation de solitons au lieu d'excitons) et pour le polythiophène (où seraient formés des bipolarons).

Ces mécanismes ont l'avantage de rendre compte assez fidèlement des valeurs de $\chi^{(3)}$ et des temps de réponse obtenus expérimentalement tant pour le polydiacétylène PTS que pour le polyacétylène (pour lequel la valeur de $\chi^{(3)}$ mesurée est une des plus hautes jamais observée: environ $16 \cdot 10^{-10}$ esu).

Remarquons finalement que l'efficacité de longues chaînes conjuguées a aussi été testée avec succès pour le β -carotène [I.64,I.65] et le résorcinol, en tant qu'obturateurs optiques (application basée sur l'effet Kerr optique) par exemple [I.66].

4. CADRE DE NOTRE TRAVAIL DE DOCTORAT

Nous avons présenté quelques-uns des créneaux intéressants de l'optique non linéaire et des travaux réalisés dans l'élaboration de matériaux organiques susceptibles d'application pratique. Il faut toutefois faire remarquer qu'il reste un long chemin à parcourir avant la commercialisation de dispositifs incluant ces matériaux. Cela ressort très nettement d'une étude faite récemment aux Etats-Unis [I.67] où il est dit que "the field of organic and polymeric nonlinear optical materials is still only minimally developed". Pour notre part, nous pensons et ne sommes d'ailleurs pas les seuls de cet avis [I.68-I.102], que les méthodes théoriques peuvent aider le développement de ces nouveaux matériaux.

A. Apport des méthodes théoriques en optique non linéaire

Ces dernières années, plusieurs groupes ont utilisé les méthodes de chimie quantique comme outil de compréhension et de prédiction des propriétés optiques non linéaires des matériaux organiques.

Concernant la première hyperpolarisabilité β , des calculs de type semi-empirique ont été effectués au CNET (Centre National d'Etude des Télécommunications, France) en vue de l'étude des dérivés du benzène et du stilbène [I.68-I.70]. A la suite des résultats encourageants obtenus sur ces systèmes, l'investigation a été étendue au niveau *ab initio* et les potentialités de l'urée en tant que molécule isolée d'une part, et cristal moléculaire d'autre part [I.49] ont été étudiées. Une autre approche semi-empirique incluant en partie la corrélation électronique a été développée à l'université de Pennsylvannie (U.S.A.) pour l'étude des non-linéarités quadratiques de composés du type para-nitroaniline et quinodiméthanes [I.71,I.72,I.51]. L'importance de certains états électroniques dans les réponses non linéaires de ces molécules a été établie. Plus récemment, un groupe anglais de I.C.I., reprenant la même méthodologie, a étudié systématiquement un grand nombre de molécules organiques pour leur hyperpolarisabilité β [I.73]. Parallèlement au calcul de β , ces chercheurs

anglais utilisent des moyens informatiques graphiques et des banques de données structurales pour construire de nouveaux cristaux moléculaires organiques à fortes non-linéarités macroscopiques [I.74]. Plus récemment encore, une troisième approche semi-empirique a été proposée pour la prédiction de β de molécules apparentées au benzène et au stilbène [I.75].

Un des premiers groupes à avoir abordé le calcul des susceptibilités du troisième ordre de molécules intéressantes en optique non linéaire est celui d'Hameka et de ses collaborateurs (Université de Pennsylvannie, U.S.A.). Par des calculs simples (du type Hückel notamment), ils ont étudié des chaînes conjuguées [I.76,I.77] et des composés polycycliques aromatiques substitués (par des groupements nitriles par exemple) [I.78-I.81]. Ils prédirent par leur calcul de très fortes réponses non linéaires pour les cyanobenzo- et cyanonaphto-quinodiméthanes (un exemple étant le célèbre TCNQ) [I.80]. L'étude du calcul d'(hyper)polarisabilités cubiques de molécules d'application pratique a également été faite ces dernières années par Nicolaïdes et ses collaborateurs. Utilisant une approche semi-empirique, ils ont parcouru un grand nombre de structures: alcanes [I.82], polyènes [I.83], polyynes [I.84], aromatiques [I.85], anions et cations organiques [I.86-I.91]. De plus, ils ont envisagé l'influence de la substitution [I.92-I.96] et des interactions entre molécules [I.97] sur les hyperpolarisabilités.

L'étude théorique des non-linéarités cubiques de polymères a principalement été menée au Laboratoire d'Optique Quantique de l'Ecole Polytechnique d'Orsay (France). Tout d'abord, par la méthode de l'électron libre, Rustagi et Ducuing ont étudié la contribution des électrons π à l'hyperpolarisabilité de chaînes conjuguées [I.98]. Ils ont pu ainsi reproduire la non-additivité de ces contributions, comme cela avait été observé expérimentalement auparavant. Ensuite, appliquant l'approche de Genkin et Mednis [I.99,I.1d], Flytzanis et ses collaborateurs ont analysé l'influence de la délocalisation électronique sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires du troisième ordre de polyacétylènes, polydiacétylènes et polyacènes [I.100-I.102,I.39].

B. But et plan de notre travail

Le but initial de notre travail est de déterminer, par calcul théorique *ab initio* et de façon plus systématique que ce qui a été fait auparavant, les facteurs importants favorisant de fortes réponses non linéaires cubiques dans les chaînes organiques conjuguées.

Dans le chapitre II, nous définissons le cadre théorique général dans lequel nous avons effectué notre étude. Nous rappelons succinctement la déduction de la méthode de Hartree-Fock et présentons les méthodes de calcul de propriétés autres que les (hyper)polarisabilités que nous avons étudiées: géométrie optimale, charges atomiques, moments dipolaires et énergie de première transition optique. Nous décrivons ensuite les différentes bases de fonctions utilisées en pratique.

Le chapitre III est consacré à l'étude formelle que nous avons réalisée sur le calcul d'(hyper)polarisabilités au niveau *ab initio*. Nous explicitons les méthodes utilisées: la méthode du champ fini (basée sur le principe variationnel) d'une part et la technique de somme sur les états (provenant de la théorie des perturbations) d'autre part. Nous exemplifions les problèmes posés par chacune d'elles lors du calcul de α et de γ et lors de l'extension de ces méthodes aux systèmes infinis (polymères). Nous analysons en détail l'influence de la base sur la qualité des hyperpolarisabilités et présentons le résultat des recherches que nous avons menées sur un type de bases particulièrement bien adaptées à ces calculs: les bases dépendant du champ électrique. Nous proposons ensuite une analyse des lacunes en les situant dans la théorie de Hartree-Fock perturbée. Finalement, nous détaillons les différentes tentatives d'amélioration que nous y avons apportées.

Nous présentons l'étude de la réponse électrique de différentes chaînes organiques conjuguées dans le chapitre IV. Nous montrons la grande influence qu'ont différents facteurs (nature, structure et longueur de chaîne) sur les (hyper)polarisabilités de ces systèmes. Cela nous permet de définir des orientations pour les recherches pratiques en synthèse de composés susceptibles d'application en optique non linéaire.

Le dernier chapitre reprend les conclusions principales de notre travail et quelques perspectives d'avenir dans ce domaine si prometteur.

ASPECTS DE CHIMIE QUANTIQUE

Dans ce chapitre, nous présentons le cadre théorique dans lequel s'inscrit notre étude. Dans un premier temps, nous décrivons la méthode de Hartree-Fock (sur laquelle sont basés tous nos calculs) et les différentes approximations qui lui sont inhérentes. Ayant été amenés à calculer des propriétés autres que les hyperpolarisabilités, nous présentons ensuite les méthodes de détermination de structures plausibles de molécules (par optimisation de géométrie), de charges atomiques (par analyse de population de Mulliken), de moments dipolaires et de propriétés électroniques (potentiels d'ionisation et énergie de transition optique).

1. METHODE DE HARTREE-FOCK [II.1]

A. L'équation de Schrödinger

Suivant la mécanique quantique, la plupart des propriétés (dont l'énergie) d'un état stationnaire d'une molécule peuvent être obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger [II.2] non relativiste indépendante du temps

$$(2.1) \quad H \Psi = E \Psi$$

H est l'opérateur hamiltonien, un opérateur différentiel représentant l'énergie totale de la molécule. E est la valeur numérique de l'énergie de l'état considéré. Ψ est la fonction d'onde. Elle dépend des

coordonnées spatiales (pouvant prendre des valeurs allant de $-\infty$ à $+\infty$) et des coordonnées de spin (qui peuvent prendre seulement un nombre fini de valeurs correspondant aux composantes du moment angulaire de spin dans une direction particulière). Le carré du module de la fonction d'onde $|\Psi|^2$ est interprété en mécanique quantique comme une mesure de la probabilité de trouver les particules dans une configuration donnée.

L'opérateur hamiltonien H , comme l'énergie en mécanique classique, est la somme d'une partie cinétique T et d'une partie potentielle V :

$$(2.2) \quad H = T + V$$

L'opérateur d'énergie cinétique T est une somme d'opérateurs différentiels:

$$(2.3) \quad T = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_i}$$

La sommation sur i agit sur toutes les particules (noyaux et électrons) et m_i est la masse de la particule i .

L'opérateur d'énergie potentielle décrit l'interaction coulombienne entre les particules:

$$(2.4) \quad V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j>i} \frac{e_i e_j}{r_{ij}}$$

où e_i représente la charge de la particule i ($-e$ pour un électron et $Z_i e$ pour un noyau de nombre atomique Z_i) et r_{ij} , la distance séparant les deux particules i et j :

$$(2.5) \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

Table 2.1: Facteur de conversion entre le système international (S.I.) et le système d'unités atomiques (u.a.) pour quelques grandeurs utiles.

Quantité physique	1 u.a. =
Longueur	$5.2918 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Masse	$9.1095 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$
Charge	$1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Energie	$4.3598 \cdot 10^{-18} \text{ J (= 27.2 eV)}$
Moment dipolaire	$8.4784 \cdot 10^{-30} \text{ C m (= 2.5418 D)}$
Polarisabilité	$1.6488 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} (= 1.4819 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3)$
Hyperpolarisabilité β	$3.2063 \cdot 10^{-53} \text{ C}^3 \text{ m}^3 \text{ J}^{-2}$
Hyperpolarisabilité γ	$6.2352 \cdot 10^{-65} \text{ C}^4 \text{ m}^4 \text{ J}^{-3}$
Champ électrique	$5.1423 \cdot 10^{11} \text{ V m}^{-1}$

Ajoutons que, l'hamiltonien étant un opérateur hermitique, ses valeurs propres sont réelles et ses fonctions propres sont orthogonales.

Tout au long des chapitres suivants, nous utiliserons très souvent le système d'unités atomiques en raison de sa simplicité. La table 2.1 reprend les facteurs de conversion entre le système international (S.I.) et le système d'unités atomiques (u.a.) pour quelques grandeurs.

Dans ce système, la masse et la charge de l'électron valent l'unité. L'opérateur hamiltonien s'écrit alors :

$$(2.6) \quad H = T + V = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2m_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

où N désigne le nombre total d'électrons et M, le nombre total de noyaux.

B. Approximation de Born-Oppenheimer [II.3]

Cette approximation est centrale en chimie quantique. Elle correspond à la séparation des mouvements électroniques et nucléaires. Cette séparation est justifiée par le fait que, en raison de leur masse beaucoup plus importante que celle des électrons (la masse d'un proton = 1831 * la masse d'un électron), les noyaux bougent beaucoup plus lentement. Autrement dit, les électrons ajustent leur distribution de façon quasi instantanée (ou adiabatique) à tout changement de configuration nucléaire. On peut donc considérer en bonne approximation que les électrons sont en mouvement dans le champ des noyaux fixes.

Dans cette approximation, le deuxième terme de la relation (2.6) (l'énergie cinétique des noyaux) est négligé et le dernier terme (la répulsion entre noyaux) est considéré comme constant. Le reste de l'opérateur est appelé opérateur hamiltonien électronique, H_{elec} :

$$(2.7) \quad H_{\text{elec}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, > i}^M \frac{1}{r_{ij}}$$

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit:

$$(2.8) \quad H_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}}$$

où

$$(2.9) \quad \Psi_{\text{elec}} = \Psi_{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$$

dépend explicitement des coordonnées électroniques et de façon paramétrique des coordonnées nucléaires. L'énergie électronique

$$(2.10) \quad E_{\text{elec}} = E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\})$$

dépend également de façon paramétrique des coordonnées nucléaires. L'énergie totale E_0 est la somme de l'énergie électronique et du terme de répulsion nucléaire:

$$(2.11) \quad E_0 = E_{\text{elec}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Si l'opérateur hamiltonien électronique n'est fonction que des coordonnées spatiales des électrons, la fonction d'onde électronique dépend, en plus, des coordonnées de spin, qui, dans le cas d'un électron, peuvent prendre les valeurs $1/2$ ou $-1/2$ (en unités atomiques). De plus, par le fait que les électrons sont des fermions, une fonction d'onde à plusieurs électrons doit être antisymétrique par rapport à l'inversion des coordonnées de deux électrons:

$$(2.12) \quad \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$$

C'est le principe d'antisymétrie encore appelé principe d'exclusion de Pauli. Il porte le nom de principe d'exclusion car il entraîne l'annulation de la probabilité que deux électrons aient les mêmes coordonnées (spatiales ou de spin). En effet, suivant la relation (2.12),

$$(2.13) \quad \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) = 0$$

Table 2.2: Polynômes associés de Laguerre et de Legendre.

type d'orbitale	n	l	$L_{n+l}^{2l+1}(x)$	l	m	$P_l^m(x)$
1s	1	0	-1!	0	0	1
2s	2	0	$2x - 4$	1	0	y
2p	2	1	-3!	1	1	$(1 - x^2)^{1/2}$
3s	3	0	$-3x^2 + 18x - 18$	2	0	$1/2 (3x^2 - 1)$
3p	3	1	$24x - 96$	2	1	$3x (1 - x^2)^{1/2}$
3d	3	2	-5!	2	2	$3 (1 - x^2)$

C. Résolution de l'équation de Schrödinger

L'atome d'hydrogène, les atomes hydrogénoïdes (c'est-à-dire ne possédant qu'un seul électron) et la molécule H_2^+ sont les seuls systèmes chimiques pour lesquels l'équation de Schrödinger électronique est soluble rigoureusement. Dans le cas d'un atome hydrogénoïde de nombre atomique Z_A , cette équation devient:

$$(2.14) \quad \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \Psi = E \Psi$$

Sa résolution conduit à une fonction d'onde $\Psi_{n, l, m}(r, \theta, \phi)$, qui, par définition, est appelée orbitale:

$$(2.15) \quad \Psi_{n, l, m}(r, \theta, \phi) = R_{n, l}(r) \Theta_{l, m}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

r , θ et ϕ sont les coordonnées polaires du système; n , l et m sont des nombres entiers respectivement appelés: nombre quantique principal, azimutal et magnétique ($1 \leq n \leq \infty$, $0 \leq l \leq (n-1)$, $-1 \leq m \leq 1$). $R_{n, l}(r)$ représente la partie spatiale de l'orbitale [II.4]:

$$(2.16) \quad R_{n, l}(r) = \sqrt{\frac{4(n-l-1)! Z^3}{[(n+l)!]^3 n^4 a_0^3}} \left(\frac{2Zr}{n a_0} \right)^l e^{-\frac{Zr}{n a_0}} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{n a_0} \right)$$

où a_0 est le rayon de la première orbite de Bohr (= 1 u.a.) et $L(x)$ sont les polynômes associés de Laguerre (voir Table 2.2). $\Theta_{l, m}(\theta)$ et $\Phi_m(\phi)$, les dépendances angulaires de Ψ , valent respectivement

$$(2.17) \quad \Theta_{l, m}(\theta) = P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

$$(2.18) \quad \Phi_m(\phi) = e^{im\phi}$$

où $P_l^m(x)$ sont les polynômes associés de Legendre (voir table 2.2).

L'énergie totale E correspondant à la fonction (2.15) ne dépend que du seul nombre quantique principal:

$$(2.19) \quad E(n) = -\frac{Z_A^2}{2n^2}$$

Chaque niveau d'énergie de l'atome d'hydrogène (excepté le niveau fondamental, $n = 1$) est donc dégénéré.

Pour des systèmes comprenant plus d'un électron, la résolution de l'équation de Schrödinger électronique nécessite l'adoption d'approximations supplémentaires.

a) Le Modèle Indépendant (MI)

En réalité, le terme gênant de l'hamiltonien à N électrons (2.7) est celui décrivant la répulsion électronique. En effet, il dépend des coordonnées de deux électrons sans possibilité de séparation des variables.

Imaginons que ce terme soit purement et simplement supprimé. L'opérateur devient alors:

$$(2.20) \quad H^{MI} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

Cet opérateur traduit une situation de N particules indépendantes, sans interaction entre elles. Dans ce cas, H peut s'écrire comme une somme d'opérateurs dépendants des coordonnées d'un seul électron:

$$(2.21) \quad H^{MI} = \sum_i h_i = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right)$$

La solution de l'équation de Schrödinger impliquant cet opérateur s'écrit comme un produit d'orbitales (fonctions à un seul électron) ψ_i ne dépendant des coordonnées que d'un seul électron:

$$(2.22) \quad \Psi_0^{MI} = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_N(N)$$

$\psi_i(i)$ est noté pour $\psi_i(x_i, y_i, z_i, \omega_i)$ où ω_i représente la coordonnée de spin. L'indice 0 indique que nous nous préoccupons de l'état propre d'énergie la plus basse, c'est-à-dire de l'état fondamental.

L'équation de Schrödinger revient alors à écrire une série d'équations monoélectroniques:

$$(2.23) \quad h_i^{MI} \psi_i(i) = \epsilon_i(i) \psi_i(i) \quad i = 1, \dots, N$$

où ϵ_i est la valeur propre de l'opérateur h_i^{MI} et a les dimensions d'une énergie. C'est pourquoi on l'appelle énergie monoélectronique ou énergie d'orbitale.

L'énergie électronique totale s'exprime comme la somme des énergies monoélectroniques (ϵ_i):

$$(2.24) \quad E_{\text{elec}}^{MI} = \sum_i^N \epsilon_i$$

Cependant, une fonction d'onde du type (2.22) ne vérifie pas le principe d'antisymétrie. Pour assurer l'antisymétrie, les orbitales doivent être arrangées sous forme d'un déterminant, appelé déterminant de Slater [II.6]:

$$(2.25) \quad \Psi_0^{MI} = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \dots & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

Le facteur $(N!)^{-1/2}$ est un facteur de normalisation assurant que le produit scalaire $\langle \Psi_0^{MI} | \Psi_0^{MI} \rangle$ vaut l'unité. Ajoutons qu'une orbitale $\psi_j(i)$, dépendant à la fois des coordonnées spatiales (r_i) et de spin (ω_i), peut être factorisée:

$$(2.26) \quad \psi_j(i) = \phi_j(r_i) g_j(\omega_i)$$

où $\phi_j(r_i)$ est la partie spatiale de l'orbitale et $g_j(\omega_i)$, la partie de spin. Généralement, $\psi_j(i)$ est appelée spin-orbitale, le terme d'orbitale étant réservé à la partie spatiale $\phi_j(r_i)$. La partie de spin prend la valeur $\alpha(\omega_i)$ pour un spin de $+1/2$ et $\beta(\omega_i)$ pour un spin de $-1/2$.

Dans le cas d'un système à couches fermées, c'est-à-dire qui ne possède pas d'électron non apparié, on construit habituellement le déterminant de Slater, pour l'état fondamental, en assignant un électron de spin α et un électron de spin β à chaque orbitale $\phi_j(i)$. Cela donne comme déterminant:

$$(2.27) \quad \Psi_0^{MI} = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) \alpha(1) & \phi_1(2) \alpha(2) & \dots & \phi_1(N) \alpha(N) \\ \phi_1(1) \beta(1) & \phi_1(2) \beta(2) & \dots & \phi_1(N) \beta(N) \\ \phi_2(1) \alpha(1) & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{\frac{N}{2}}(1) \beta(1) & \dots & \dots & \phi_{\frac{N}{2}}(N) \beta(N) \end{vmatrix}$$

b) Méthode de Hartree-Fock

Nous avons vu que la fonction d'onde (2.27) est la solution d'une équation où l'opérateur n'est pas l'opérateur hamiltonien complet. Le principe de la méthode de Hartree-Fock [II.7,II.8] est d'utiliser une fonction Φ de forme (2.27) avec l'opérateur hamiltonien complet, y compris les termes de répulsion électronique. Nous savons qu'une telle fonction n'est pas une fonction propre de $H_{\text{élec}}$. Toutefois, il est toujours permis de calculer une quantité E ayant les dimensions d'une énergie:

$$(2.28) \quad E = \langle \Phi | H_{\text{élec}} | \Phi \rangle$$

Rappelons que la fonction Φ est normalisée à l'unité.

A ce stade intervient le théorème des variations. Ce théorème stipule que, si F est une fonction quelconque, on a:

$$(2.29) \quad E' = \langle F | H_{\text{élec}} | F \rangle \geq E_0 = \langle \Psi_0 | H_{\text{élec}} | \Psi_0 \rangle$$

où E_0 et Ψ_0 sont l'énergie totale et la fonction d'onde exactes. Cela signifie en clair que l'énergie E (2.28), construite sur un déterminant de Slater, est toujours supérieure (ou égale si $\Phi = \Psi_0$) à l'énergie exacte E_0 .

En plus d'une simple indication sur la valeur de E ou sur la qualité de la fonction Φ , ce théorème peut être appliqué pour la recherche de la meilleure fonction Φ possible. En effet, on peut imaginer optimiser Φ de façon à minimiser la quantité E , le théorème des variations nous assurant que cette dernière sera toujours supérieure (ou égale dans le meilleur des cas) à E_0 .

La seule flexibilité à notre disposition dans la fonction d'onde (2.27) est le choix des orbitales ϕ_i . C'est pourquoi on minimise E en imposant:

$$(2.30) \quad \frac{\partial E}{\partial \varphi_i} = 0 \quad i = 1, \dots, N/2$$

tout en maintenant l'orthonormalité des orbitales, à savoir:

$$(2.31) \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

On déduit ainsi une équation appelée équation de Hartree-Fock dont la solution fournit les meilleures orbitales. Cette équation de Hartree-Fock est une équation aux valeurs propres de la forme

$$(2.32) \quad h_0(i) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

où $h_0(i)$ est un opérateur monoélectronique appelé opérateur de Fock:

$$(2.33) \quad h_0(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{\text{HF}}(i)$$

où le potentiel de Hartree-Fock $v^{\text{HF}}(i)$ s'écrit pour un système à couches fermées:

$$(2.34) \quad v^{\text{HF}}(i) = \sum_{j=1}^{N/2} (2J_j - K_j)$$

J_j est appelé opérateur de Coulomb et est tel que

$$(2.35) \quad J_j(i) \varphi_i(r_i) = \int \frac{\varphi_j^*(r_j) \varphi_j(r_j)}{r_{ij}} dr_j \varphi_i(r_i)$$

K_j est l'opérateur d'échange:

$$(2.36) \quad K_j(i) \varphi_i(r_i) = \int \frac{\varphi_j^*(r_j) \varphi_i(r_j)}{r_{ij}} dr_j \varphi_j(r_i)$$

Ce dernier résulte directement de la propriété d'antisymétrie de Φ . Le potentiel de Hartree-Fock $v^{\text{HF}}(i)$ peut être considéré comme le potentiel moyen ressenti par l'électron i , créé par la présence des autres électrons. On constate que $v^{\text{HF}}(i)$ dépend, au travers des opérateurs J_j et K_j , des orbitales des autres électrons et donc que l'opérateur de Fock dépend de ses propres solutions. L'équation (2.32) doit donc être résolue de façon itérative. C'est la méthode du champ self-consistant (Self-Consistent-Field, SCF).

La résolution de l'équation (2.32) fournit un jeu d'orbitales orthonormées $\{\varphi_k\}$ et d'énergies d'orbitale correspondantes $\{\epsilon_k\}$. Les $N/2$ orbitales de plus basse énergie $\{\varphi_a\}$ sont appelées orbitales moléculaires (O.M.) occupées. Le déterminant de Slater construit sur ces orbitales est la fonction d'onde de Hartree-Fock de l'état fondamental et est la meilleure approximation, au sens du théorème des variations et sous forme d'un seul déterminant, de l'état fondamental du système. Les orbitales de plus hautes énergies $\{\varphi_r\}$ sont appelées orbitales virtuelles ou inoccupées. Leur nombre est en principe infini.

L'énergie électronique totale de l'état fondamental s'écrit:

$$(2.37) \quad E_{\text{elec}}^{\text{HF}} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

où J_{ij} et K_{ij} sont des intégrales de la forme:

$$(2.38) \quad J_{ij} = \int \varphi_i^*(r_i) \int \frac{\varphi_j^*(r_j) \varphi_j(r_j)}{r_{ij}} dr_j \varphi_i(r_i) dr_i$$

$$(2.39) \quad K_{ij} = \int \varphi_i^*(r_i) \int \frac{\varphi_j^*(r_j) \varphi_i(r_j)}{r_{ij}} dr_j \varphi_j(r_i) dr_i$$

Remarquons que

- l'opérateur de Fock $h_0(i)$ diffère de l'opérateur monoélectronique h_i^{MI} du modèle indépendant (2.21) par la présence du terme $v^{HF}(i)$ décrivant l'interaction moyenne entre les électrons.
- cette interaction moyenne entre électrons fait apparaître une correction à l'énergie totale (2.37) par rapport à l'énergie totale du modèle indépendant (2.24).
- à ce stade, la seule approximation de la méthode de Hartree-Fock se trouve dans la forme (déterminant de Slater) de la fonction d'onde.
- habituellement, pour des raisons pratiques, les orbitales ϕ_i sont considérées comme réelles.

c) Méthode LCAO de Roothaan.

La résolution de l'équation de Hartree-Fock peut être faite soit de façon numérique, soit de façon analytique. Dans le premier cas, la résolution passe par l'intégration numérique de l'équation différentielle (2.32). Cette pratique est courante pour les calculs atomiques et de plus en plus fréquente pour les molécules diatomiques. Des recherches basées sur une formulation des équations dans l'espace des impulsions sont effectuées actuellement pour étudier des molécules polyatomiques et des chaînes infinies [II.9]. Toutefois, l'état de développement de ce type de résolution est encore à un stade trop préliminaire pour les molécules organiques qui nous intéressent.

Un remède à ces difficultés a été proposé par Roothaan [II.10] qui a montré que, en introduisant un jeu de fonctions de base connues, l'équation différentielle peut être convertie en un jeu d'équations algébriques et être résolue par les techniques matricielles habituelles.

Soit $\{\chi_q(\mathbf{r})\}$ un jeu de ω fonctions de base (réelles) sur lequel sont développées les orbitales moléculaires (inconnues) $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$:

$$(2.40) \quad \varphi_i = \sum_{q=1}^{\omega} c_{iq} \chi_q$$

Habituellement, on choisit comme fonctions de base des orbitales atomiques centrées sur les noyaux, d'où le nom de LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Pour qu'une base soit complète et que le développement (2.40) soit exact, le nombre ω de fonctions $\chi_q(\mathbf{r})$ doit être infini. Malheureusement, en pratique, ω est limité à un nombre fini. Dès lors, la méthode de Roothaan constitue une approximation supplémentaire dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

Les nouvelles inconnues du problème sont les coefficients c_{iq} développant les φ_i . En substituant (2.40) dans l'équation de Hartree-Fock (2.32), en multipliant scalairement à gauche les deux membres par $\langle \chi_p |$, on obtient:

$$(2.41) \quad \sum_q c_{iq} \langle \chi_p | h_0 | \chi_q \rangle = \epsilon_i \sum_q c_{iq} \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

En définissant - $\langle \chi_p | h_0 | \chi_q \rangle = F_{pq}$, c'est-à-dire un élément de la matrice carrée $(\omega * \omega)$ de Fock F
 - $\langle \chi_p | \chi_q \rangle = S_{pq}$, c'est-à-dire un élément de la matrice carrée $(\omega * \omega)$ de recouvrement
 S ,

la relation (2.41) devient:

$$(2.42) \quad \sum_q F_{pq} c_{iq} = \epsilon_i \sum_q S_{pq} c_{iq}$$

ou, sous forme matricielle,

$$(2.43) \quad F C = S C \epsilon$$

où C est la matrice carrée $(\omega * \omega)$ des coefficients LCAO et ϵ , la matrice diagonale des ω énergies d'orbitales ϵ_i . En méthode LCAO, la condition de normalisation (2.31) devient

$$(2.44) \quad C^\dagger S C = 1$$

La matrice de Fock est donc la représentation matricielle de l'opérateur h_0 dans la base des $\{\chi_q\}$:

$$(2.45) \quad F_{pq} = \langle \chi_p | h_0 | \chi_q \rangle \\ = T_{pq} - \sum_A^M Z_A V_{pq}(A) + \sum_r \sum_s D_{rs} [2(pq|rs) - (pr|qs)]$$

où

$$(2.46) \quad T_{pq} = \langle \chi_p | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_q \rangle$$

est une intégrale monoélectronique d'énergie cinétique,

$$(2.47) \quad V_{pq}(A) = \langle \chi_p | \frac{1}{r_{1A}} | \chi_q \rangle$$

est une intégrale monoélectronique d'attraction nucléaire,

$$(2.48) \quad D_{rs} = \sum_{a=1}^{N/2} c_{ar}^* c_{as}$$

est un élément de la matrice densité D ,

$$(2.49) \quad (pq|rs) = \int \int \chi_p^*(1) \chi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r^*(2) \chi_s(2) dr_1 dr_2$$

est une intégrale biélectronique d'interaction électronique (Coulomb et échange).

Dans les programmes de calcul, la résolution de l'équation matricielle (2.43) passe tout d'abord par une transformation des matrices F et S au moyen d'une matrice X :

$$(2.50) \quad X^\dagger F X = F'$$

$$(2.51) \quad X^\dagger S X = 1$$

$$(2.52) \quad X^{-1} C = C' \text{ ou } C = X C'$$

En substituant (2.52) dans (2.43) et en multipliant les deux membres par $X^\dagger$, on obtient:

$$(2.53) \quad X^\dagger F X C' = X^\dagger S X C' \epsilon$$

ou

$$(2.54) \quad \mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \epsilon$$

qui est la représentation matricielle d'un système aux valeurs propres. Les solutions $\mathbf{C}'$ sont obtenues en diagonalisant la matrice $\mathbf{F}'$. Les coefficients initiaux $\mathbf{C}$ sont calculés ensuite par la relation (2.52). L'énergie totale de la molécule est calculée comme suit:

$$(2.55) \quad E_0 = \sum_p \sum_q D_{pq} F_{pq} + \sum_p \sum_q D_{pq} T_{pq} - \sum_A^M \sum_p \sum_q D_{pq} V_{pq}(A) + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Terminons la description de cette méthode par deux remarques importantes pour la suite de notre travail:

- la matrice $\mathbf{F}$ dépendant de $\mathbf{D}$ et donc des coefficients c_{ip} , la résolution de (2.43) nécessite un processus itératif. En pratique, on considère que le calcul a convergé lorsque la variation des éléments de $\mathbf{D}$ d'une itération à l'autre n'excède pas un certain seuil (que nous avons fixé à 10^{-8} dans les calculs que nous discuterons par la suite). Le test de convergence sur la matrice densité $\mathbf{D}$ apporte beaucoup plus de précision à la fonction d'onde que le test de convergence sur l'énergie totale. En effet, l'énergie totale est beaucoup moins sensible à une erreur sur la fonction d'onde que la matrice densité.
- les matrices $\mathbf{C}$ et ϵ sont des matrices de dimension $\omega * \omega$. Le calcul SCF-LCAO fournit donc ω orbitales moléculaires dont les $N/2$ plus basses en énergie sont occupées tandis que les autres (au nombre de $\omega - N/2$) sont inoccupées.

D. Limitations de la méthode de Hartree-Fock.

La méthode que nous venons de décrire brièvement porte le nom complet de méthode de Hartree-Fock restreinte et s'applique aux systèmes à couches fermées (c'est-à-dire à nombre pair d'électrons) (Closed Shell - Restricted Hartree-Fock, CS-RHF). Le terme "restreinte" signifie que nous utilisons $N/2$ fonctions (orbitales) pour les N électrons du système en peuplant chaque orbitale de deux électrons de spin antiparallèle. Il faut considérer cette approche comme une restriction de la flexibilité de la méthode de Hartree-Fock générale. En effet, si on attribue des fonctions spatiales différentes pour les électrons à spin α et les électrons à spin β , on peut constater un abaissement de l'énergie totale. C'est la méthode de Hartree-Fock non restreinte (Unrestricted Hartree-Fock, UHF).

La limitation principale de la méthode de Hartree-Fock est l'erreur dite de corrélation. Elle provient du fait que la fonction d'onde électronique n'est décrite que par un seul déterminant de Slater. Cette forme de la fonction d'onde se traduit par l'apparition dans l'équation de Hartree-Fock, d'un potentiel moyen d'interaction entre électrons. L'erreur de corrélation est due au fait que la méthode de Hartree-Fock ne traite pas les interactions instantanées entre les électrons. Une mesure de cette erreur est l'énergie de corrélation (E_{corr}). Elle est définie comme étant la différence entre l'énergie exacte non relativiste du système (E_0) et l'énergie de Hartree-Fock (E_0):

$$(2.56) \quad E_{\text{corr}} = E_0 - E_0$$

En raison du théorème des variations, cette énergie (E_{corr}) est toujours négative.

Il existe plusieurs techniques de prise en compte de la corrélation électronique [II.1]. Parmi celles-ci citons la méthode d'interaction de configuration (Configuration Interaction, CI), la méthode du champ self-consistant multiconfigurationnel (Multiconfiguration Self Consistent Field, MCSCF) et l'approche perturbatrice de Möller-Plesset (MP).

Sans entrer dans aucun détail, précisons que la première (CI) consiste à construire la fonction d'onde électronique comme une combinaison linéaire de déterminants. Ces déterminants sont l'état fondamental Φ_0 (ne contenant que les orbitales occupées) et tous les déterminants résultant de l'excitation d'un ou plusieurs électrons d'une O.M. occupée vers une O.M. virtuelle. On trouve donc parmi ceux-ci les monoexcitations Φ_a^r , résultant de l'excitation d'un électron de l'orbitale φ_a vers l'orbitale φ_r , les diexcitations Φ_{ab}^{rs} , etc. La fonction d'onde électronique s'écrit alors:

$$(2.57) \quad \Psi_0 = c_0 \Phi_0 + \sum_a \sum_r c_a^r \Phi_a^r + \sum_a \sum_b \sum_r \sum_s c_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \dots$$

Le principe de la méthode est de déterminer les coefficients c_0 , c_a^r , c_{ab}^{rs} , ... par application du processus variationnel.

Si la base était infinie, et donc si le nombre d'orbitales moléculaires virtuelles était infini, on disposerait d'un nombre infini de déterminants et la fonction d'onde (ainsi que l'énergie) serait exacte. En pratique, le nombre d'orbitales moléculaires virtuelles est limité et on ne peut, par cette méthode, calculer qu'une fraction de l'énergie de corrélation.

La méthode MCSCF est basée sur le même principe. La différence résulte du fait que l'on utilise le principe variationnel pour déterminer à la fois les coefficients de la relation (2.57) et les orbitales (ou les coefficients LCAO) à utiliser dans le développement d'interactions de configuration.

La troisième méthode citée (MP) consiste à introduire un hamiltonien électronique généralisé H_λ :

$$(2.58) \quad H_\lambda = H^{\text{HF}} + \lambda V$$

où H^{HF} est la somme des opérateurs monoélectroniques de Hartree-Fock:

$$(2.59) \quad H^{HF} = \sum_i^N h_0(i)$$

et λV est la perturbation définie comme suit:

$$(2.60) \quad \lambda V = \lambda (H_{\text{elec}} - H^{HF})$$

où H_{elec} est l'opérateur hamiltonien électronique exact (2.7). λ est un paramètre sans dimension. Si $\lambda = 0$, $H_\lambda = H^{HF}$. Si $\lambda = 1$, $H_\lambda = H_{\text{elec}}$. Il est facile de voir à partir de relations (2.7) et (2.33) que:

$$(2.61) \quad H_{\text{elec}} - H^{HF} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N v^{HF}(i)$$

On applique alors la méthode des perturbations indépendantes du temps (sur laquelle nous reviendrons par la suite) pour aboutir à une expression approximative de l'énergie de corrélation du deuxième ordre de la forme:

$$(2.62) \quad E_{\text{corr}}^{MP} = 2 \sum_{ab}^{N/2} \sum_{rs} \frac{(ar|bs)(ra|sb)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} - \sum_{ab}^{N/2} \sum_{rs} \frac{(ar|bs)(rb|sa)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

Un des avantages de la méthode de Möller-Plesset (MP) par rapport à la méthode d'interaction de configuration (CI) est qu'elle est cohérente en taille. Cela signifie que

$$(2.63) \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{E^{MP}}{N} = a$$

où a est une valeur finie non nulle. Ce n'est malheureusement pas le cas de la méthode d'interaction de configuration pour laquelle

$$(2.64) \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{E^{CI}}{N} = 0$$

En clair, pour le traitement de la corrélation dans les chaînes infinies (polymères), la méthode d'interaction de configuration n'est d'aucun secours. Il faut donc utiliser d'autres techniques comme la méthode Möller-Plesset.

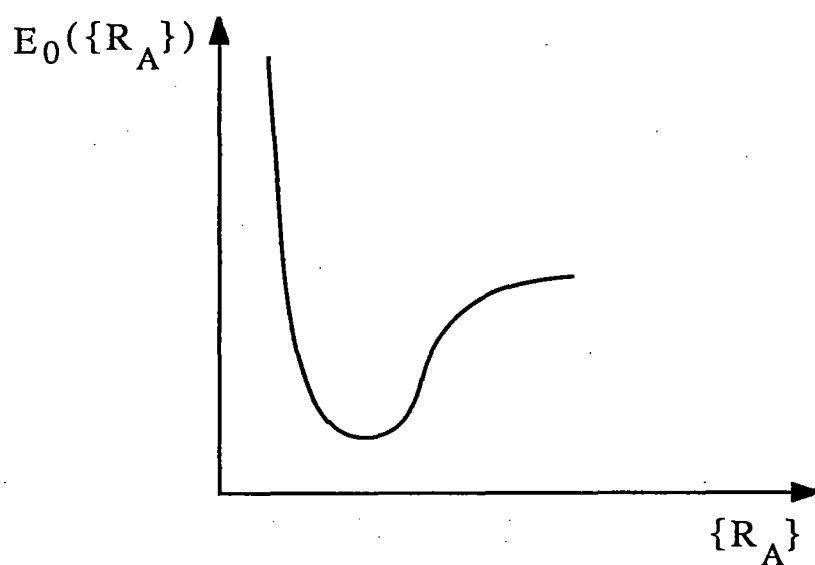


Figure 2.1: Illustration schématique d'une surface de potentiel.

2. CALCUL DE PROPRIETES AUTRES QUE LES HYPERPOLARISABILITES

A. Energie totale

L'énergie totale électronique est la valeur attendue de l'hamiltonien électronique:

$$(2.65) \quad E_{\text{elec}} = \langle \Phi_0 | H_{\text{elec}} | \Phi_0 \rangle$$

$$= \sum_p \sum_q D_{pq} [F_{pq} + T_{pq} - \sum_A^M V_{pq}(A)]$$

Rappelons que E_{elec} dépend de façon paramétrique des distances intermoléculaires.

Une fois résolu le problème électronique, on peut résoudre le problème du mouvement des noyaux. Pour cela, on forme un hamiltonien nucléaire décrivant le mouvement des noyaux dans le champ moyen des électrons, en remplaçant, dans (2.6), les coordonnées électroniques par leur valeur attendue, moyennée sur la fonction d'onde électronique:

$$(2.66) \quad H_{\text{nucl}} = - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \langle \Phi_0 | H_{\text{elec}} | \Phi_0 \rangle + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

$$= - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{\text{elec}}(\{R_A\}) + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

$$= - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_0(\{R_A\})$$

L'énergie totale $E_0(\{R_A\})$ fournit donc un potentiel pour le mouvement des noyaux. Cette fonction constitue ce qu'on appelle une surface d'énergie potentielle, comme montrée schématiquement à la figure 2.1.

Les solutions de l'équation de Schrödinger nucléaire:

$$(2.67) \quad H_{\text{nucl}} \Phi_{\text{nucl}} = E \Phi_{\text{nucl}}$$

décrivent les mouvements de vibration, de rotation et de translation de la molécule.

Ce qui est plus intéressant pour nous, c'est qu'il est possible de déterminer la structure d'équilibre de la molécule par la recherche du minimum de la fonction $E_0(\{\mathbf{R}_A\})$. C'est ce que l'on appelle l'optimisation de géométrie.

Pratiquement, la méthode la plus simple pour optimiser la structure d'une molécule est de calculer l'énergie totale pour plusieurs configurations nucléaires, d'interpoler numériquement ces résultats et de déterminer la configuration la plus stable. Malheureusement, cette procédure se révèle d'une grande lourdeur du point de vue du temps de calcul. C'est pourquoi les chimistes théoriciens ont mis au point des stratégies qui permettent d'accélérer la procédure d'optimisation de géométrie. Actuellement, la procédure de routine comprend deux étapes. La première consiste à calculer des forces $\mathbf{f}$ qui agissent sur les noyaux dans leur configuration initiale. Ces forces sont obtenues par dérivation de l'énergie totale par rapport aux différentes coordonnées nucléaires:

$$(2.68) \quad \mathbf{f}_A = - \frac{\partial E_0}{\partial \mathbf{R}_A}$$

La seconde étape correspond à la minimisation de ces forces, ce qui fournit une nouvelle configuration nucléaire. Le calcul Hartree-Fock est alors effectué sur cette nouvelle configuration et la même procédure est répétée jusqu'à ce que les forces sur les atomes soient inférieures à un certain seuil fixé au départ. Tout en étant encore relativement lourde à effectuer, cette technique d'optimisation s'avère très utile, surtout lors du calcul sur des molécules non encore synthétisées ou pour lesquelles il n'existe pas de données cristallographiques fiables.

Notons que la géométrie optimisée correspond à la géométrie de la molécule dont les noyaux seraient au repos. Elle ne correspond pas à la réalité puisqu'en fait, les noyaux sont

perpétuellement en mouvement, même à la température de 0 K, en raison du point zéro de vibration. On peut toutefois considérer que la géométrie optimisée représente une bonne approximation de la structure moyenne telle qu'elle peut être obtenue par la méthode de diffraction des rayons X.

B. Charges atomiques.

La densité de charge $\rho(\mathbf{r})$,

$$(2.69) \quad \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\varphi_a(\mathbf{r})|^2$$

est définie de manière à ce que $\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ soit la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume $d\mathbf{r}$ situé en $\mathbf{r}$. L'intégrale de la densité de charge sur tout l'espace n'est rien d'autre que le nombre total d'électrons:

$$(2.70) \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2 \sum_a^{N/2} \int |\varphi_a(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N$$

En méthode LCAO, $\rho(\mathbf{r})$ devient:

$$(2.71) \quad \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_p \sum_q D_{pq} \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r})$$

où D_{pq} est un élément de la matrice densité (2.48). L'intégration de $\rho(\mathbf{r})$ donne:

$$(2.72) \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2 \sum_p \sum_q D_{pq} \int \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2 \sum_p \sum_q D_{pq} S_{pq} = N$$

Il est parfois souhaitable de répartir les électrons sur différentes parties de la molécule (atomes, liaisons, ...). Par exemple, il peut être utile de définir la charge électronique totale d'un atome au sein de la molécule afin de pouvoir quantifier les mouvements de densité électronique. Mulliken a proposé une manière d'effectuer ces "découpages" de la densité électronique: c'est l'analyse de population de Mulliken [II.11]. Il définit tout d'abord la population nette D_{pp} qui représente le nombre d'électrons associés à une fonction de base χ_p : c'est le terme diagonal de la sommation (2.72) (pour lequel $S_{pp} = 1$). Les composantes hors-diagonales de (2.72) représentent chacune la moitié de la population de recouvrement Q_{pq} entre les orbitales χ_p et χ_q :

$$(2.73) \quad Q_{pq} = D_{pq} S_{pq} + D_{qp} S_{qp} = 2 D_{pq} S_{pq}$$

Le nombre total d'électrons s'écrit en terme des D_{pq} et Q_{pq} de la façon suivante:

$$(2.74) \quad N = 2 \left[\sum_p D_{pp} + \sum_p \sum_{q>p} Q_{pq} \right]$$

Il est également possible de partitionner la charge totale en contributions appartenant toutes à une seule fonction χ_p (et non à une paire de fonctions comme Q_{pq}): c'est la population globale q_p

$$(2.75) \quad q_p = 2 \left[D_{pp} + \sum_{q \neq p} D_{pq} S_{pq} \right]$$

et

$$(2.76) \quad \sum_p q_p = N$$

Si on effectue la sommation des q_p pour les orbitales χ_p appartenant à un seul atome A, on obtient la population atomique globale:

$$(2.77) \quad q_p^A = \sum_{p \in A} q_p$$

La charge nette de l'atome A au sein de la molécule s'écrit alors

$$(2.78) \quad q_A = Z_A - q_p^A$$

Remarquons que ce schéma d'analyse de population n'est ni absolu, ni unique. Il en existe d'autres (comme par exemple celui de Löwdin [II.1]) qui sont tout aussi arbitraires. De toute façon, il faut faire preuve de beaucoup de prudence dans l'interprétation physique des résultats de ces analyses. Par exemple, il est absolument nécessaire que les bases de fonctions soient bien balancées, c'est-à-dire réparties équitablement sur tous les atomes de la molécule, pour que tel ou tel atome ne soit pas artificiellement favorisé du point de vue de la représentation. Dans notre travail, nous utiliserons les charges atomiques nettes et les populations de recouvrement comme mesure de la délocalisation électronique dans les chaînes conjuguées (voir chapitre IV).

C. Moment dipolaire

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, une des propriétés que nous avons évaluées à maintes reprises est le moment dipolaire de la molécule. Un des moyens de déterminer cette quantité est de calculer la valeur attendue de l'opérateur qui y correspond. Ce dernier s'écrit (en unités atomiques):

$$(2.79) \quad \mu_{op} = - \sum_i^N \mathbf{r}_i + \sum_A^M Z_A \mathbf{R}_A$$

Le moment dipolaire de la molécule est donné par:

$$\begin{aligned}
 (2.80) \quad \mu &= \langle \Phi_0 | \mu_{op} | \Phi_0 \rangle \\
 &= \langle \Phi_0 | - \sum_i \mathbf{r}_i + \sum_A^M Z_A \mathbf{R}_A | \Phi_0 \rangle \\
 &= \langle \Phi_0 | - \sum_i \mathbf{r}_i | \Phi_0 \rangle + \sum_A^M Z_A \mathbf{R}_A
 \end{aligned}$$

L'opérateur moment dipolaire électronique ($-\sum \mathbf{r}_i$) est une somme d'opérateurs monoélectroniques. Il est aisé de montrer que tout élément de matrice $\langle \Phi_0 | \mathfrak{v} | \Phi_0 \rangle$ (où Φ_0 est un déterminant de Slater construit à partir de $N/2$ orbitales φ_a et $\mathfrak{v} = \sum h(i)$ est une somme d'opérateurs monoélectroniques) vaut:

$$(2.81) \quad \langle \Phi_0 | \mathfrak{v} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \sum_i^N h(i) | \Phi_0 \rangle = 2 \sum_a^{N/2} \langle \varphi_a | h | \varphi_a \rangle$$

Appliqué à notre cas, cela donne pour le moment dipolaire:

$$(2.82) \quad \mu_{elec} = \langle \Phi_0 | - \sum_i \mathbf{r}_i | \Phi_0 \rangle = -2 \sum_a^{N/2} \langle \varphi_a | \mathbf{r} | \varphi_a \rangle$$

Dans le cadre de la méthode LCAO, après substitution de φ_a par la relation (2.40), le moment dipolaire électronique devient:

$$(2.83) \quad \mu_{elec} = -2 \sum_p \sum_q D_{pq} \langle \chi_p | \mathbf{r} | \chi_q \rangle$$

de sorte que le moment dipolaire total s'écrit:

$$(2.84) \quad \mu = -2 \sum_p \sum_q D_{pq} \langle \chi_p | \mathbf{r} | \chi_q \rangle + \sum_A^M Z_A \mathbf{R}_A$$

Nous verrons dans le chapitre suivant qu'il existe une autre manière de calculer le moment dipolaire, qui, pour des bases standard, est identique à celle-ci.

D. Potentiel d'ionisation, électroaffinité et énergie de transition optique

Nous avons évalué ces quantités en nous basant sur le théorème de Koopmans. Soit un déterminant de Hartree-Fock à N électrons $N\Phi_0$. Le potentiel d'ionisation, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour extraire un électron de l'orbitale occupée φ_a (et donc passer à un déterminant à $(N - 1)$ électrons $(N - 1)\Phi_a$ avec les mêmes orbitales) vaut l'opposé de l'énergie de l'orbitale φ_a ($= -\epsilon_a$). De même, l'électroaffinité, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour ajouter un électron dans l'orbitale virtuelle φ_r (et donc passer à un déterminant à $(N + 1)$ électrons $(N + 1)\Phi_r$ avec les mêmes orbitales) vaut $-\epsilon_r$. Ce théorème est aisément démontré en effectuant la différence entre les énergies de l'état fondamental et des états ionisés calculées à partir de la relation (2.37). L'application de ce théorème est toutefois une approximation. En effet, la fonction d'onde de Koopmans de l'état ionisé (positif ou négatif) ne correspond pas à la fonction d'onde Hartree-Fock optimale de cet état. L'énergie des états ionisés peut être abaissée si l'on redétermine complètement cette fonction d'onde. Dans ce dernier cas, la distribution électronique peut se relaxer autour du trou ou autour de l'électron supplémentaire, ce qui stabilise le système. On peut donc supposer que le théorème de Koopmans fournit un potentiel d'ionisation plus élevé que celui calculé comme la différence entre les énergies de Hartree-Fock de l'état ionisé et de l'état fondamental.

Toutefois, la correspondance entre les potentiels d'ionisation calculés par le théorème de Koopmans et les potentiels d'ionisation expérimentaux est parfois relativement bonne, en raison des corrections de corrélation électronique qui vont dans le sens opposé aux corrections de relaxation. En effet, l'énergie de corrélation est plus importante pour les systèmes à plus grand nombre d'électrons, et donc pour l'état fondamental (par rapport aux états ionisés positivement). Par conséquent, l'effet d'abaissement de l'énergie de l'état ionisé par relaxation est compensé partiellement par la surestimation de l'énergie de l'état fondamental par erreur de corrélation.

Nous avons aussi calculé l'énergie de première transition optique (ΔE) comme la différence entre les énergies de la dernière orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la première non occupée (LUMO):

$$(2.85) \quad \Delta E = \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}$$

Spécifions que les chiffres que nous obtenons de la sorte sont sans aucune signification physique en raison même de la nature des orbitales moléculaires virtuelles obtenues par la méthode de Hartree-Fock. En effet, comme nous l'avons vu ci-dessus, ces orbitales virtuelles doivent être associées à un système à $(N + 1)$ électrons et non à un état excité à N électrons. Il s'en suit que les énergies de ces orbitales et particulièrement de la première sont systématiquement trop hautes pour pouvoir donner une idée de l'énergie réelle de transition entre l'état fondamental et les états excités. Nous avons fait ce travail uniquement pour comparer quelques systèmes entre eux en présupposant que l'évolution déduite de ces valeurs correspond à l'évolution des énergies de transition expérimentales.

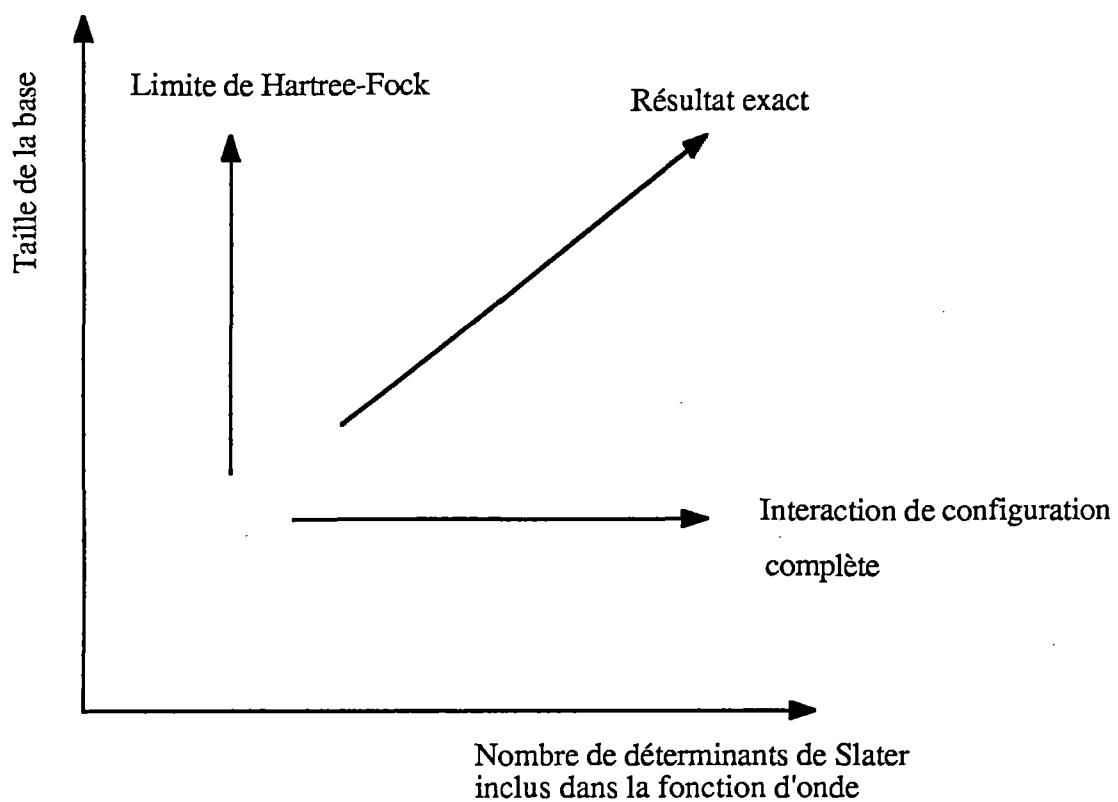


Figure 2.2: Représentation schématique des modèles théoriques, montrant l'influence de l'amélioration de la base (verticalement) et de la corrélation électronique (horizontalement).

3. BASES DE FONCTIONS

La résolution de l'équation de Hartree-Fock nécessite, en méthode de Roothaan, le choix d'une base de fonctions sur laquelle sont développées les orbitales moléculaires. Ce choix est d'une importance considérable dans la pratique des calculs: la base détermine en effet la qualité des résultats obtenus mais aussi le prix (c'est-à-dire le temps de calcul) à payer pour obtenir ces résultats. La figure 2.2 reprend un schéma bien connu représentant l'effet sur la qualité du calcul, de l'amélioration de la base d'une part et de la corrélation d'autre part. On constate que l'importance de la base est quasi équivalente à celle de la corrélation électronique pour l'obtention de résultats de grande qualité. Cela signifie qu'introduire de la corrélation dans un calcul qui, par ailleurs, est effectué avec une mauvaise base ne paraît pas être une solution. Pour notre part, nous sommes partisans d'augmenter la qualité de la base avant d'augmenter la qualité de la méthode.

Au moment du choix de la base, il faut être conscient du fait qu'une base adéquate pour une propriété donnée ne l'est pas nécessairement pour une autre propriété. C'est la raison pour laquelle, dans cette section, nous nous limitons à la description générale des bases standard que nous avons utilisées au cours de notre thèse. Nous reviendrons sur la motivation du choix de chacune d'elles en fonction de la propriété étudiée au moment où nous discuterons précisément cette propriété.

Toutes les bases que nous avons utilisées (à quelques exceptions près) sont les bases proposées par Pople et ses collaborateurs [II.12-II.14]. Elles sont toutes constituées de fonctions gaussiennes (primitives) g_v contractées en différentes orbitales atomiques χ_p :

$$(2.86) \quad \chi_p(\mathbf{r}) = \sum_v d_{pv} g_v(\alpha_v, \mathbf{r})$$

Il faut savoir que les fonctions de base les plus appropriées à la description de la densité électronique sont, sans nul doute, les fonctions de Slater. La fonction de type 1s de Slater s'écrit:

$$(2.87) \quad S_{1s}(\zeta, \mathbf{r}) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta|\mathbf{r}|}$$

Leur forme est directement déduite des orbitales solutions des atomes hydrogénoïdes (2.16). Malheureusement, elles sont très peu pratiques car elles donnent lieu à des intégrales extrêmement lourdes à résoudre. C'est pourquoi on préfère utiliser des fonctions gaussiennes g_v de forme (gaussienne 1s):

$$(2.88) \quad g_v(\alpha_v, \mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha_v}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_v|\mathbf{r}|^2}$$

En effet, grâce à la propriété remarquable que le produit de deux gaussiennes redonne une gaussienne, les intégrales multiélectroniques sont relativement faciles à évaluer. Toutefois, la comparaison des relations (2.80 et 2.87) montre que la dépendance des deux types de fonctions vis-à-vis de $|\mathbf{r}|$ diffère assez nettement. Tout d'abord, la dérivée en $|\mathbf{r}| = 0$ a une valeur finie dans le cas d'une fonction de Slater et vaut zéro dans le cas d'une gaussienne. Ensuite, à de grandes valeurs de $|\mathbf{r}|$, la gaussienne décroît beaucoup plus rapidement que la fonction de Slater.

Un remède à ce mauvais comportement des fonctions gaussiennes est d'utiliser une combinaison linéaire de plusieurs gaussiennes pour représenter une fonction de Slater (2.86). La longueur du développement, les coefficients de contraction d_{pv} et les exposants α_v , peuvent être ajustés de façon à ce que la fonction $\chi_p(\mathbf{r})$ reproduise au mieux une fonction de Slater.

Dans le cas de la base STO-3G [II.12], chaque orbitale est une combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes primitives qui sont ajustées pour reproduire les différentes orbitales de Slater. Par exemple, la fonction 1s de l'atome d'hydrogène optimisée pour reproduire la fonction de Slater 1s d'exposant $\zeta = 1.24$ est donnée par:

$$(2.89) \quad \chi_{1s}^{\text{STO-3G}} = 0.444635 g_{1s}(0.168856) + 0.535328 g_{1s}(0.623913) + 0.154329 g_{1s}(3.42525)$$

La base STO-3G est appelée base minimale par le fait qu'elle ne comprend que les orbitales atomiques des atomes isolés (1s pour l'atome d'hydrogène, 1s, 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z pour l'atome de carbone). Ajoutons que cette base a été optimisée pour que certaines propriétés telle la géométrie moléculaire soient bien reproduites.

La deuxième base que nous avons utilisée est la base 4-31G [II.13]. Au contraire de la base STO-3G, la base 4-31G n'est plus une base minimale. En effet, les fonctions décrivant les électrons de valence (2s et 2p pour l'atome de carbone) sont doublées. La première de ces fonctions résulte de la contraction de trois fonctions gaussiennes, la seconde n'est constituée que d'une seule primitive. Les orbitales de cœur (1s pour le carbone) sont une contraction de quatre gaussiennes. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'orbitale 1s est également doublée, la première fonction étant le résultat de la contraction de trois primitives gaussiennes et la deuxième ne comprenant qu'une seule gaussienne. La base 6-31G est semblable à la base 4-31G sinon que les fonctions de cœur sont représentées par 6 gaussiennes (au lieu de 4). Par l'apport de ces fonctions supplémentaires, la flexibilité de ces deux bases est augmentée par rapport à celle de la base minimale STO-3G. Nous aurons notamment à les comparer quant à leur efficacité pour le calcul des (hyper)polarisabilités.

Finalement nous avons effectué quelques calculs au moyen de bases de type 6-31G augmentées par des fonctions de polarisation, c'est-à-dire des fonctions de nombre quantique azimutal supérieur à celui des orbitales occupées dans les atomes isolés (de type p pour l'hydrogène, de type d pour le carbone). C'est notamment la base 6-31G** [II.14]. Si la présence de telles fonctions apporte plus de flexibilité à la base, notamment pour la description des déplacements de charges loin des centres nucléaires, elle augmente aussi fortement les temps de calcul. Il s'agit de réaliser continuellement un compromis entre la qualité souhaitée pour les résultats et le prix à payer pour les obtenir.

4. CONCLUSION

Il existe deux grandes classes de calculs (Hartree-Fock ou autre) en chimie quantique. Ce sont les calculs "ab initio" d'une part et semi-empiriques d'autre part. Les calculs de type *ab initio* sont caractérisés par le fait qu'aucune approximation n'est effectuée lors de l'évaluation des (nombreuses) intégrales. Les seules données du calcul sont la géométrie et la base de fonctions. Par contre, dans les approches semi-empiriques, diverses approximations sont introduites lors du calcul des intégrales. De plus les termes négligés sont remplacés par des données expérimentales ou par des expressions semi-empiriques contenant des paramètres numériques qui sont ajustés pour reproduire certains résultats expérimentaux.

L'avantage des méthodes semi-empiriques réside dans le fait qu'elles peuvent fournir de bons résultats dans des temps de calculs bien inférieurs à ce que demandent les calculs *ab initio* produisant la même qualité. Toutefois, une certaine qualité ne peut être obtenue que si les paramètres introduits dans le calcul sont choisis pour donner ces résultats. En clair, si on souhaite évaluer telle propriété, on est amené à optimiser les paramètres de telle sorte que le calcul reproduise des valeurs expérimentales connues de cette propriété. Ensuite le calcul peut être effectué sur des molécules non encore testées expérimentalement.

Pour notre part, nous décelons deux dangers à cette approche. Tout d'abord, les paramètres optimisés sur une propriété spécifique fournissent des résultats peu probants pour d'autres propriétés. Il est souvent nécessaire de réaliser l'optimisation de ces paramètres pour chaque propriété étudiée. Dès lors, il est difficile d'obtenir une série de propriétés à un même niveau de qualité comme cela peut être le cas par des calculs *ab initio*. D'autre part, lors de l'analyse de résultats de calculs semi-empiriques, il est parfois délicat de distinguer un effet chimique nouveau et intéressant d'une faiblesse ou d'une incohérence de la méthode. Nous préférons l'utilisation des méthodes *ab initio* par lesquelles il nous paraît plus aisé et surtout plus fiable de tirer des enseignements sur l'évolution de certaines propriétés. Spécialement lorsque ce qui est recherché

Table 2.3: Structure du programme GAUSSIAN 82.

LINK	fonction
L101	Lecture de la géométrie sous forme de distances et d'angles de liaison
L102	Contrôle de l'optimisation de géométrie
L202	Transformations en coordonnées cartésiennes Calcul des distances interatomiques Recherche du groupe de symétrie
L301	Génération de la base
L302	Calcul des intégrales monoélectroniques
L303	Calcul des intégrales moment dipolaire
L311	Calcul des intégrales biélectroniques
L401	Génération des coefficients LCAO de départ
L501	Partie du champ self-consistant
L601	Calcul de l'énergie totale Calcul du moment dipolaire Analyse de population de Mulliken
L702 L703 }	Optimisation de géométrie

n'est pas la reproduction quantitative de résultats expérimentaux connus mais bien des tendances semi-quantitatives susceptibles d'orienter les travaux de synthèse.

Terminons en mentionnant que l'ensemble de nos calculs ont été réalisés au moyen des programmes de calcul *ab initio* GAUSSIAN 80 et 82 de la Carnegie-Melon University [II.15]. Ces programmes sont composés d'une série de sous-programmes indépendants (appelés LINKS) qui effectuent chacun une partie bien précise du calcul Hartree-Fock. La table 2.3 reprend l'ensemble des LINKS appelés lors de la réalisation d'un calcul standard. Elle nous permettra de situer exactement les modifications que nous y avons apportées.

CHAPITRE III

ETUDE FORMELLE DU CALCUL D'(HYPER)POLARISABILITES

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des travaux effectués sur l'aspect formel du calcul des polarisabilités et hyperpolarisabilités. Cette étude a comme double but d'analyser et de comparer certaines méthodes de calcul de ces grandeurs et d'autre part de définir et de développer des améliorations à inclure à ces méthodes pour qu'elles donnent les résultats les plus fiables tout en restant praticables sur des systèmes d'intérêt en optique non linéaire.

1. PRINCIPE GENERAL DU CALCUL QUANTIQUE DES POLARISABILITES ET HYPERPOLARISABILITES

Les (hyper)polarisabilités sont des quantités qui décrivent la réponse du système à un champ électrique. Ce champ électrique (F), quel qu'il soit, doit être considéré comme un agent perturbateur du système étudié. De plus l'importance de la perturbation ressentie par la molécule est directement proportionnelle à l'intensité du champ. C'est pourquoi on écrit l'hamiltonien de la molécule en présence du champ électrique comme étant:

$$(3.1) \quad H(F) = H_0 + F H'$$

A champ nul, H est égal à l'hamiltonien non perturbé H_0 , l'ampleur de la perturbation augmentant avec l'intensité du champ appliqué. Il faut à présent définir la nature de H' . Il doit être tel que $F H'$ représente l'énergie d'interaction entre le champ électrique et la molécule.

On sait que, par définition:

$$(3.2) \quad F(r) = - \nabla V(r)$$

où V est le potentiel (scalaire) électrostatique. Choisissons une composante F_z du vecteur F . Cette composante s'écrit:

$$(3.3) \quad F_z = - \frac{\partial V}{\partial z}$$

L'intégration de cette équation donne:

$$(3.4) \quad \int dV = - \int F_z dz$$

Considérons à ce stade que le champ F_z est constant sur le domaine d'intégration, c'est-à-dire sur les dimensions de la molécule. Dans ce cas:

$$(3.5) \quad V = -F_z z$$

Or, l'énergie W d'une particule chargée dans un potentiel V est donnée par la relation

$$(3.6) \quad W = q V(r)$$

où q est la charge de la particule et r , son vecteur position. D'où, en utilisant la relation (3.5),

$$(3.7) \quad W = -F_z q z$$

On peut généraliser les expressions (3.6) et (3.7) pour un ensemble de charges q_j :

$$(3.8) \quad W = \sum_j q_j V(r_j)$$

$$(3.9) \quad W = -F_z \sum_j q_j z_j$$

Or, par définition, la composante suivant z du moment dipolaire s'écrit

$$(3.10) \quad \mu_z = \sum_j q_j z_j$$

Dès lors, l'énergie d'interaction entre le champ F_z et l'ensemble des charges q_j devient:

$$(3.11) \quad W = -F_z \mu_z$$

En toute généralité:

$$(3.12) \quad W = - \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{\mu} = - \mathbf{F} \cdot \sum_j q_j \mathbf{r}_j$$

Nous devons revenir sur les implications de l'hypothèse d'un champ constant que nous avons introduite pour obtenir l'équation (3.5). Elle peut signifier que le champ appliqué est un champ statique homogène, créé par les deux plaques d'un condensateur plan par exemple. Dans le cas d'un champ électrique associé à une onde électromagnétique, la validité de cette hypothèse dépend de la longueur d'onde du rayonnement. La longueur d'onde des rayonnements optiques varie entre 10^2 et 10^6 Å tandis que les dimensions moléculaires sont de l'ordre de quelques ångströms. On peut donc admettre que l'intensité du champ électrique optique varie peu sur le domaine moléculaire et que l'hypothèse de départ est fondée. Vu que l'énergie d'interaction (et d'autres propriétés) s'exprime alors en terme de moment dipolaire, cette hypothèse est appelée approximation dipolaire. Sous certaines conditions, elle peut ne plus être vérifiée. Il faut alors inclure les termes d'ordre supérieur dans l'énergie d'interaction (moment quadripolaire * dérivée du champ, etc.) [III.1].

Lorsque l'approximation est justifiée, l'hamiltonien total perturbé est donné par:

$$(3.13) \quad \begin{aligned} H &= H_0 - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F} \\ &= H_0 - \mathbf{F} \cdot \sum_j q_j \mathbf{r}_j \end{aligned}$$

En séparant la sommation sur j en une sommation sur les électrons et une sommation sur les noyaux, on obtient, en unités atomiques:

$$(3.14) \quad H = H_0 + \mathbf{F} \cdot \left[\sum_i^N \mathbf{r}_i - \sum_A^M z_A \mathbf{R}_A \right]$$

ou encore

$$(3.15) \quad H' = \sum_i^N r_i - \sum_A^M z_A R_A$$

Traisons à présent le cas idéal où:

$$(3.16) \quad H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$$

$$(3.17) \quad H(F) \Psi(F) = E(F) \Psi(F)$$

Particularisons à un champ dirigé dans la direction z . Le développement de l'énergie $E(F_z)$ en série de Taylor par rapport au champ électrique F_z autour du point $F_z = 0$ donne ($E(0) = E_0$):

$$(3.18) \quad E(F_z) = E_0 + \left(\frac{dE}{dF_z} \right)_0 F_z + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{dF_z^2} \right)_0 F_z^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3E}{dF_z^3} \right)_0 F_z^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{d^4E}{dF_z^4} \right)_0 F_z^4 + \dots$$

Prenons la dérivée de $E(F)$ par rapport à F_z :

$$(3.19) \quad \frac{dE(F_z)}{dF_z} = \left(\frac{dE}{dF_z} \right)_0 + \left(\frac{d^2E}{dF_z^2} \right)_0 F_z + \frac{1}{2} \left(\frac{d^3E}{dF_z^3} \right)_0 F_z^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^4E}{dF_z^4} \right)_0 F_z^3 + \dots$$

Or, d'après (3.17):

$$(3.20) \quad E(F_z) = \langle \Psi(F_z) | H_0 - \mu_z F_z | \Psi(F_z) \rangle$$

De plus, le théorème d'Hellmann-Feynman établit que:

$$\begin{aligned}
 (3.21) \quad \frac{dE(F_z)}{dF_z} &= \frac{d \langle \Psi(F_z) | H_0 - \mu_z F_z | \Psi(F_z) \rangle}{dF_z} = \langle \Psi(F_z) | \frac{\partial (H_0 - \mu_z F_z)}{\partial F_z} | \Psi(F_z) \rangle \\
 &= \langle \Psi(F_z) | -\mu_z | \Psi(F_z) \rangle \\
 &= - \langle \mu_z \rangle
 \end{aligned}$$

Nous reviendrons plus loin dans ce chapitre sur les conditions précises d'application de ce théorème. Signalons dès à présent qu'il est aisément démontrable dans le cas où Ψ est une fonction propre de H .

En appliquant ce théorème à la relation (3.19), on obtient:

$$(3.22) \quad \langle \mu_z \rangle = - \left(\frac{dE}{dF_z} \right)_0 - \left(\frac{d^2 E}{dF_z^2} \right)_0 F_z - \frac{1}{2} \left(\frac{d^3 E}{dF_z^3} \right)_0 F_z^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^4 E}{dF_z^4} \right)_0 F_z^3 + \dots$$

Lors de la définition de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités, nous avons vu que (1.10)

$$(3.23) \quad \mu_z = \mu_{0z} + \alpha_{zz} F_z + \beta_{zzz} F_z F_z + \gamma_{zzzz} F_z F_z F_z + \dots$$

La comparaison des relations (3.22) et (3.23) donne:

$$(3.24) \quad \mu_{0z} = - \left(\frac{dE(F)}{dF_z} \right)_0$$

$$(3.25) \quad \alpha_{zz} = - \left(\frac{d^2 E(F)}{dF_z^2} \right)_0$$

$$(3.26) \quad \beta_{zzz} = - \frac{1}{2} \left(\frac{d^3 E(F)}{dF_z^3} \right)_0$$

$$(3.27) \quad \gamma_{zzzz} = -\frac{1}{6} \left(\frac{d^4 E(F)}{dF_z^4} \right)_0$$

D'où l'expression de l'énergie totale en présence du champ (3.18) devient:

$$(3.28) \quad E(F) = E_0 - \mu_{0z} F_z - \frac{1}{2} \alpha_{zz} F_z^2 - \frac{1}{3} \beta_{zzz} F_z^3 - \frac{1}{4} \gamma_{zzzz} F_z^4 \dots$$

On constate que, lorsque le théorème d'Hellman-Feynman est vérifié, on dispose de deux relations équivalentes définissant les hyperpolarisabilités: l'une faisant intervenir l'énergie totale, l'autre, le moment dipolaire. Par exemple:

$$(3.29) \quad \alpha_{zz} = \left(\frac{d\mu_z(F_z)}{dF_z} \right)_0 = - \left(\frac{d^2 E(F_z)}{dF_z^2} \right)_0$$

De manière générale, on obtient:

$$(3.30) \quad \alpha_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} \right)_0 = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right)_0$$

$$\beta_{ijk} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k} \right)_0 = - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_0$$

$$\gamma_{ijkl} = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_0 = - \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_0$$

Nous savons à présent comment déduire les (hyper)polarisabilités. Encore faut-il pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger perturbée (3.17). Il existe deux grands types de méthodes de résolution du problème perturbé: la méthode variationnelle et la méthode perturbationnelle. Dans notre travail, nous avons étudié deux techniques, une de chaque type, basées sur l'approximation de Hartree-Fock. Nous avons mis en évidence leurs qualités mais aussi leurs défaillances. Grâce à

l'analyse formelle que nous avons effectuée, nous avons pu comprendre ces défaillances et élaborer des méthodes d'amélioration en vue du calcul d'hyperpolarisabilités fiables.

Notons que ces deux méthodes fournissent des propriétés statiques, c'est-à-dire pour un champ statique (de fréquence nulle). C'est évidemment une restriction dans le contexte de l'ingénierie en optique non linéaire. En effet, comme nous l'avons montré dans le premier chapitre, les fréquences incidentes et émises peuvent avoir une influence considérable sur la valeur de la non-linéarité optique d'un matériau. Toutefois, il faut faire remarquer que:

- dans les régimes complètement transparents, les non-linéarités optiques sont très proches des valeurs statiques. La dépendance vis-à-vis des fréquences est surtout importante dans les zones de quasi-résonance. De plus, de façon approximative, une susceptibilité $\chi(\omega)$ peut être exprimée comme le produit d'un facteur indépendant de la fréquence $\chi(0)$ et d'un facteur contenant la dispersion en fréquence $G(\omega)$:

$$(3.31) \quad \chi(\omega) = \chi(0) G(\omega)$$

Les méthodes que nous avons étudiées fournissent des estimations du $\chi(0)$.

- nous venons de voir au chapitre précédent que la méthode de Hartree-Fock *ab initio* ne permet pas le calcul d'états excités ayant une signification physique réelle. Par conséquent, quand bien même on effectuerait des calculs d'hyperpolarisabilités dynamiques (c'est-à-dire dépendant de la fréquence), les valeurs obtenues pour des fréquences proches des zones de résonance seraient certainement très éloignées des valeurs expérimentales puisque ces résonances seraient disposées à des énergies beaucoup trop élevées. Il s'agit donc de disposer d'une méthode de calcul décrivant de façon précise les états excités avant d'entreprendre le calcul d'hyperpolarisabilités dynamiques.
- l'analyse que nous avons faite sur ces méthodes statiques, et les améliorations que nous avons envisagées, surtout concernant la deuxième d'entre elles, restent entièrement d'application pour les méthodes dynamiques correspondantes.

2. METHODE VARIATIONNELLE

La première méthode que nous avons abordée pour le calcul des polarisabilités et hyperpolarisabilités consiste, dans son principe, à minimiser l'énergie totale de la molécule en présence du champ électrique.

A. Calcul de la polarisabilité de l'atome d'hydrogène

Afin de faire sentir l'esprit de la méthode, nous traitons, dans un premier temps, le cas de l'atome d'hydrogène [III.2]. L'énergie à minimiser s'écrit:

$$(3.32) \quad E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

où

$$(3.33) \quad H = H_0 + z F_z$$

Dans cet exemple, nous limitons la forme de la fonction d'onde Ψ à

$$(3.34) \quad \Psi = 1s + a 2p_z$$

a étant un paramètre variationnel à optimiser. Il est aisé de montrer que n'utiliser que la fonction $1s$ comme orbitale atomique aboutit à une polarisabilité nulle. En effet, pour des raisons évidentes de symétrie, l'opérateur $z F_z$ n'a aucune action sur une orbitale sphérique et donc l'énergie totale sous champ est égale à l'énergie sans champ. Pour des raisons de simplicité, nous nous limitons à une seule fonction supplémentaire ($2p_z$). Le même calcul peut être réalisé en augmentant le nombre de

fonctions. Notons toutefois que les fonctions $2p_x$ et $2p_y$ ne contribuent pas à la composante α_{zz} de la polarisabilité.

Insérant (3.33) et (3.34) dans (3.32), on obtient:

$$(3.35) \quad E = \frac{\langle 1s + a 2p_z | H_0 + z F_z | 1s + a 2p_z \rangle}{\langle 1s + a 2p_z | 1s + a 2p_z \rangle} = \frac{N}{D}$$

Développons le dénominateur D de cette relation:

$$(3.36) \quad D = \langle 1s | 1s \rangle + 2a \langle 1s | 2p_z \rangle + a^2 \langle 2p_z | 2p_z \rangle$$

Les orbitales $1s$ et $2p_z$ étant orthonormées, (3.36) devient:

$$(3.37) \quad D = 1 + a^2$$

Le numérateur N peut se simplifier également:

$$(3.38) \quad N = \langle 1s + a 2p_z | [H_0 | 1s \rangle + a H_0 | 2p_z \rangle + z F_z | 1s \rangle + a z F_z | 2p_z \rangle]$$

Or,

$$(3.39) \quad H_0 | 1s \rangle = E_{1s} | 1s \rangle$$

$$(3.40) \quad H_0 | 2p_z \rangle = E_{2p_z} | 2p_z \rangle$$

D'où il vient

$$(3.41) \quad N = E_{1s} \langle 1s | 1s \rangle + a E_{2p_z} \langle 2p_z | 1s \rangle + F_z \langle 1s | z | 1s \rangle + a F_z \langle 1s | z | 2p_z \rangle \\ + a E_{2p_z} \langle 2p_z | 1s \rangle + a^2 E_{2p_z} \langle 2p_z | 2p_z \rangle + a F_z \langle 2p_z | z | 1s \rangle + a^2 F_z \langle 2p_z | z | 2p_z \rangle$$

Pour les mêmes raisons d'orthonormalité que dans le cas du calcul de D , et par le fait que, par symétrie

$$(3.42) \quad \langle 1s | z | 1s \rangle = 0 = \langle 2p_z | z | 2p_z \rangle$$

on aboutit à la relation

$$(3.43) \quad N = E_{1s} + a^2 E_{2p_z} + 2a F_z z_{12}$$

où

$$(3.44) \quad z_{12} = \langle 1s | z | 2p_z \rangle$$

Et donc E s'écrit:

$$(3.45) \quad E = \frac{E_{1s} + a^2 E_{2p_z} + 2a F_z z_{12}}{1 + a^2}$$

La condition (nécessaire mais pas suffisante) pour que E soit minimale est que sa dérivée par rapport à a soit nulle:

$$(3.46) \quad \frac{\partial E}{\partial a} = \frac{1}{(1 + a^2)} [(2a E_{2p_z} + 2 F_z z_{12}) (1 + a^2) - (E_{1s} + a^2 E_{2p_z} + 2a F_z z_{12}) 2a] = 0$$

ou, $(1 + a^2)^{-1}$ étant strictement positif,

$$(3.47) \quad a^2 F_z z_{12} + (E_{1s} - E_{2p_z}) a - F_z z_{12} = 0$$

Cette équation, du deuxième degré en a , a pour racines:

$$\begin{aligned}
 (3.48) \quad a &= \frac{(E_{2p_z} - E_{1s}) \pm \sqrt{(E_{1s} - E_{2p_z})^2 + 4 F_z^2 z_{12}^2}}{2 F_z z_{12}} \\
 &= \frac{(E_{2p_z} - E_{1s}) \pm (E_{2p_z} - E_{1s}) \sqrt{1 + \frac{4 F_z^2 z_{12}^2}{(E_{1s} - E_{2p_z})^2}}}{2 F_z z_{12}}
 \end{aligned}$$

dont on choisit la solution avec le signe - pour que, si F_z tend vers 0, a tende vers 0 et non vers l'infini.

Pour une valeur de champ de l'ordre de 10^{-3} u.a. (valeur prise habituellement, comme nous le verrons plus loin),

$$(3.49) \quad \frac{4 F_z^2 z_{12}^2}{(E_{1s} - E_{2p_z})^2} \sim \frac{4 \cdot 10^{-6}}{(\frac{1}{2} - \frac{1}{8})^2} = \frac{4 \cdot 10^{-6}}{10^{-1}} = 4 \cdot 10^{-5} \ll 1$$

Nous pouvons, dès lors, appliquer le développement suivant:

$$(3.50) \quad (1 + x)^{1/2} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \frac{x^3}{16} - \dots$$

Etant limité aux deux premiers termes, il donne pour a :

$$\begin{aligned}
 (3.51) \quad a &\equiv \frac{(E_{2p_z} - E_{1s}) - (E_{2p_z} - E_{1s}) \left(1 + \frac{2 F_z^2 z_{12}^2}{(E_{1s} - E_{2p_z})^2}\right)}{2 F_z z_{12}} \\
 &\equiv - \frac{F_z z_{12}}{(E_{2p_z} - E_{1s})}
 \end{aligned}$$

et pour Ψ :

$$(3.52) \quad \Psi = 1s - \frac{F_z z_{12}}{(E_{2p_z} - E_{1s})} 2p_z$$

Le moment dipolaire μ_z induit dans la direction z vaut

$$(3.53) \quad \mu_z = \frac{\langle \Psi | z | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = - \frac{2 a z_{12}}{1 + a^2} \cong - 2 a z_{12} \quad (a^2 \ll 1)$$

Après substitution de a par sa valeur, il devient:

$$(3.54) \quad \mu_z = \frac{2 z_{12}^2 F_z}{E_{2p_z} - E_{1s}}$$

Et donc,

$$(3.55) \quad \alpha_{zz} = \frac{2 z_{12}^2}{E_{2p_z} - E_{1s}}$$

On aboutit à une valeur numérique pour α_{zz} de $4.89 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$ ou, après division par $4\pi\epsilon_0$, de $4.39 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3$ (la valeur expérimentale est de $6.6 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3$). En considérant $\Psi = 1s + a 2p_z + b 3p_z$, on trouve $4.56 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3$.

B. Méthode du champ fini

Nous présentons dans ce paragraphe la première méthode que nous avons utilisée en pratique. Comme nous allons le voir, elle découle directement de l'application de la méthode variationnelle.

a) Méthodologie

Dans le cadre d'un hamiltonien perturbé à N électrons,

$$(3.56) \quad H = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}$$

l'application du processus variationnel à l'énergie $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$, Φ étant un déterminant de Slater, aboutit à une équation de Hartree-Fock dont l'opérateur s'écrit:

$$(3.57) \quad h = h_0 + \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}$$

où h_0 est l'opérateur en l'absence de champ électrique (2.33).

La présence du champ électrique ne modifie en rien la déduction de l'équation de Roothaan (2.43). Un élément de matrice de Fock F_{pq} entre deux fonctions de base χ_p et χ_q devient:

$$(3.58) \quad F_{pq}(F) = T_{pq} - \sum_A^M z_A V_{pq}(A) + M_{pq}(F) + \sum_r \sum_s D_{rs}(F) [2(pq|rs) - (pr|qs)]$$

On note la présence d'un terme supplémentaire ($M_{pq}(F)$) par rapport au cas non perturbé (2.45). Il représente le terme d'interaction électron-champ et est donné par

$$(3.59) \quad M_{pq}(F) = \langle \chi_p | r | \chi_q \rangle \cdot F = \langle \chi_p | x | \chi_q \rangle F_x + \langle \chi_p | y | \chi_q \rangle F_y + \langle \chi_p | z | \chi_q \rangle F_z$$

où $\langle \chi_p | r | \chi_q \rangle$ est un élément de matrice équivalant à ceux nécessaires au calcul de la valeur attendue du moment dipolaire (2.83). Le calcul de $M_{pq}(F)$ nécessite également le choix d'une valeur numérique pour chaque composante du champ électrique.

Le terme d'interaction électron-champ dépend des coordonnées d'un seul électron: il est donc inclus dans la partie monoélectronique de l'élément F_{pq} . Ajoutons que le calcul de ces éléments de matrice constitue la seule modification importante qu'il faille apporter au code d'un programme standard. Dans le cas du programme GAUSSIAN, cette modification intervient au niveau du LINK 303.

En plus de ce terme supplémentaire, il existe une autre différence par rapport à la situation non perturbée: la dépendance des éléments de la matrice densité D_{pq} vis-à-vis du champ électrique F , qui apparaît au fur et à mesure de l'avancement du processus itératif. Cette dépendance, intervenant dans la partie biélectronique de l'élément F_{pq} , traduit le phénomène de réorganisation électronique induite par la présence du champ électrique. Nous reviendrons sur l'importance de cet effet par la suite.

Un tel calcul fournit, après self-consistance, la densité électronique de la molécule perturbée par le champ (de valeur fixée au départ). On extrait ensuite la valeur de l'énergie totale de l'état fondamental $E_0(F)$ et les composantes du moment dipolaire $\mu_i(F)$ grâce aux formules présentées plus haut ((2.55) et (2.84)) en ajoutant, pour l'énergie, le terme d'interaction entre le champ et les noyaux ($-\sum Z_A R_A$). Il n'est évidemment plus possible, comme dans le cas de l'atome d'hydrogène, de déduire une forme analytique analogue à (3.54) et (3.55) pour le moment dipolaire ou la polarisabilité. Cette dernière doit être déterminée de façon numérique.

Cette méthode, que nous symboliserons dorénavant par les lettres FF (Finite-Field) a été introduite au départ par Cohen et Roothaan [III.3]. Ils la développèrent pour le calcul de la polarisabilité d'atomes à couches fermées. Pople *et al.* [III.4] l'ont reprise à leur compte en la détaillant quelque peu. Depuis lors, elle a été utilisée fréquemment pour le calcul de polarisabilités et d'hyperpolarisabilités multipolaires [III.5-III.13].

Signalons, à ce stade de la description, que, comme Bishop et Solunac l'ont récemment montré [III.14], des problèmes de convergence peuvent survenir lors du calcul Hartree-Fock perturbé par un champ fini. Ces problèmes ont pour origine le fait que l'opérateur d'interaction champ-électron, $-r.F$, n'est pas borné et que dès lors, la méthode variationnelle ne peut en principe donner aucun minimum d'énergie stable. La méthode du champ fini ne doit son succès qu'au fait que le calcul variationnel effectué en pratique n'est jamais complet, que la région de l'espace où le comportement de l'opérateur est pathologique (à très grand $|r|$) est mal (pour ne pas dire pas du tout) décrite par les bases utilisées, et que les valeurs de champ introduites sont très faibles. Tout calcul pratique revient, en réalité, à considérer un champ électrique qui s'annule brusquement à grande distance (simulant par exemple les limites matérielles d'un condensateur).

Afin de contourner cette difficulté, Bishop *et al.* [III.15-III.21] introduisent une modification dans la méthode. Au lieu d'appliquer un champ électrique homogène, ils disposent autour de la molécule des charges ponctuelles qui créent un champ électrique et effectuent le calcul Hartree-Fock sans perturbation sur ce système. Ils déduisent ensuite les (hyper)polarisabilités par dérivation de l'énergie totale.

L'objection majeure que nous voyons à cette méthode est que le champ créé par les charges ponctuelles n'est ni constant ni homogène sur toute la molécule, ce qui fait que l'approximation dipolaire est mise en défaut et qu'il faut tenir compte des termes d'ordre supérieur (quadripolaires, octopolaires, ...) dans le développement de l'énergie.

Suivant la relation (3.29), deux approches sont possibles pour le calcul des composantes d'(hyper)polarisabilités: soit par dérivation du moment dipolaire, soit par dérivation de l'énergie totale. Rappelons qu'il y a équivalence entre les deux procédés pour autant que le théorème de

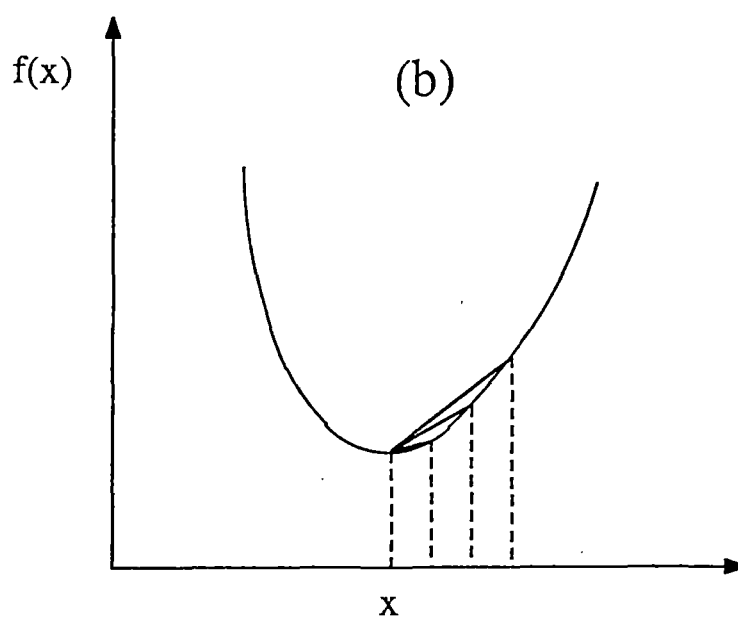
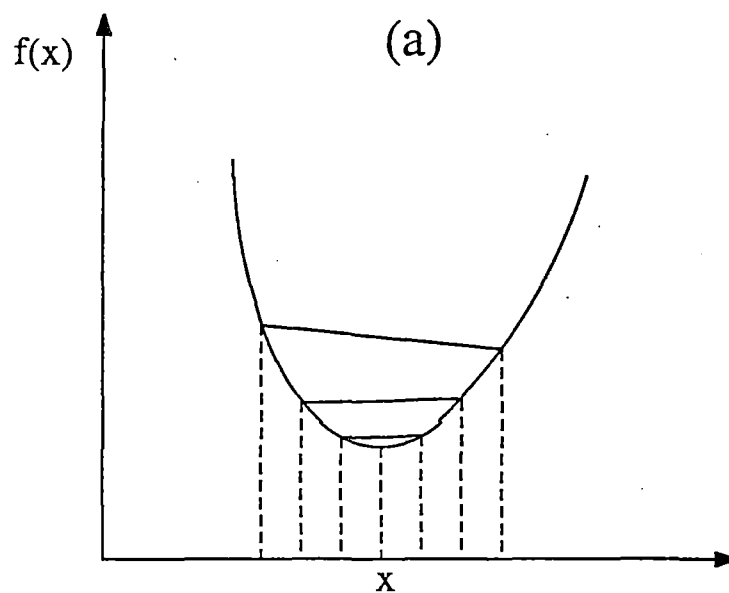


Figure 3.1: Comparaison de la convergence des dérivées numériques obtenues par l'opérateur $D_{op}(h)$ (a) et $D'_{op}(h)$ (b).

Hellmann-Feynman soit vérifié. Nous verrons que le choix entre ces possibilités est motivé uniquement par des considérations de pratique du calcul.

Les dérivées intervenant dans la relation (3.29) sont effectuées en pratique en utilisant l'opérateur de différence divisée symétrique $D_{op}(h)$ défini comme suit:

$$(3.60) \quad \frac{df(x)}{dx} \equiv D_{op}(h) f(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h}$$

Cet opérateur est, en fait, plus efficace que l'opérateur $D'_{op}(h)$:

$$(3.61) \quad \frac{df(x)}{dx} \equiv D'_{op}(h) f(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

formellement plus proche de la définition classique de la dérivée d'une fonction:

$$(3.62) \quad \frac{df(x)}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

En effet, la convergence des valeurs numériques vers la valeur exacte lorsque l'intervalle h est successivement réduit de moitié est plus rapide si on utilise $D_{op}(h)$ que $D'_{op}(h)$. Ceci est illustré par la figure 3.1. Dans notre situation particulière, l'opérateur $D_{op}(h)$ est à appliquer au moment dipolaire pour obtenir la polarisabilité. Par exemple, une composante diagonale α_{ii} s'exprime comme suit:

$$(3.63) \quad \alpha_{ii} = \left(\frac{\partial \mu_i(F_i)}{\partial F_i} \right)_0 = \frac{\mu_i(+F_i) - \mu_i(-F_i)}{2 F_i}$$

L'obtention de la même composante α_{ii} à partir de l'énergie nécessite le calcul de la dérivée seconde de cette énergie par rapport au champ. Numériquement, la dérivée seconde est obtenue en appliquant deux fois l'opérateur $D_{op}(h)$ sur la fonction $f(x)$:

$$\begin{aligned}
 (3.64) \quad \frac{d^2 f(x)}{dx^2} &\equiv D_{op}^2(h) f(x) = D_{op}(h) \left(\frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} \right) \\
 &= \frac{1}{2h} \left(\frac{f(x+2h) - f(x) - f(x) + f(x-2h)}{2h} \right) \\
 &= \frac{f(x+2h) - 2f(x) + f(x-2h)}{(2h)^2} \\
 &= \frac{f(x+h') - 2f(x) + f(x-h')}{h'^2}
 \end{aligned}$$

Transposé au calcul de α_{ii} , cela donne:

$$(3.65) \quad \alpha_{ii} = - \left(\frac{\partial^2 E_0}{\partial F_i^2} \right)_0 \equiv - \frac{E_0(F_i) - 2E_0(0) + E_0(-F_i)}{F_i^2}$$

De même, les composantes β_{iii} du tenseur de première hyperpolarisabilité sont obtenues soit comme la dérivée seconde du moment dipolaire,

$$(3.66) \quad \beta_{iii} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_i^2} \right)_0 \equiv \frac{\mu_i(F_i) - 2\mu_i(0) + \mu_i(-F_i)}{2F_i^2}$$

soit comme la dérivée troisième de l'énergie:

$$(3.67) \quad \beta_{iii} = - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E_0}{\partial F_i^3} \right)_0 \equiv - \frac{E_0(3F_i) - E_0(-3F_i) - 3[E_0(F_i) - E_0(-F_i)]}{16F_i^3}$$

Finalement, une composante γ_{iiii} est indifféremment obtenue comme la dérivée troisième du moment dipolaire:

$$(3.68) \quad \gamma_{iii} = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \mu_i}{\partial F_i^3} \right)_0 \equiv \frac{\mu_i(3F_i) - \mu_i(-3F_i) - 3[\mu_i(F_i) - \mu_i(-F_i)]}{48 F_i^3}$$

ou en dérivant quatre fois l'énergie totale:

$$(3.69) \quad \gamma_{iii} = -\frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 E_0}{\partial F_i^4} \right)_0 \equiv -\frac{E_0(2F_i) + E_0(-2F_i) - 2[2E_0(F_i) - 3E_0(0) + 2E_0(-F_i)]}{6 F_i^4}$$

Les autres composantes utiles (β_{ijj} , γ_{ijj}) sont calculées de la même façon:

$$(3.70) \quad \begin{aligned} \beta_{ijj} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j^2} \right)_0 \equiv \frac{\mu_i(F_j) - 2\mu_i(0) + \mu_i(-F_j)}{2 F_j^2} \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E_0}{\partial F_i \partial F_j^2} \right)_0 \\ &\equiv -\frac{E_0(F_i + F_j) + E_0(F_i - F_j) - E_0(-F_i + F_j) - E_0(-F_i - F_j) - 2[E_0(F_i) - E_0(-F_i)]}{4 F_i F_j^2} \end{aligned}$$

$$(3.71) \quad \begin{aligned} \gamma_{ijj} &= \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \mu_i}{\partial F_i \partial F_j^2} \right)_0 \\ &\equiv -\frac{\mu_i(F_i + F_j) + \mu_i(F_i - F_j) - \mu_i(-F_i + F_j) - \mu_i(-F_i - F_j) - 2[\mu_i(F_i) - \mu_i(-F_i)]}{12 F_i F_j^2} \\ &= -\frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 E_0}{\partial F_i^2 \partial F_j^2} \right)_0 \\ &\equiv -\frac{E_0(F_i + F_j) + E_0(F_i - F_j) + E_0(-F_i + F_j) + E_0(-F_i - F_j)}{6 F_i^2 F_j^2} \\ &\quad - \frac{2[E_0(F_i) - 2E_0(0) + E_0(-F_i)] - 2[E_0(F_j) - 2E_0(0) + E_0(-F_j)]}{6 F_i^2 F_j^2} \end{aligned}$$

Comme nous l'avons signalé, la seule modification apportée au code du programme pour l'application de la méthode du champ fini se situe dans la partie calculant les intégrales monoélectroniques. Il est donc tout à fait inutile de recalculer les intégrales biélectroniques pour chaque valeur de champ nécessaire aux dérivations numériques. C'est pourquoi nous avons inséré dans le programme GAUSSIAN une procédure de boucle nous permettant d'éviter plusieurs passages dans le LINK 311 et faisant ainsi gagner un temps de calcul considérable.

Un problème rencontré lors de l'application de ces différentes formules concerne le choix de la valeur du champ à utiliser. Cette valeur détermine, en effet, l'erreur absolue commise lors du calcul de chaque composante de α , β et γ . Pour nous en persuader, analysons brièvement les origines de l'erreur absolue $\Delta\alpha_{ii}$ accompagnant la composante α_{ii} . Lorsque α_{ii} est calculé à partir du moment dipolaire, elle est donnée par la relation:

$$(3.72) \quad \Delta\alpha_{ii} = \frac{\Delta\mu_i(F_i) + \Delta\mu_i(-F_i)}{2 F_i}$$

où $\Delta\mu_i$ représente l'erreur sur le moment dipolaire calculé par la méthode de Hartree-Fock. Cette erreur peut être estimée à partir de la différence entre la valeur de μ_i obtenue après convergence du calcul SCF (n itérations) et la valeur que l'on aurait obtenue après (n+1) itérations:

$$(3.73) \quad \Delta\mu_i = | \mu_i (n+1 \text{ itérations}) - \mu_i (n \text{ itérations}) |$$

Au vu de la relation (3.72), il apparaît que plus F_i est grand, moins l'erreur $\Delta\alpha_{ii}$ est importante. Toutefois, rappelons que α_{ii} est défini comme la dérivée du moment dipolaire à champ nul. L'opérateur de différence divisée symétrique n'est qu'une approximation, d'autant meilleure que le champ électrique choisi (F_i) est proche de 0. Il s'agit donc de trouver un compromis entre une valeur de champ suffisamment faible que pour donner lieu à un résultat proche de la dérivée à champ nul mais pas trop faible pour ne pas augmenter l'imprécision commise lors du calcul de α_{ii} . La littérature et notre expérience montrent qu'une valeur de 10^{-3} u.a. pour le champ constitue un choix raisonnable.

De plus, ce problème peut être partiellement pallié en appliquant la méthode de Romberg. Cette méthode numérique est basée sur le principe d'extrapolation à la limite de Richardson [III.22].

Supposons que l'on désire calculer une dérivée dont la valeur exacte est I . Soit I_1 une première valeur calculée pour un intervalle h_1 (intervenant lors de l'application de $D_{op}(h)$):

$$(3.74) \quad I = I_1 + \sum_{j=1}^{\infty} a_j h_1^{2j}$$

où la sommation représente l'erreur. Ici, on présuppose que l'erreur peut s'écrire comme une série convergente des puissances paires de l'intervalle h_1 . Dans la plupart des situations pratiques, on ne connaît évidemment pas la forme de l'erreur et donc ce choix est tout à fait arbitraire. Imaginons que l'on effectue le calcul pour un autre intervalle h_2 :

$$(3.75) \quad I = I_2 + \sum_{j=1}^{\infty} a_j h_2^{2j}$$

Le but poursuivi est d'enlever le premier coefficient de la série décrivant l'erreur (qui, si la série est convergente, est le terme le plus élevé) et ainsi d'obtenir un meilleur résultat pour I . Multiplions (3.74) par h_2^2 et (3.75) par h_1^2 , soustrayons ensuite (3.74) de (3.75). Il en résulte une expression (3.76) où le coefficient a_1 est nul:

$$(3.76) \quad I [h_1^2 - h_2^2] = h_1^2 I_2 - h_2^2 I_1 + \sum_{j=2}^{\infty} a_j [h_1^2 h_2^{2j} - h_2^2 h_1^{2j}]$$

Si h_2 est tel que:

$$(3.77) \quad h_2 = \frac{h_1}{2} = \frac{h}{2}$$

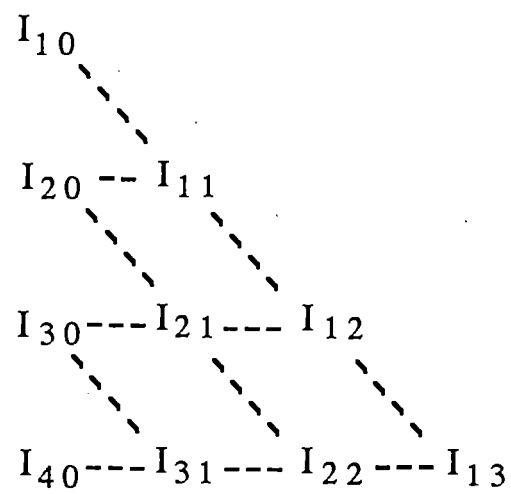


Figure 3.2: Schéma représentant le processus de Romberg.

et donc si I_2 est une meilleure approximation de I que I_1 , la nouvelle estimation de I s'écrit:

$$(3.78) \quad I \cong \frac{h^2 I_2 - \frac{h^2}{4} I_1}{h^2 - \frac{h^2}{4}} \\ \cong \frac{4 I_2 - I_1}{3}$$

Le nouveau résultat est une combinaison des deux approximations initiales avec un poids plus important pour la meilleure des deux.

La méthode de Romberg consiste à appliquer systématiquement ce principe de manière itérative. Soient $I_{0,1}, I_{0,2}, \dots$ les différentes approximations de I obtenues par réductions successives de l'intervalle d'un facteur 2. La combinaison des $I_{0,i}$ avec les $I_{0,i+1}$ en appliquant la formule (3.78) donne une série de nouvelles approximations $I_{1,i}$ qui sont à nouveau combinées entre elles pour donner à nouveau de meilleures estimations, etc. La formule générale pour la combinaison de ces approximations est:

$$(3.79) \quad I_{p,k} = \frac{4^p I_{p-1,k+1} - I_{p-1,k}}{4^p - 1}$$

Cela donne lieu à un schéma de combinaisons représenté à la figure 3.2.

Pour que cette méthode soit fiable, il faut que les différences entre les $I_{j,1}$ successifs convergent. Dans le cas contraire (si des oscillations sont constatées dans ces différences), c'est que les erreurs d'arrondis deviennent trop importantes ou que l'hypothèse de départ sur la forme de l'erreur n'est pas appropriée.

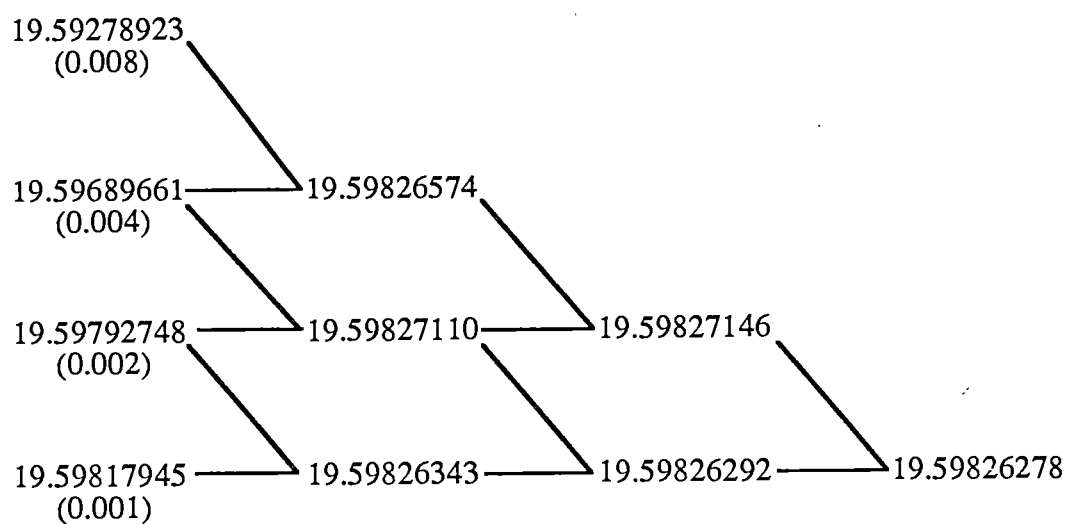


Figure 3.3: Application de la méthode de Romberg au calcul de la polarisabilité longitudinale de la molécule d'éthylène; les valeurs entre parenthèses sont les valeurs de champ électrique. Toutes les données sont exprimées en unité atomique.

b) Calcul de polarisabilités

1) Généralités

Le calcul des composantes du tenseur de polarisabilité par la méthode du champ fini pose en réalité peu de problèmes. Comme le montre la relation (3.63), le calcul d'une composante α_{ii} nécessite la réalisation d'un calcul Hartree-Fock pour deux valeurs de champ électrique (F_i et $-F_i$). De plus, pour les molécules centrosymétriques, il suffit de connaître le moment dipolaire pour la seule valeur F_i puisque, dans ce cas précis, $\mu_i(-F_i) = -\mu_i(F_i)$. L'expression (3.63) devient alors:

$$(3.80) \quad \alpha_{ii} \cong \frac{\mu_i(F_i)}{F_i}$$

En outre, l'expérience montre que l'application de la méthode de Romberg ne s'avère pas indispensable pour obtenir une valeur raisonnable. Nous présentons à la figure 3.3 les résultats de calcul (avec application de la méthode de Romberg) de la polarisabilité longitudinale de la molécule d'éthylène obtenus en base STO-3G. La composante longitudinale de la polarisabilité ($\alpha_{//}$) dans les chaînes organiques est celle pour laquelle i représente l'axe de délocalisation maximale. Dans le cas de l'éthylène, il correspond évidemment à la direction de la liaison C=C. Le calcul de $\alpha_{//}$ est donc réalisé à partir de la composante suivant cet axe du moment dipolaire induit par un champ dirigé le long de la liaison. La composante longitudinale de la polarisabilité est normalement la plus élevée puisque c'est dans cette direction que les électrons ont le plus de liberté de répondre au champ électrique.

On remarque que l'application du processus de Romberg sur 4 valeurs de champ (0.008, 0.004, 0.002 et 0.001 u.a.) fait gagner trois chiffres significatifs (stabilisés numériquement) par rapport à la valeur obtenue pour un champ de 0.001 u.a.. Toutefois, ce gain de précision n'est pas indispensable pour le but que nous recherchons. Dans le cadre de prédictions semi-quantitatives, on peut se limiter au calcul pour une seule valeur de champ (nous choisirons habituellement 0.001 u.a.).

Table 3.1: Energie totale (E_0), moment dipolaire (μ_z) de la molécule d'hydrogène (calculés en base STO-3G) en fonction du champ appliqué (F_z) dans l'axe (z) de la liaison ainsi que la polarisabilité longitudinale (α_{zz}) calculée à partir de ces données. Toutes les données sont exprimées en unités atomiques.

F_z	E_0	μ_z
0.0	- 1.11671432517	0.0
0.001	- 1.11671586111	0.30718927 10 ⁻²
α_{zz}	3.07188	3.0718927

D'autre part la polarisabilité peut également être calculée à partir de l'énergie totale (3.65). Ce calcul requiert, dans le cas d'une molécule symétrique, la connaissance de l'énergie pour un champ F_i ($E_0(F_i) = E_0(-F_i)$) mais aussi à champ nul ($E_0(0)$). La relation (3.65) s'écrit alors:

$$(3.81) \quad \alpha_{ii} \equiv -2 \frac{[E_0(F_i) - E_0(0)]}{F_i^2}$$

La table 3.1 contient des valeurs d'énergie totale (E_0), de moment dipolaire (μ_z) et de polarisabilité longitudinale (α_{zz}) de la molécule d'hydrogène H_2 en fonction du champ appliqué le long de l'axe de la liaison. Il apparaît que les deux résultats de polarisabilités sont équivalents. Cette observation n'est pourtant exacte que jusqu'à un certain point. La restriction que nous faisons concerne le nombre de chiffres significatifs obtenus pour la polarisabilité. Dans le cas de la dérivée du moment dipolaire, le seuil de convergence de la matrice densité étant de 10^{-9} , tous les chiffres renseignés, excepté le dernier, (pour μ_z comme pour α_{zz}) sont significatifs (au sens numérique du terme et non pas physique bien évidemment). En effet, la division de μ_z par 10^{-3} conserve les 7 chiffres significatifs pour α_{zz} . En pratique, nous en retiendrons 4 au maximum. Dans le cas de la dérivée de l'énergie totale, les 9 chiffres après la virgule sont numériquement corrects dans la précision demandée. La première opération lors du calcul de α_{zz} est de soustraire $E_0(0)$ de $E_0(F_i)$. Il s'avère que cette opération, qui revient à la soustraction de deux nombres très proches l'un de l'autre, a un effet dramatique sur le nombre de chiffres significatifs. Celui-ci passe de 10 à 4. Donc, seuls les quatre premiers chiffres (ou les 3 premiers après la virgule) de la valeur de polarisabilité sont corrects d'un point de vue numérique. Cet exemple montre qu'il n'est pas toujours insensé de calculer des énergies avec 9 chiffres derrière la virgule comme certains aiment le proclamer, et que les derniers chiffres peuvent très bien avoir une signification physique réelle. Il montre également l'importance d'imposer un seuil sévère sur la matrice densité (au risque d'alourdir le calcul Hartree-Fock). En effet, se limiter à un seuil de $5 \cdot 10^{-4}$ (comme cela est réalisé très souvent pour le calcul d'autres propriétés) nous amènerait à ne plus avoir de chiffres significatifs pour α_{zz} . Enfin cet exemple montre que, dans la mesure du possible, il est plus avantageux de travailler à partir du moment dipolaire plutôt qu'à partir de l'énergie totale, ou, de façon plus générale, d'utiliser les dérivées d'ordre le plus bas possible.

2) Influence de la base

Nous avons déjà signalé l'extrême importance jouée par la base de fonctions quant à la qualité des propriétés calculées. C'est particulièrement le cas lors du calcul de polarisabilité. De nombreux travaux traitent de l'influence de la base sur la polarisabilité calculée en méthode du champ fini ou par d'autres méthodes [III.5, III.6, III.9, III.12, III.23-III.30].

La conclusion importante de ces travaux est qu'une base optimisée pour minimiser l'énergie totale en l'absence de champ n'est pas spécialement une bonne base pour le calcul de la polarisabilité (et des hyperpolarisabilités). Cela ressort très bien de l'étude de Christiansen et McCullough [III.23-III.24] qui ont calculé numériquement la densité électronique de molécules perturbées par un champ électrique. Ils ont montré que les corrections apportées par la perturbation créée par le champ couvrent des régions extrêmes de la molécule, régions qui sont très peu représentées par les fonctions de base standard. En effet, la région proche des noyaux étant, de loin, celle qui affecte le plus l'énergie totale, la flexibilité des bases optimisées sur l'énergie tend à être concentrée dans cette région. Il s'avère donc que les exposants des fonctions de polarisation optimisées sur l'énergie sont toujours trop grands, conduisant à une densité électronique trop localisée sur les noyaux. Confirmant ces résultats, les travaux d'optimisation d'exposants de fonction avec comme critère une polarisabilité maximale montrent qu'ils sont beaucoup plus petits que ceux optimisés sur l'énergie sans champ [III.5], donnant lieu à des fonctions plus diffuses. De plus, les études les plus récentes concernant la détermination des fonctions de polarisation [III.41] induites par le champ semblent montrer que le calcul de γ nécessite des fonctions de polarisation plus nombreuses et de nombre quantique plus élevé que celles nécessaires au calcul de α . Ces constatations sont tout à fait en accord avec l'intuition selon laquelle les parties les plus externes de la densité électronique ressentent le moins l'attraction des noyaux et sont donc les plus facilement polarisables par un champ extérieur.

Il faut être conscient que, dans le cadre de notre étude, ces conclusions sont très peu encourageantes. En effet, notre but est le calcul de α et γ de molécules organiques comportant un nombre important d'atomes. Il est donc totalement exclu d'utiliser des bases étendues avec

plusieurs fonctions de polarisation telles qu'elles sont décrites dans les travaux cités plus haut qui, il est vrai, ne traitent bien souvent que de molécules biatomiques. Même la "petite base" de Liu et Dykstra [III.27], comportant 43 fonctions de base pour la molécule de méthane CH_4 , est pratiquement inutilisable dans notre cas. D'autre part, rappelons que nous sommes plus intéressés par des tendances dans des séries de composés que par des valeurs quantitatives. A ce titre, il est important de pouvoir réaliser des calculs de routine avec des bases plus ou moins standard, ne nécessitant pas une complète optimisation pour chaque système et donnant des résultats fiables.

Un des seuls travaux à traiter du calcul de α avec des bases raisonnables pour nous est celui de Chablo et Hinchliffe [III.10] qui ont étudié ainsi des hydrocarbures insaturés (éthylène, benzène, naphthalène, ...). Ils montrent qu'une base minimale (STO-4G, dans leur cas) produit des composantes α_{ii} possédant le bon ordre de grandeur, exception faite de la composante perpendiculaire au plan moléculaire qui est estimée un ordre de grandeur en dessous de la valeur expérimentale. Ils proposent en outre une procédure de réajustement de ces valeurs pour les rendre comparables aux valeurs expérimentales. Encouragés par cette étude, nous avons entrepris l'étude plus systématique de la qualité des bases standard (STO-3G, 4-31G, 6-31G**) pour le calcul de la polarisabilité.

Le premier système sur lequel nous avons effectué cette étude est la molécule d'hydrogène H_2 . Nous avons calculé les trois composantes diagonales α_{ii} au moyen de quatre bases différentes: STO-3G, 4-31G, 4-31G** et la base étendue de Schulman et Kaufman (S-K) [III.31]. Les descriptions respectives de l'atome d'hydrogène dans ces différentes bases sont:

- STO-3G: une fonction 1s représentée par trois fonctions gaussiennes.
- 4-31G: deux fonctions 1s représentées respectivement par trois et une fonctions gaussiennes.
- 4-31G** même représentation que la précédente avec, en plus, une orbitale de polarisation de type p décrite par une fonction gaussienne.
- S-K: dix orbitales s, cinq orbitales p et une orbitale d, chacune représentée par une fonction gaussienne.

Table 3.2 Composantes de polarisabilité (en unités atomiques) de la molécule d'hydrogène calculées par la méthode du champ fini avec les bases STO-3G, 4-31G, 4-31G**, S-K et valeurs expérimentales. Ces résultats sont obtenus après application de la méthode de Romberg sur six points ($F_i = 0.001, 0.002, 0.004, 0.008, 0.016$ et 0.032 u.a.)

	α_{zz}	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$
STO-3G	3.0719	0.0
4-31G	6.4952	0.0
4-31G**	6.4186	0.5666
S-K	6.4519	4.2544
Exp.	6.9467	4.8560

Signalons que, pour les deux dernières bases, les orbitales de polarisation ne sont pas optimisées sur la polarisabilité. Les résultats obtenus sont rassemblés à la table 3.2. L'analyse de ces résultats porte sur deux points:

- en ce qui concerne la composante longitudinale (α_{zz}), toutes les bases donnent le bon ordre de grandeur. D'autre part, le passage d'une fonction 1s (STO-3G) à deux fonctions 1s et 1s' (4-31G) induit une très nette amélioration de α_{zz} (plus de 100% d'augmentation). En réalité, l'apport de fonctions de polarisation ou d'autres fonctions de type s (4-31G** et S-K) ne fournit plus aucune amélioration et est même légèrement défavorable. Cette observation est en accord complet avec la conclusion des travaux cités plus haut sur la nécessité d'une optimisation des fonctions supplémentaires par rapport à la polarisabilité.
- le calcul de la composante perpendiculaire ($\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$) est plus délicat. Les bases STO-3G et 4-31G, pour des raisons de symétrie des fonctions utilisées (symétrie sphérique des fonction 1s) sont incapables de décrire une polarisation des électrons dans la direction normale à la liaison H-H. La fonction de polarisation introduite dans la base 4-31G** a un effet totalement insuffisant. Ceci est certainement à mettre au compte d'une valeur inadéquate de l'exposant de la fonction p. Seule la base étendue S-K produit (mais à quel prix!) une valeur de α_{xx} de qualité équivalente à celle de la composante longitudinale. Toutefois l'enseignement tiré du premier point de cette analyse nous fait croire que cette base est inefficace dans le sens que très peu de fonctions qui y sont présentes ont réellement un effet significatif sur la polarisabilité et que la plupart des autres sont inutiles.

Il est à la fois curieux et instructif de constater que les enseignements tirés de ces calculs sur la molécule d'hydrogène sont en tout point équivalents à ceux présentés par Chablo et Hinckliffe [III.10] concernant le calcul sur des molécules aromatiques. Nous n'hésiterons d'ailleurs pas, par la suite, à utiliser la molécule d'hydrogène comme premier test (souvent indicatif) des différentes méthodes de calcul.

Table 3.3: Composantes de polarisabilité (α_{ii}) et polarisabilité moyenne (α) (en unités atomiques) de l'éthylène calculées en méthode du champ fini avec les bases STO-3G, 4-31G, 6-31G et valeurs expérimentales [III.32]. La méthode de Romberg a été appliquée sur quatre points ($F_i = 0.001, 0.002, 0.004$ et 0.008 u.a.)

	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α
STO-3G	11.0492	2.5311	19.5983	11.0595
4-31G	19.5668	6.5019	32.4075	19.4921
6-31G	19.8275	7.2033	33.1640	20.0650
Exp.	26.10	22.94	36.42	28.47

Table 3.4: Composantes longitudinale (α_{zz}) et perpendiculaire (α_{yy}) de la molécule d'éthylène calculées en base 6-31G et 6-31G* par la méthode du champ fini. Les valeurs sont exprimées en u.a..

	α_{zz}	α_{yy}
6-31G	33.1640	7.2033
6-31G*	32.4989	9.1584

Nous avons ensuite étendu notre analyse à la molécule d'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Nous en avons calculé les trois composantes diagonales (α_{xx} , α_{yy} , α_{zz}) dans les trois bases STO-3G, 4-31G et 6-31G. Les résultats obtenus sont présentés à la table 3.3.

A la lecture de ce tableau, il apparaît clairement que les composantes α_{ii} situées dans le plan de la molécule (α_{xx} et α_{zz}) sont décrites très correctement par les bases 4-31G et 6-31G (environ 85% des valeurs expérimentales) et de façon satisfaisante par la base STO-3G (50% de ces mêmes valeurs). Comme prévu, l'augmentation de la représentation de la base au niveau du cœur des atomes de carbone (4-31G $\rightarrow$ 6-31G) ne procure que peu d'amélioration à la polarisabilité. D'autre part, on constate à nouveau que la déficience majeure de ce type de base réside dans la description de l'influence d'un champ perpendiculaire au plan de conjugaison (calcul de α_{yy}). L'apport d'une fonction de polarisation de type d (voir table 3.4) reste, par ailleurs, vraiment insuffisant.

La conclusion de cette première analyse est que la base 4-31G fournit des valeurs de polarisabilité longitudinale de bonne qualité. Malheureusement, traiter des molécules réellement intéressantes avec cette base requiert un temps de calcul prohibitif. Dès lors, il fallait nous assurer que la base STO-3G, qui, nous l'avons vu, donne l'ordre de grandeur des composantes longitudinales, peut être utilisée, du moins pour la mise en évidence de tendances au travers d'une série. C'est pourquoi nous avons effectué [III.33] le calcul de α_{zz} sur deux séries de composés qui nous intéressent pour l'optique non linéaire: les polyènes $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$ et les polyynes $-(\text{C}\equiv\text{C})_n-$, $n = 1 \rightarrow 4$.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que l'évolution de α_{zz} avec la taille de l'oligomère est semblable dans les deux bases (STO-3G et 4-31G). La table 3.5 contient les polarisabilités longitudinales des quatre premiers oligomères des deux séries envisagées, ainsi que le rapport $\alpha_{zz}^{\text{STO-3G}} / \alpha_{zz}^{\text{4-31G}}$. Ces valeurs sont représentées graphiquement à la figure 3.4.

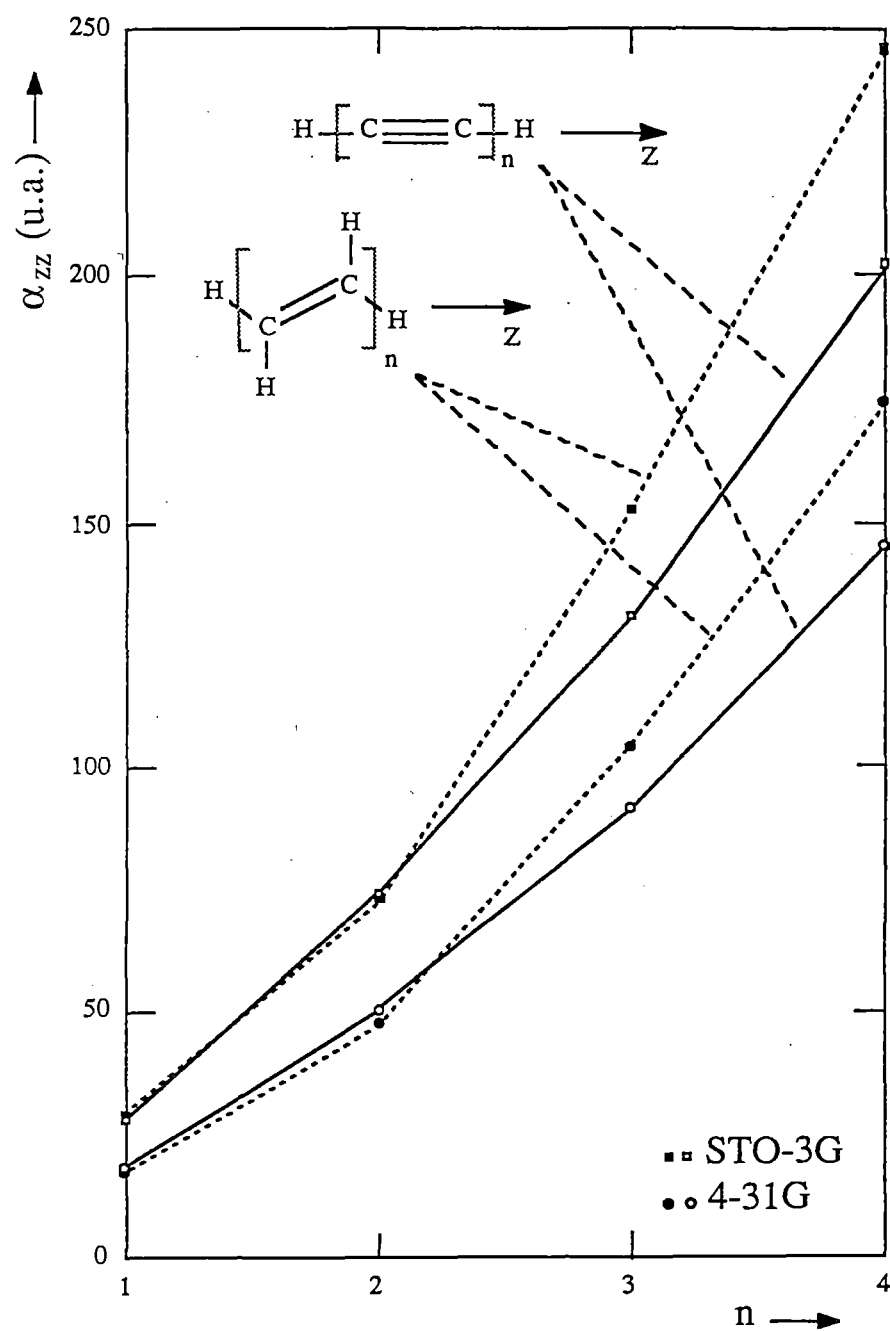


Figure 3.4 Polarisabilité longitudinale des oligomères $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$ et $-(\text{C}\equiv\text{C})_n-$ $n = 1, 2, 3$ et 4.

Table 3.5 Comparaison des polarisabilités longitudinales calculées (en unités atomiques) en base STO-3G et 4-31G pour les deux séries d'oligomères, $-(\text{HC}=\text{CH})_n-$ et $-(\text{C}\equiv\text{C})_n-$; $n = 1, 2, 3$ et 4 .

n	oligomère	$\alpha_{zz}^{\text{STO-3G}}$	$\alpha_{zz}^{\text{4-31G}}$	$\alpha_{zz}^{\text{STO-3G}} / \alpha_{zz}^{\text{4-31G}}$
$-(\text{HC}=\text{CH})-$				
1	Ethylène ^a	17.4773	29.1906	0.60
2	1, 3-trans-butadiène ^b	47.8512	73.3961	0.65
3	1, 3, 5-trans-hexatriène ^c	100.4982	152.6748	0.66
4	1, 3, 5, 7-trans-octatétrène ^d	174.5574	246.1033	0.71
$-(\text{C}\equiv\text{C})-$				
1	Acétylène ^e	18.1793	27.9280	0.65
2	1, 3-butadiyne ^f	50.6834	73.9655	0.69
3	1, 3, 5-hexatriyne ^g	91.1179	131.3900	0.69
4	1, 3, 5, 7 octatérayne ^g	145.4749	207.5293	0.70

a, b, c, e, f: géométries expérimentales. a [III.33], b [III.34], c [III.35], e [III.36], f [III.37]
d: géométrie extrapolée à partir de c
g: géométrie optimisée en base STO-3G

On constate que le rapport entre les valeurs STO-3G et 4-31G est pratiquement constant et similaire dans les deux séries. Il tend, lorsque la taille augmente, vers 0.70. Ces calculs montrent que la base STO-3G rend compte de façon acceptable de l'évolution de α en fonction de la taille du système. Le fait que le rapport $\alpha_{zz}^{\text{STO-3G}} / \alpha_{zz}^{\text{4-31G}}$ soit relativement semblable dans les deux séries suggère que, à l'instar du travail de Chablo et Hinchliffe, on puisse systématiquement ajuster les polarisabilités longitudinales calculées en base STO-3G pour obtenir une estimation des valeurs de qualité 4-31G. Au vu de la table 3.5, la valeur de $(0.70)^{-1}$ paraît être un facteur raisonnable de réajustement STO-3G $\rightarrow$ 4-31G, pour l'étude de chaînes hydrocarbonées. D'autre part, si l'on considère que le rapport $\alpha_{zz}^{\text{exp}} / \alpha_{zz}^{\text{4-31G}}$ est d'environ 1.1 comme c'est le cas pour l'éthylène (voir table 3.3) ainsi que pour l'acétylène ($\alpha_{zz}^{\text{exp}} \text{ C}_2\text{H}_2 = 30.6$), on obtient, comme facteur de réajustement STO-3G $\rightarrow$ exp, 1.57 (très proche de la valeur de 1.43 trouvée par Chablo et Hinchliffe pour $\alpha_{zz}^{\text{exp}} / \alpha_{zz}^{\text{STO-4G}}$, à partir de calculs sur les polyacènes). Cette valeur représente donc le facteur par lequel il faut multiplier la polarisabilité longitudinale calculée en base STO-3G pour obtenir une estimation de la valeur expérimentale correspondante.

Le procédé de réajustement STO-3G $\rightarrow$ 4-31G décrit plus haut présuppose que l'équation reliant $\alpha_{zz}^{\text{4-31G}}$ à $\alpha_{zz}^{\text{STO-3G}}$:

$$(3.82) \quad \alpha_{zz}^{\text{4-31G}} = \frac{\alpha_{zz}^{\text{STO-3G}}}{0.7}$$

passé par l'origine. Il nous apparaît plus approprié de permettre à cette droite de posséder une ordonnée à l'origine non nulle qui rende compte du manque de souplesse intrinsèque de la base STO-3G par rapport à la base 4-31G. Dès lors, nous avons déterminé une autre relation linéaire par la méthode des moindres carrés au moyen des 8 couples de valeurs ($\alpha^{\text{STO-3G}}$, $\alpha^{\text{4-31G}}$) de la table 3.5, sans distinguer le type de structure. Voici l'équation obtenue:

$$(3.83) \quad \alpha_{zz}^{\text{4-31G}} = 4.6552 + 1.3934 \alpha_{zz}^{\text{STO-3G}}$$

Table 3.6: Moment dipolaire longitudinal (en unités atomiques) de la molécule d'H₂, calculé en base STO-3G, pour un champ électrique de 0.001 et 0.003 u.a..

F_z	μ_z
0.001	0.0030718927 (3 μ = 0.0092156781)
0.003	0.0092156079

Le réajustement vis-à-vis des valeurs expérimentales peut être effectué par le facteur 1.1 tel qu'il a été déterminé auparavant.

La conclusion importante de cette étude est que la base STO-3G est capable de rendre compte de l'évolution de la polarisabilité longitudinale de chaînes conjuguées même si les valeurs obtenues, dans l'absolu, représentent 65 % environ des valeurs expérimentales. L'évaluation de la composante perpendiculaire (α_{yy}) nécessite quant à elle l'utilisation de bases plus performantes.

c) Evaluation de l'hyperpolarisabilité γ

Contrairement au calcul de la polarisabilité, l'évaluation de l'hyperpolarisabilité γ par la méthode du champ fini s'avère être une tâche pratiquement impossible, du moins dans sa version actuelle et en utilisant les bases standard. Nous nous proposons de le montrer à travers trois exemples de calcul décrivant des problèmes de trois natures différentes. La première difficulté vient, à nouveau, de la procédure de dérivation numérique. En effet, si nous réécrivons l'expression donnant γ_{iiii} à partir du moment dipolaire pour une molécule centrosymétrique,

$$(3.84) \quad \gamma_{iiii} = \frac{\mu_i (3 F_i) - 3 \mu_i (F_i)}{24 F_i^3}$$

on constate que, comme pour la détermination de α à partir de l'énergie, apparaît une différence entre deux nombres très proches l'un de l'autre. A titre d'exemple, nous présentons à la table 3.6 le moment dipolaire longitudinal de la molécule d'hydrogène pour un champ de 0.001 u.a. et de 0.003 u.a.. Le résultat de la différence entre $\mu(0.003)$ et $3\mu(0.001)$ ne possède que trois chiffres significatifs et vaut $-0.702 \cdot 10^{-7}$. La division par $24 (0.001)^3$ donne une valeur pour γ_{zzzz} de -2.93 u.a.. Il faut se rendre compte que la confiance qui peut être accordée à cette valeur est toute relative, vu la précision demandée sur les valeurs de moment dipolaire. On peut toutefois espérer que, lors

Table 3.7: Composante γ_{zzzz} de la molécule d'hydrogène calculée en base STO-3G pour deux valeurs de champ électrique F_z . Les données sont exprimées en unités atomiques.

F_z	γ_{zzzz}
0.001	-2.93
0.0001	-3.33

Table 3.8: Composante γ_{xxxx} de la molécule d'éthylène calculée en base 4-31G pour différentes valeurs de champ électrique F_x . Les données sont exprimées en unités atomiques.

$H_2C=CH_2$	
F_x	γ_{xxxx}
0.1	58.6
0.01	62.4
0.001	-132
0.0001	-194 10^3

Table 3.9: Composantes γ_{iiii} ($i = x, y, z$) de la molécule d'hydrogène calculées par la méthode du champ fini pour quatre bases différentes: STO-3G, 4-31G, 6-31G** et S-K. A titre de comparaison, nous reprenons en M-B les valeurs à la limite de Hartree-Fock de Maroulis et Bishop [III.39]. Toutes les données sont exprimées en unités atomiques.

Base	γ_{zzzz}	γ_{xxxx}
STO-3G	-2.93	0.0
4-31G	-18.5	0.0
6-31G**	-19.1	-0.07
S-K	76.5	13.2
M-B	114	117

du calcul sur des molécules à plus fortes non-linéarités, la différence entre μ (0.003) et 3μ (0.001) comporte plus de chiffres significatifs et donc qu'elle soit numériquement moins sensible.

Le deuxième problème que nous avons rencontré lors des essais de calcul de γ par la méthode FF est la dépendance du résultat vis-à-vis de l'intensité du champ appliqué. Si cette dépendance ne pose parfois aucune difficulté (pour la molécule d'hydrogène, par exemple, voir table 3.7), par contre, elle est, dans d'autres cas, extrêmement importante, voire inquiétante.

Le cas le plus déroutant que nous ayons traité concerne la composante γ_{xxxx} de la molécule d'éthylène, calculée en base 4-31G (table 3.8). Ce caractère est sans doute à mettre à l'actif de contaminations provenant des hyperpolarisabilités des ordres supérieurs lorsque le champ est trop important. Cependant, l'ampleur des variations nous laisse quelque peu perplexes sur la qualité intrinsèque de ces nombres.

Le troisième problème important est lié à l'influence de la base sur les valeurs de γ . Tout comme pour la polarisabilité, cette influence a été testée sur la molécule d'hydrogène. Les bases utilisées sont, comme précédemment, les bases STO-3G, 4-31G, 6-31G** et celle proposée par Schulmann et Kaufman (S-K) [III.31] (voir table 3.9). Le fait le plus troublant est le changement de signe qui se produit lors du passage vers la base la plus étendue (S-K). Cela signifie que les bases standard ne donnent ni l'ordre de grandeur ni même le signe correct des composantes d'hyperpolarisabilité γ .

La conclusion à tirer des trois cas de figure que nous venons de discuter est que, au niveau *ab initio*, la méthode du champ fini associée à l'utilisation des bases standard n'est pas appropriée pour la prédiction, même qualitative, des propriétés optiques non linéaires.

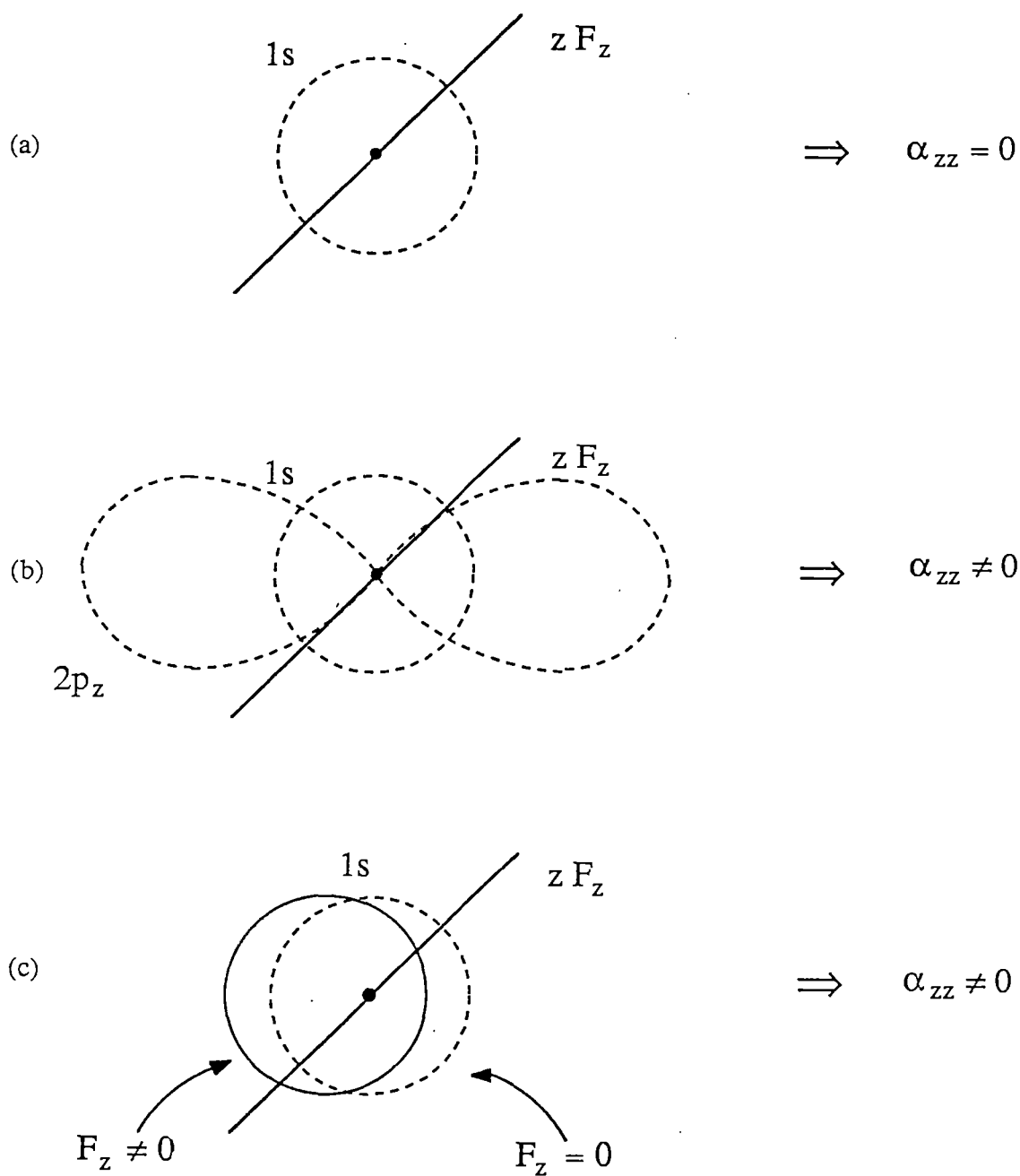


Figure 3.5: Illustration des deux voies d'amélioration des bases pour le calcul des (hyper)polarisabilités. a) atome d'hydrogène + fonction 1s b) addition d'une orbitale de polarisation 2p c) déplacement de l'orbitale 1s sous l'action du champ.

d) Amélioration des bases utilisées en méthode du champ fini

L'analyse de l'influence de la base sur la qualité des (hyper)polarisabilités a abouti aux faits suivants:

- les bases standard doivent être améliorées pour pouvoir obtenir des composantes de polarisabilité dans la direction perpendiculaire au plan de conjugaison de qualité équivalente à celle de la composante longitudinale.
- les bases standard sont également insuffisantes pour l'obtention d'hyperpolarisabilités γ fiables.

C'est la raison pour laquelle nous avons tenté d'apporter des modifications à ces bases de telle sorte qu'elles permettent une meilleure description de l'action de la perturbation sur la densité électronique, tout en restant, chose primordiale, praticables pour des composés susceptibles d'application en optique non linéaire.

Il existe deux voies différentes pour améliorer les bases (voir figure 3.5). La première est la plus courante et consiste à ajouter des fonctions de polarisation induites par le champ. Nous avons montré comment, pour l'atome d'hydrogène (figure 3.5a,b), ces fonctions sont indispensables pour l'obtention d'une polarisabilité non nulle. Nous avons aussi attiré l'attention sur les difficultés que pose l'addition de telles fonctions au niveau de la lourdeur des calculs auxquels elles donnent lieu.

La deuxième orientation possible, celle que nous avons choisie, est celle qui consiste à introduire une dépendance explicite vis-à-vis du champ dans chaque orbitale. Cette dépendance est matérialisée par un déplacement du centre des orbitales lorsque le champ est appliqué (figure 3.5c). L'avantage de telles bases est qu'elles ne sont pas augmentées par rapport à la situation sans champ.

En réalité, deux formes de dépendance des fonctions vis-à-vis du champ électrique ont été proposées dans la littérature. La première forme de dépendance a été introduite par Moccia [III.40] et reprise ensuite par Hudis et Ditchfield [III.41]. Elle consiste à multiplier chaque orbitale atomique χ_p par une exponentielle:

$$(3.85) \quad \chi_p'(F) = \exp(\delta_p F \cdot r_p) \chi_p(0)$$

où δ_p est un paramètre variationnel. Il est facile de montrer que l'utilisation de cette dépendance par rapport au champ revient à introduire certaines fonctions de polarisation. En effet, le développement en série de l'exponentielle donne

$$(3.86) \quad \exp(\delta_p F \cdot r_p) = 1 + \delta_p F \cdot r_p + \frac{1}{2} \delta_p^2 (F \cdot r_p)^2 + \dots$$

Et donc, une orbitale dépendant du champ χ_p' s'écrit

$$(3.87) \quad \chi_p'(F) = \chi_p(0) + \delta_p F \cdot r_p \chi_p(0) + \frac{1}{2} \delta_p^2 (F \cdot r_p)^2 \chi_p(0) + \dots$$

Cette expression indique clairement que $\chi_p'(F)$ comprend implicitement une infinité de fonctions de moments angulaires supérieurs à celui de $\chi_p(0)$.

Ce type de dépendance a malheureusement le désavantage de compliquer sensiblement le calcul des intégrales, ce qui le rend difficile à mettre en œuvre dans un programme existant.

Nous avons opté pour l'autre forme de dépendance qui a été proposée et analysée par Sadlej sous le nom de bases EFV (Electric-Field-Variant) [III.42-III.47]. Elle repose sur deux arguments physiques de nature bien différente. D'une part, rappelons-nous la figure 1.1 schématisant le déplacement du nuage électronique et des noyaux sous l'effet d'un champ électrique extérieur. On peut donc s'attendre à ce qu'un déplacement des orbitales dans la direction opposée au champ ait un effet bénéfique sur la description de la densité électronique sous champ. D'autre part, nous savons que les fonctions gaussiennes (utilisées dans nos calculs comme bases d'orbitales atomiques) sont

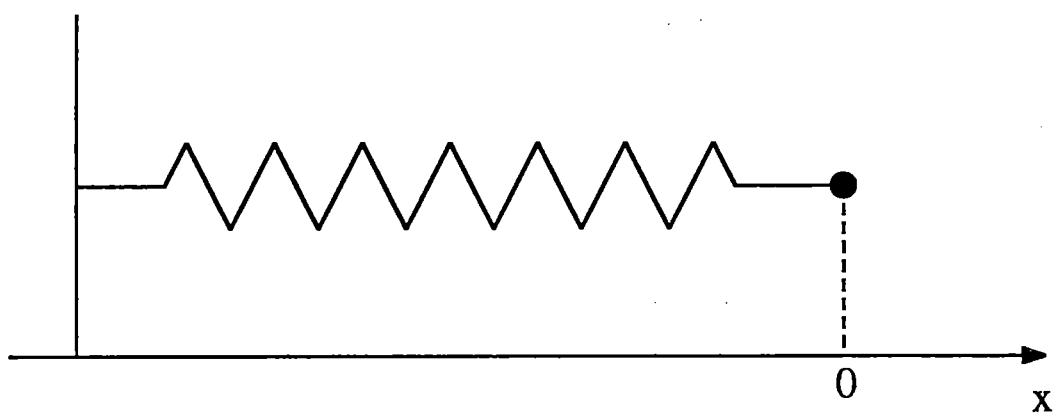


Figure 3.6: Schématisation d'un oscillateur harmonique.

les solutions de l'oscillateur harmonique. En effet, soit une particule de masse m attachée à un ressort et ne pouvant se déplacer que dans la direction x (voir figure 3.6). La force f agissant sur cette particule est:

$$(3.88) \quad f = -k x$$

où k est la constante caractéristique du ressort connue sous le nom de constante de force. x est le déplacement de la particule par rapport à sa position d'équilibre. L'énergie potentielle V de la particule s'écrit:

$$(3.89) \quad V = - \int f dx = \frac{kx^2}{2}$$

Le traitement quantique de ce problème consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger suivante [III.48]:

$$(3.90) \quad - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi_v(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \psi_v(x) = E_v \psi_v(x)$$

Les solutions $\psi_v(x)$ et E_v de cette équation ont la forme:

$$(3.91) \quad E_v = h \nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$(3.92) \quad \psi_v = H_v (\sqrt{B} x) e^{-\frac{Bx^2}{2}}$$

où ν est la fréquence de l'oscillateur:

$$(3.93) \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

v est un nombre quantique pouvant prendre les valeurs 1, 2, ... $H_v(y)$ sont les polynômes d'Hermite et prennent les valeurs 1, $2y$, $(4y^2 - 2)$, ... pour v valant respectivement 1, 2, 3, ... B est défini comme suit:

$$(3.94) \quad B = \sqrt{\frac{2 \pi m k}{h}}$$

L'important pour nous est que, dans la forme de la fonction d'onde ψ_v , apparaît l'exponentielle $\exp(-(B x^2)/2)$ qui n'est rien d'autre qu'une fonction gaussienne.

Lorsque l'oscillateur est placé dans un champ électrique uniforme, l'équation de Schrödinger qui y correspond devient:

$$(3.95) \quad -\frac{h^2}{8 \pi^2 m} \frac{d^2 \psi_v(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \psi_v(x) - F_x x = E_v \psi_v(x)$$

Or, il s'avère que la fonction $\psi_v(x)$ solution de cette équation est semblable à la relation (3.92) si ce n'est que l'origine de l'exponentielle gaussienne est déplacée:

$$(3.96) \quad \psi_v(x) = H_v(\sqrt{B} x') e^{-\frac{B x'^2}{2}}$$

où

$$(3.97) \quad x' = x - \frac{F_x}{B^2}$$

Si on écrit $B/2 = a$ pour symboliser l'exposant de la gaussienne, il vient:

$$(3.98) \quad x' = x - \frac{F}{4 a^2}$$

On constate que la solution sous champ est déplacée par rapport à la situation sans champ d'un terme directement proportionnel au champ électrique et inversement proportionnel au carré de l'exposant de la gaussienne.

Transposant ces observations au calcul de polarisabilités par la méthode du champ fini, Sadlej déduit que, sous l'application d'un champ électrique [III.42]:

- l'origine des orbitales gaussiennes doit être déplacée d'une quantité proportionnelle à l'intensité du champ et inversement proportionnelle au carré de l'exposant de l'orbitale.
- l'influence du champ sur l'exposant peut être négligée.

De plus, pour donner davantage de flexibilité à sa méthode, Sadlej remplace le facteur $1/4$ de la relation (3.98) par un paramètre δ qui doit être optimisé pour chaque direction du champ. Une fonction de base EFV s'écrit donc:

$$(3.99) \quad \chi_p(\mathbf{r}'(\mathbf{F})) = \chi_p\left(\mathbf{r} - \frac{\delta \mathbf{F}}{a^2}\right)$$

où a est l'exposant de la gaussienne.

Les conclusions des travaux de Sadlej sur les petites molécules sont que

- les résultats de polarisabilité sont améliorés sensiblement.
- cette méthode peut être utilisée avec succès avec des bases de type STO développées en fonctions gaussiennes.
- de telles bases devraient être très utiles pour la détermination d'hyperpolarisabilités.

Table 3.10: Comparaison des polarisabilités calculées par Hudis et Ditchfield (A) avec celles obtenues par Sadlej (B). Toutes les valeurs sont en unités atomiques.

Molécule	α_{xx}		α_{yy}		α_{zz}		α	
	A	B	A	B	A	B	A	B
H ₂ O	7.88	7.27	8.37	8.41	6.68	5.96	7.63	7.21
HCN	11.78	11.49	11.78	11.49	20.27	20.16	14.61	14.38
N ₂	10.82	8.86	10.82	8.86	12.80	15.09	11.48	10.94
CH ₄	15.52	15.41	15.52	15.41	15.52	15.41	15.52	15.41

Depuis lors, Hudis et Ditchfield ont comparé leur base dépendant du champ avec celle décrite par Sadlej (les fonctions sans champ étant équivalentes) et ont constaté que les deux types de bases donnent pratiquement les mêmes résultats (voir table 3.10). Mais l'utilisation des bases EFV de Sadlej ne nécessite aucune modification à un programme standard travaillant avec des bases de fonctions gaussiennes.

1) Les bases EFV et le théorème de Hellmann-Feynman.

Nous avons fait allusion au théorème de Hellmann-Feynman lors de la déduction des relations donnant les (hyper)polarisabilités en termes de dérivées du moment dipolaire ou de l'énergie totale. Nous avons vu alors que l'équivalence, pour α , entre la dérivée première du moment dipolaire et la dérivée seconde de l'énergie n'est vérifiée que si ce théorème est satisfait. De plus, les tests de calcul des polarisabilités et hyperpolarisabilités ont montré que lorsque le choix est possible, il est préférable de dériver le moment dipolaire afin d'éviter un degré dans les dérivations numériques. Or, la plupart des auteurs qui traitent des bases dépendant du champ prétendent que le théorème d'Hellmann-Feynman n'est pas vérifié lors de l'utilisation de ce genre de bases. Avant de nous lancer dans l'application de ces bases, nous avons voulu approfondir ce problème du théorème d'Hellmann-Feynman qui, finalement, s'avère important pour la fiabilité des résultats.

Ce théorème concerne donc la dérivée de l'énergie par rapport à un paramètre qui, dans notre cas, est le champ électrique. Soit $E(F) = \langle \Phi(F) | H(F) | \Phi(F) \rangle$. Dès lors, la dérivée de E par rapport à F s'écrit:

$$(3.100) \quad \frac{dE}{dF} = \langle \frac{\partial \Phi}{\partial F} | H | \Phi \rangle + \langle \Phi | \frac{\partial H}{\partial F} | \Phi \rangle + \langle \Phi | H | \frac{\partial \Phi}{\partial F} \rangle$$

Le théorème stipulant que:

$$(3.101) \quad \frac{dE}{dF} = \frac{d\langle H \rangle}{dF} = \langle \Phi | \frac{\partial H}{\partial F} | \Phi \rangle = \langle \frac{\partial H}{\partial F} \rangle$$

cela implique automatiquement que la somme des premier et troisième termes de la relation (3.100) doit être rigoureusement nulle. Envisageons différents cas, correspondant à différentes qualités de la fonction d'onde Φ .

i) *Fonction d'onde exacte* [III.2]

Dans ce cas, $H \Phi = E \Phi$, d'où il vient

$$(3.102) \quad \frac{dE}{dF} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial F} \right\rangle + E \left[\left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial F} | \Phi \right\rangle + \left\langle \Phi | \frac{\partial \Phi}{\partial F} \right\rangle \right]$$

De plus, Φ étant normalisée:

$$(3.103) \quad \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial F} | \Phi \right\rangle + \left\langle \Phi | \frac{\partial \Phi}{\partial F} \right\rangle = \frac{\partial \langle \Phi | \Phi \rangle}{\partial F} = 0$$

et le théorème est démontré. Toutefois, nous ne sommes jamais confrontés directement à ce problème particulier. Il est donc indispensable de connaître les conditions d'applicabilité de ce théorème dans le cadre de la méthode Hartree-Fock.

ii) *Fonction d'onde à la limite de Hartree-Fock*

Il a été montré par Stanton [III.49] et par Coulson [III.50] que, lorsque Φ est solution du problème à la limite de Hartree-Fock, les deux derniers termes de la relation (3.100) sont également nuls. Pour le montrer, écrivons la dérivée de la fonction Φ par rapport à F , sachant que Φ est un déterminant de Slater de forme (2.27) que, pour des raisons de facilité d'écriture, nous écrivons:

$$(3.104) \quad \Phi = a \{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N) \}$$

$$\begin{aligned}
 (3.105) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial F} &= \frac{\partial [a\{\varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)\}]}{\partial F} \\
 &= a\left[\left(\frac{\partial \varphi_1(1)}{\partial F}\right) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)\right] \\
 &\quad + a\left[\varphi_1(1) \left(\frac{\partial \varphi_2(2)}{\partial F}\right) \dots \varphi_N(N)\right] \\
 &\quad + a\left[\varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \left(\frac{\partial \varphi_N(N)}{\partial F}\right)\right]
 \end{aligned}$$

Pour illustrer ce résultat, prenons l'exemple d'un déterminant 2×2 :

$$(3.106) \quad \Phi = a\{\varphi_1(1) \varphi_2(2)\} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_2(1) \varphi_1(2)]$$

Dans ce cas, la dérivée de Φ par rapport au champ donne

$$\begin{aligned}
 (3.107) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial F} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{\partial [\varphi_1(1) \varphi_2(2)]}{\partial F} - \frac{\partial [\varphi_2(1) \varphi_1(2)]}{\partial F} \right\} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[\left(\frac{\partial \varphi_1(1)}{\partial F}\right) \varphi_2(2) + \varphi_1(1) \left(\frac{\partial \varphi_2(2)}{\partial F}\right) \right] - \left[\left(\frac{\partial \varphi_2(1)}{\partial F}\right) \varphi_1(2) + \varphi_2(1) \left(\frac{\partial \varphi_1(2)}{\partial F}\right) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

En réarrangeant les quatre termes, on obtient:

$$\begin{aligned}
 (3.108) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial F} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left(\frac{\partial \varphi_1(1)}{\partial F}\right) \varphi_2(2) - \varphi_2(1) \left(\frac{\partial \varphi_1(2)}{\partial F}\right) \right\} \\
 &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \varphi_1(1) \left(\frac{\partial \varphi_2(2)}{\partial F}\right) - \left(\frac{\partial \varphi_2(1)}{\partial F}\right) \varphi_1(2) \right\} \\
 &= a\left\{\left(\frac{\partial \varphi_1(1)}{\partial F}\right) \varphi_2(2)\right\} + a\left\{\varphi_1(1) \left(\frac{\partial \varphi_2(2)}{\partial F}\right)\right\}
 \end{aligned}$$

Comme nous sommes à la limite de Hartree-Fock, le jeu d'orbitales moléculaires (O.M.) φ_i représente une base complète sur laquelle peut être développée n'importe quelle fonction, $\partial\varphi_1(1)/\partial F$ par exemple:

$$(3.109) \quad \frac{\partial\varphi_1(1)}{\partial F} = C_1\varphi_1(1) + C_2\varphi_2(1) + \dots + C_N\varphi_N(1) + C_{N+1}\varphi_{N+1}(1) + C_{N+2}\varphi_{N+2}(1) + \dots$$

où φ_{N+i} représente les O.M. virtuelles (de nombre infini). Or, par la relation de normalisation des O.M. (2.31), on a

$$(3.110) \quad \begin{aligned} \frac{\partial\langle\varphi_i|\varphi_i\rangle}{\partial F} = 0 &= \langle\frac{\partial\varphi_i}{\partial F}|\varphi_i\rangle + \langle\varphi_i|\frac{\partial\varphi_i}{\partial F}\rangle \\ &= 2\langle\frac{\partial\varphi_i}{\partial F}|\varphi_i\rangle \\ &= \langle\frac{\partial\varphi_i}{\partial F}|\varphi_i\rangle \end{aligned}$$

D'où en utilisant le développement (3.109):

$$(3.111) \quad \langle\frac{\partial\varphi_1}{\partial F}|\varphi_1\rangle = 0 = C_1 \underbrace{\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle}_1 + C_2 \underbrace{\langle\varphi_2|\varphi_1\rangle}_0 + C_3 \underbrace{\langle\varphi_3|\varphi_1\rangle}_0 + \dots$$

ou encore:

$$(3.112) \quad C_1 = 0$$

Et donc, le premier terme de l'expression (3.105) devient:

$$(3.113) \quad a[(\frac{\partial\varphi_1(1)}{\partial F})\varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)] = a[(C_2\varphi_2(1) + C_3\varphi_3(1) + \dots + C_N\varphi_N(1) + C_{N+1}\varphi_{N+1}(1) + \dots)\varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)]$$

Reprenons l'exemple du déterminant 2×2 . L'équivalent de l'équation (3.113) s'écrit:

$$\begin{aligned}
 (3.114) \quad a\left[\left(\frac{\partial \varphi_1(1)}{\partial F}\right) \varphi_2(2)\right] &= a\{[C_2 \varphi_2(1) + C_3 \varphi_3(1) + \dots] \varphi_2(2)\} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{[C_2 \varphi_2(1) + C_3 \varphi_3(1) + \dots] \varphi_2(2) \\
 &\quad - \varphi_2(1) [C_2 \varphi_2(2) + C_3 \varphi_3(2) + \dots]\} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [C_2 \varphi_2(1) \varphi_2(2) + C_3 \varphi_3(1) \varphi_2(2) + \dots \\
 &\quad - C_2 \varphi_2(1) \varphi_2(2) - C_3 \varphi_2(1) \varphi_3(2) - \dots]
 \end{aligned}$$

On constate que les termes comprenant uniquement des O.M. occupées (φ_2 dans notre exemple) s'annulent deux à deux. Il reste donc que

$$(3.115) \quad a\left[\left(\frac{\partial \varphi_1(1)}{\partial F}\right) \varphi_2(2)\right] = a\{[C_3 \varphi_3(1) + \dots] \varphi_2(2)\}$$

ou, en général,

$$(3.116) \quad a\left[\left(\frac{\partial \varphi_1(1)}{\partial F}\right) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)\right] = a\{[C_{N+1} \varphi_{N+1}(1) + C_{N+2} \varphi_{N+2}(1) + \dots] \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)\}$$

Si nous développons à nouveau ce dernier déterminant,

$$\begin{aligned}
 (3.117) \quad a\left[\left(\frac{\partial \varphi_1(1)}{\partial F}\right) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)\right] &= C_{N+1} a[\varphi_{N+1}(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)] \\
 &\quad + C_{N+2} a[\varphi_{N+2}(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)] \\
 &\quad + \dots
 \end{aligned}$$

on obtient une somme de déterminants dans lesquels chaque première orbitale moléculaire occupée est substituée par une O.M. virtuelle. Ce sont des configurations correspondant à des états simplement excités.

La dérivée de la fonction d'onde totale s'écrit alors:

$$(3.118) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial F} = \sum_i^{\infty} a_i \Phi_i$$

où Φ_i est une configuration monoexcitée. Par conséquent, les termes problématiques de l'expression (3.100) s'écrivent:

$$(3.119) \quad \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial F} | H | \Phi \right\rangle = \sum_i^{\infty} a_i \langle \Phi_i | H | \Phi \rangle = 0$$

par application du théorème de Brillouin qui stipule que si les O.M. satisfont aux équations de Hartree-Fock, tous les éléments de matrice de H entre Φ et une configuration simplement excitée sont nuls. Le théorème d'Hellmann-Feynman est donc démontré. Remarquons toutefois que cette démonstration n'est correcte que si les O.M. forment une base complète, c'est-à-dire si elles sont solutions du problème à la limite de Hartree-Fock. Elle n'est donc pas directement applicable dans le cadre de la méthode de Roothaan. Ajoutons que le même type de démonstration a été donné par Tuan pour la méthode du champ self-consistant multiconfigurationnel (MCSCF) [III.54].

iii) *Fonction d'onde approchée*

C'est finalement le cas le plus intéressant puisque correspondant à la réalité de nos calculs. L'étude du théorème d'Hellmann-Feynman dans cette situation a été faite initialement par Hurley [III.51], puis sous une autre forme par Hall [III.52]. Pople [III.4] a adapté le travail de Hurley au cas particulier où le paramètre par lequel on dérive est le champ électrique. Pulay, dans son étude sur le

calcul des forces en chimie quantique [III.53], a également décrit en détail les conditions de validité du théorème, lorsque le paramètre est une coordonnée nucléaire.

Le problème est à nouveau de savoir si

$$(3.120) \quad \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial F} | H | \Phi \right\rangle + \left\langle \Phi | H | \frac{\partial \Phi}{\partial F} \right\rangle = 0$$

lorsque Φ est une fonction d'onde construite à partir d'orbitales atomiques et de coefficients LCAO. En fait, la dépendance de Φ vis-à-vis du champ est entièrement contenue dans la dépendance des paramètres p_r qui définissent Φ , les positions et exposants des orbitales et les coefficients LCAO.

On peut donc écrire que

$$(3.121) \quad \Phi(F) = \Phi(p_r(F)) \quad r = 1, 2, \dots$$

et

$$(3.122) \quad \frac{\partial \Phi(p_r)}{\partial F} = \sum_r \frac{\partial \Phi}{\partial p_r} \frac{\partial p_r}{\partial F}$$

On peut réécrire la dérivée de l'énergie sous une forme analogue, en considérant tout d'abord une fonctionnelle W définie telle que

$$(3.123) \quad E_0(F) = W(p_r, F) = \langle \Phi(p_r) | H(F) | \Phi(p_r) \rangle$$

c'est-à-dire telle que l'énergie au champ F soit égale à la valeur de la fonctionnelle $W(p_r, F)$ pour un jeu de paramètres p_r particulier. La dérivée de l'énergie par rapport au champ devient

$$(3.124) \quad \frac{dE_0(F)}{dF} = \frac{\partial W(p_r, F)}{\partial F} + \sum_r \frac{\partial W(p_r, F)}{\partial p_r} \frac{\partial p_r}{\partial F}$$

Le premier terme représente la dérivée de W par rapport à F , les p_r étant constants, et est donc égal à

$$(3.125) \quad \frac{\partial W(p_r, F)}{\partial F} = \langle \Phi(p_r) | \frac{\partial H(F)}{\partial F} | \Phi(p_r) \rangle = \langle \frac{\partial H}{\partial F} \rangle$$

puisque Φ ne dépend pas explicitement de F . Par conséquent, le théorème d'Hellmann-Feynman est vérifié si le deuxième terme de l'expression (3.124) est nul:

$$(3.126) \quad \sum_r \frac{\partial W(p_r, F)}{\partial p_r} \frac{\partial p_r}{\partial F} = 0$$

ou encore si, pour chaque p_r , une des deux conditions suivantes est remplie:

$$(3.127) \quad \frac{\partial W(p_r, F)}{\partial p_r} = 0$$

$$(3.128) \quad \frac{\partial p_r}{\partial F} = 0$$

Les paramètres p_r peuvent être distingués en deux groupes: le groupe des paramètres linéaires (que sont les coefficients LCAO) et celui des paramètres non linéaires (dont font partie les exposants et les positions des orbitales). Dans le cas où p_r appartient au premier groupe, la première condition (3.127) est vérifiée. En effet, ces paramètres sont ajustés, dans le processus de champ self-consistant, pour minimiser l'énergie totale pour chaque valeur de champ électrique. Par contre, les exposants et la position des orbitales, dans les bases standard, ne sont pas optimisés pour minimiser l'énergie. Ils ne remplissent donc pas la première condition. Le théorème d'Hellmann-Feynman est vérifié si le second critère (équation (3.128)) est satisfait, c'est-à-dire si la base est entièrement indépendante du champ F . Dans ce cas, les p_r ne dépendent pas de F et donc, leur dérivée est nulle.

D'une part, ceci nous apprend que le théorème d'Hellmann-Feynman est satisfait lors de l'utilisation des bases standard (STO-3G, 4-31G, ...) puisqu'aucun des paramètres qui les

définissent ne varie en fonction de l'intensité du champ appliqué. D'autre part, il apparaît que, dans le cas de bases dépendant du champ (comme nos bases EFV), le théorème n'est vérifié que si les paramètres qui varient avec le champ sont variationnels, c'est-à-dire s'ils minimisent l'énergie totale (condition (3.127)). Il n'est donc pas correct d'écrire que le théorème n'est pas vérifié dès l'instant où sont utilisées des bases dépendant de la perturbation.

Dans le cas précis des bases EFV, le seul paramètre ayant une dépendance vis-à-vis du champ est la position des orbitales. Il faut que ces positions soient optimisées pour que les (hyper)polarisabilités puissent être calculées indifféremment à partir du moment dipolaire ou à partir de l'énergie totale. Dans la pratique, cela se traduit par l'optimisation du paramètre δ de la relation (3.99).

Avant de passer aux applications, nous désirons faire deux remarques sur l'analyse du théorème d'Hellmann-Feynman.

- La première a trait au cas où, pour une fonction d'onde approchée, le théorème est vérifié. Il faut préciser que dans cette situation, le théorème ne fait que mettre un signe d'égalité entre la dérivée de la valeur attendue de l'hamiltonien ($\langle H \rangle$) et la valeur attendue de la dérivée de H . Il spécifie uniquement que ces deux approximations de la dérivée exacte sont équivalentes. Il n'avance aucune hypothèse sur la qualité de l'approximation.

- La seconde remarque concerne les situations pour lesquelles le théorème d'Hellmann-Feynman n'est pas satisfait. Dans ce cas, il dit que les deux approximations donnent un résultat différent sans préciser laquelle des deux est la meilleure. A cette question existent deux types de réponse. La première réponse découle de l'analyse formelle et considère la dérivée de l'énergie comme la meilleure approximation. En effet, l'énergie totale est une quantité variationnelle. En d'autres termes, si $E_0 = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$, cela signifie qu'une variation $\delta\Phi$ sur Φ n'induit, au premier ordre, aucune erreur sur l'énergie totale:

$$(3.129) \quad E_0[\Phi + \delta\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle + [\langle \Phi | H | \delta\Phi \rangle + \langle \delta\Phi | H | \Phi \rangle] + \langle \delta\Phi | H | \delta\Phi \rangle$$

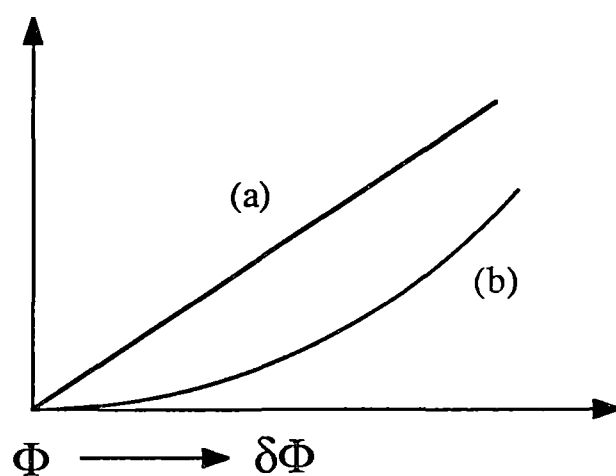


Figure 3.7: Schéma représentant l'influence d'une variation de la fonction d'onde (a) sur la valeur moyenne du moment dipolaire (ou de la dérivée de l'hamiltonien) et (b) sur la dérivée de l'énergie.

$$= E_0 + \delta E_0[\delta\Phi] + \delta E_0[\delta^2\Phi]$$

où $\delta E_0[\delta\Phi]$ est annulé. Par conséquent, l'énergie (et toute quantité variationnelle) est une fonction quadratique de $\delta\Phi$. De plus, le fait de prendre la dérivée de E_0 par rapport au champ ne supprime en rien le caractère variationnel:

$$(3.130) \quad \frac{\partial^n E_0[\Phi + \delta\Phi]}{\partial F^n} = \frac{\partial^n E_0}{\partial F^n} + \frac{\partial^n (\delta E_0[\delta\Phi])}{\partial F^n} + \frac{\partial^n (\delta E_0[\delta^2\Phi])}{\partial F^n}$$

$$\quad \quad \quad \parallel$$

$$\quad \quad \quad 0$$

D'où les (hyper)polarisabilités α , β , γ calculées comme dérivées de l'énergie sont des quantités variationnelles. Par contre, la valeur attendue de la dérivée de H , c'est-à-dire la valeur attendue du moment dipolaire, n'est pas une quantité variationnelle:

$$(3.131) \quad \langle \Phi + \delta\Phi | \frac{\partial H}{\partial F} | \Phi + \delta\Phi \rangle = \langle \Phi | \frac{\partial H}{\partial F} | \Phi \rangle + [\langle \Phi | \frac{\partial H}{\partial F} | \delta\Phi \rangle + \langle \delta\Phi | \frac{\partial H}{\partial F} | \Phi \rangle] + \langle \delta\Phi | \frac{\partial H}{\partial F} | \delta\Phi \rangle$$

Il n'y a aucune raison pour que le terme entre crochets soit nul. Dès lors, α , β , γ calculées à partir du moment dipolaire ne sont pas des quantités variationnelles et varient linéairement avec $\delta\Phi$ (voir figure 3.7). Dès lors, sous ce point de vue, la dérivée de l'énergie étant moins sensible à une erreur sur la fonction d'onde, c'est elle qui doit être considérée comme la meilleure approximation [III.55].

La deuxième réponse est au contraire basée sur des considérations pratiques. Nous avons vu en effet que la dérivation numérique est une opération délicate et que la précision diminue fortement pour une dérivée seconde par rapport à une dérivée première. Il est donc souvent nécessaire de s'assurer que le bénéfice qui pourrait a priori être gagné en choisissant de calculer l'hyperpolarisabilité γ , par exemple, à partir de l'énergie n'est pas entièrement perdu lors de la différenciation. Une solution est évidemment de se placer au départ dans les conditions de validité du théorème d'Hellman-Feynman puisqu'alors, les deux méthodes de calcul des (hyper)polarisabilités sont équivalentes.

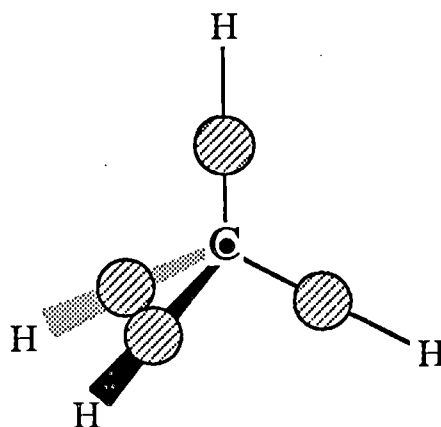


Figure 3.8: Schéma représentant les orbitales de la molécule de méthane telles qu'elles sont choisies en méthode FSGO.

Table 3.11: Valeurs moyennes de la polarisabilité de la série des alcanes obtenues en base FSGO, STO-3G et 4-31G, ainsi que les résultats expérimentaux. Toutes les données sont exprimées en unités atomiques.

Molécule	FSGO	STO-3G	4-31G	Exp.
CH ₄	10.32	6.00	12.42	18.00
C ₂ H ₆	19.33	11.46	22.73	30.59
C ₃ H ₈	27.72	16.83	32.72	43.64
C ₄ H ₁₀	36.12	22.25	42.68	54.89
C ₅ H ₁₂	45.17	27.76	52.75	67.04

2) Application des bases EFV: la méthode FSGO

Nous avons appliqué le principe des bases dépendant du champ dans deux directions. Dans un premier temps, nous avons déterminé la qualité des polarisabilités obtenues en méthode FSGO (Floating Spherical Gaussian Orbitals) [III.56]. Cette méthode repose sur l'utilisation, comme base d'orbitales atomiques, de $N/2$ fonctions gaussiennes sphériques de type 1s (N étant le nombre d'électrons). Chaque orbitale est censée représenter une paire électronique (de cœur ou de liaison) de telle sorte que la fonction d'onde totale simule la structure de Lewis du composé. La figure 3.8 représente les orbitales FSGO telles qu'elles sont positionnées dans la molécule de méthane (CH_4). Lors de l'utilisation d'une telle base, les cycles itératifs du procédé self-consistant sont totalement évités car le nombre de fonctions de base est égal au nombre de paires électroniques (le calcul ne fournit aucune orbitale moléculaire virtuelle). Cependant, une certaine flexibilité est introduite par le biais de l'optimisation des exposants et de la position des gaussiennes pour chaque molécule.

Cette méthode offre l'avantage d'un gain de temps considérable lors du calcul tout en produisant des résultats comparables à ceux obtenus avec une base plus étendue. Par exemple, elle constitue une approche raisonnable pour l'interprétation des spectres XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) des polymères [III.57] et rend parfaitement compte d'autres propriétés directement liées à la distribution électronique [III.58]. Elle a été utilisée également avec succès au Laboratoire pour l'analyse des effets électrostatiques à longue portée dans les polymères [III.59].

L'intérêt supplémentaire de cette méthode est que la base FSGO peut être considérée comme un exemple de base EFV. En effet, son principe étant l'optimisation des exposants et des positions des orbitales, rien n'empêche d'effectuer ces opérations en présence d'un champ électrique. Toutes les conditions sont donc réunies pour que le théorème d'Hellmann-Feynman soit vérifié.

Nous reprenons ici les résultats obtenus dans un mémoire effectué au Laboratoire consacré au calcul FSGO de la polarisabilité de la série des alcanes (table 3.11 et figure 3.9) [III.60]. On

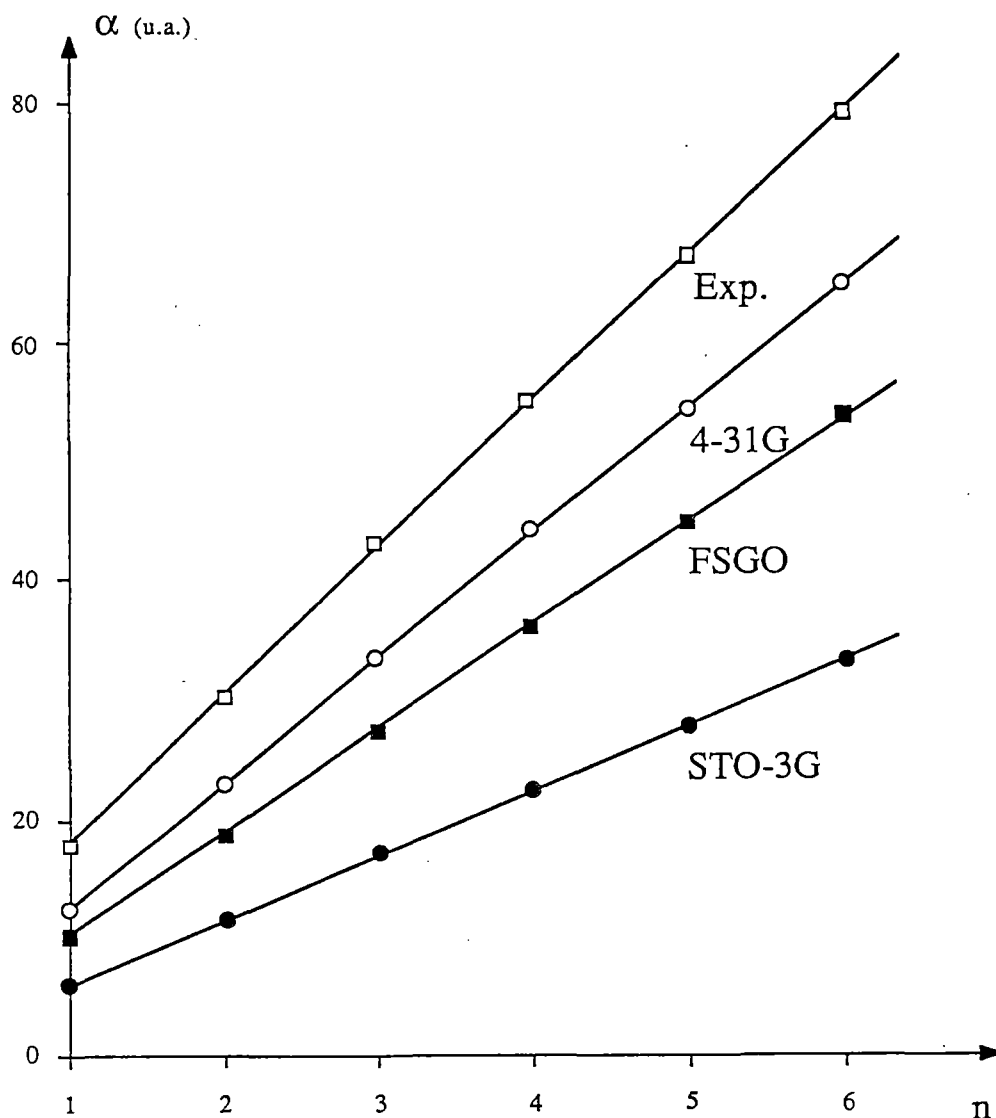


Figure 3.9: Polarisabilité moyenne de la série des alcanes en fonction du nombre d'atomes de carbone. Comparaison des résultats obtenus au moyen de trois bases différentes (FSGO, STO-3G, et 4-31G) et des valeurs expérimentales.

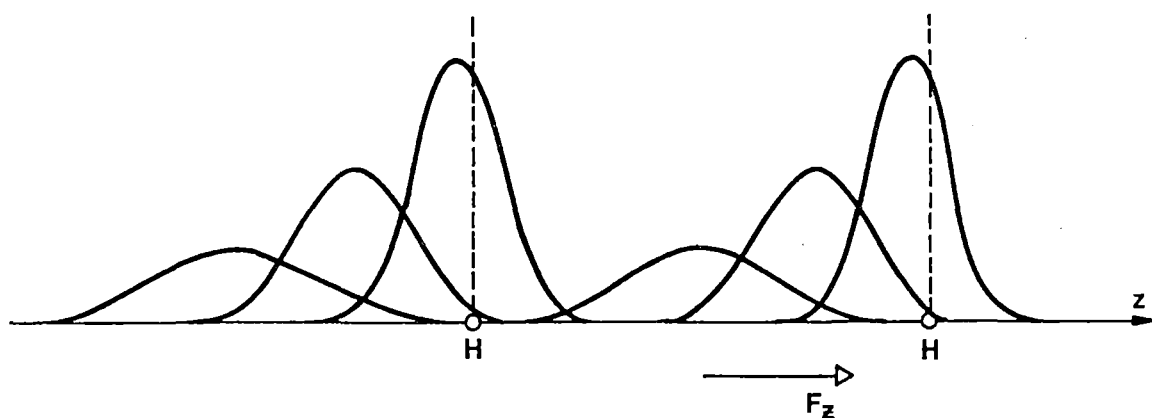


Figure 3.10: Schéma représentant le déplacement des fonctions de base de la molécule d'hydrogène sous l'application d'un champ électrique.

constate l'excellent comportement de la base FSGO par rapport aux bases traditionnelles (STO-3G et 4-31G).

Malheureusement, si cette méthode est parfaitement adaptée au calcul sur les alcanes, elle est difficilement envisageable pour des molécules conjuguées. Le problème apparaît lors de la description des orbitales de type π par des orbitales flottantes. Christoffersen [III.61] a bien tenté de simuler des orbitales 2p au moyen de deux fonctions 1s situées de part et d'autre des noyaux. Cependant, l'optimisation de la position de ces fonctions a pour effet de les ramener sur les noyaux. La solution apportée par Christoffersen est de fixer ces fonctions sans leur permettre de se déplacer. Dans ce cas, le bénéfice de la méthode, son caractère dépendant du champ, sont perdus, ce qui lui enlève tout intérêt pour notre étude.

3) Application des bases EFV: la molécule d'hydrogène

Afin de tester les potentialités réelles des bases dépendant du champ, nous avons calculé la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité γ de la molécule d'hydrogène en appliquant le principe EFV à la base STO-3G. En fait, nous avons "décontracté" les trois fonctions gaussiennes de l'orbitale 1s de cette base afin de les déplacer suivant leur exposant, conformément à la relation proposée par Sadlej (3.99) (voir figure 3.10). La structure de calcul des intégrales propre au programme GAUSSIAN rend malheureusement impossible l'utilisation de fonctions primitives possédant des centres différents. Dès lors, la base EFV que nous avons étudiée comporte trois orbitales atomiques 1s plutôt qu'une seule, composée de trois primitives. Elle n'est donc plus à proprement parler une base minimale.

i) *Calcul de la composante perpendiculaire de la polarisabilité $\alpha_{\perp}$*

Lors de l'analyse de l'influence de la base sur la polarisabilité, nous avons vu que la base STO-3G (comme tout jeu de fonctions ne comportant que des fonctions 1s) ne permet pas la déformation du nuage électronique par un champ perpendiculaire à l'axe de la liaison. Cela a pour conséquence de conduire à une polarisabilité $\alpha_{\perp}$ égale à zéro. D'autre part, les bases standard (STO-3G, 4-31G) montrent les plus grandes déficiences dans la direction perpendiculaire au plan de conjugaison des molécules organiques. Il est donc important de s'assurer que le passage aux bases EFV apporte une amélioration sensible dans ces directions.

A la table 3.12 sont reprises les valeurs d'énergie totale et de moment dipolaire de la molécule d'hydrogène pour un champ perpendiculaire de 0.001 unité atomique, et ce pour différentes valeurs du paramètre δ (cfr. relation (3.99)). Les polarisabilités correspondantes, calculées suivant les équations (3.80) (α^{μ}) et (3.81) (α^E) apparaissent à la table 3.13 et à la figure 3.11. Nous tirons comme observations que, comme prévu, la polarisabilité calculée pour $\delta = 0$, c'est-à-dire sans déplacement de la base, est nulle, qu'elle soit évaluée à partir du moment dipolaire ou de l'énergie totale. D'autre part, la figure 3.11 illustre particulièrement bien la différence de comportements entre la polarisabilité calculée au départ de l'énergie et du moment dipolaire, à mesure que les fonctions sont déplacées des noyaux ($\delta > 0$). Les dépendances quadratique pour α^E et linéaire pour α^{μ} par rapport à δ , c'est-à-dire vis-à-vis de la qualité de la fonction d'onde, sont clairement visibles. En outre, conformément aux conclusions de notre analyse sur les conditions de validité du théorème d'Hellmann-Feynman, il ressort de la figure 3.11 que α^E et α^{μ} sont équivalentes lorsque α^E est maximum, c'est-à-dire lorsque $E(\delta)$ est minimum. Ce résultat constitue une nouvelle preuve du bien-fondé de l'application du théorème d'Hellmann-Feynman lorsque la base est optimisée.

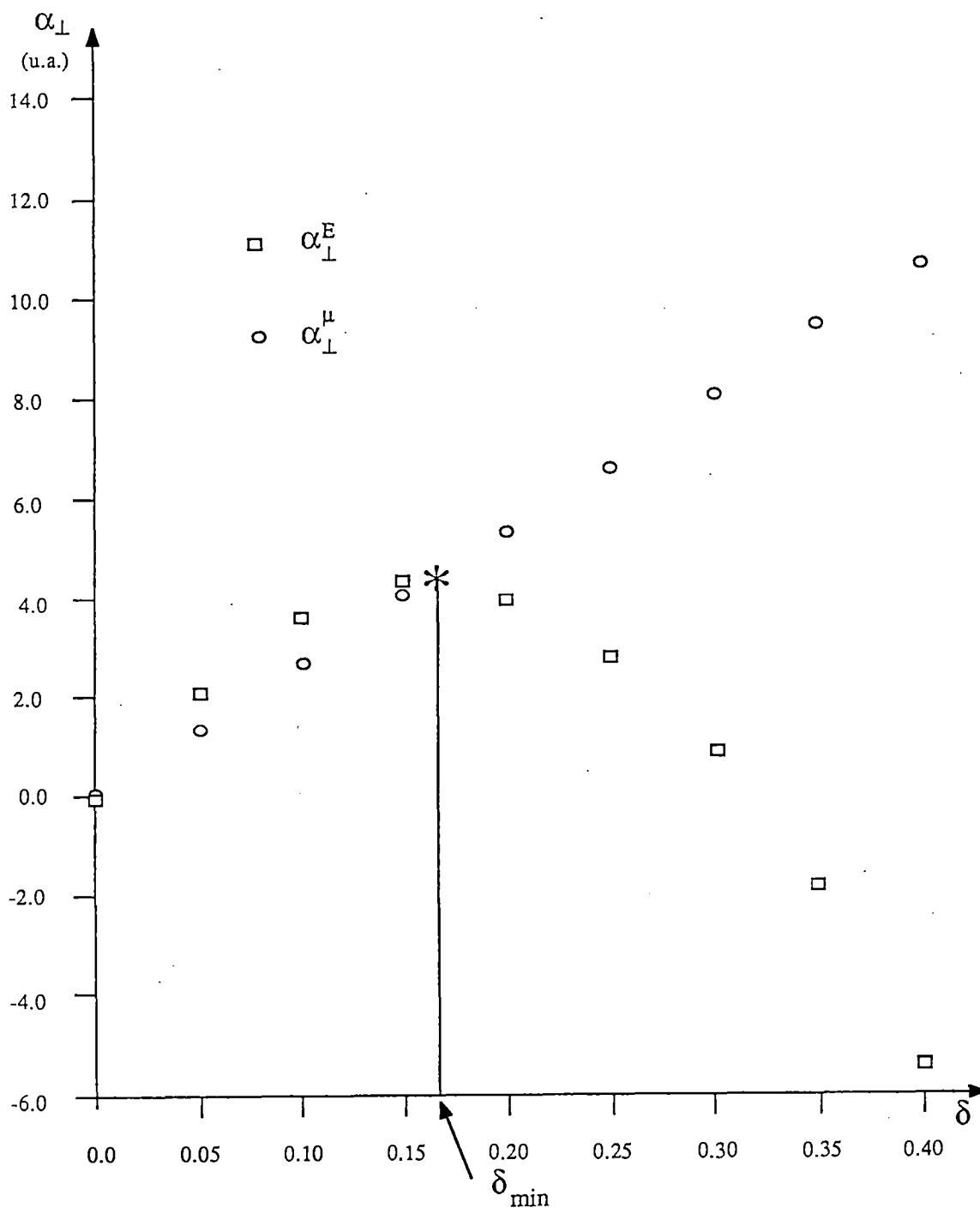


Figure 3.11: Polarisabilité perpendiculaire de la molécule d'hydrogène en fonction du paramètre δ , calculée à partir de l'énergie totale ($\alpha_{\perp}^E$) et du moment dipolaire ($\alpha_{\perp}^{\mu}$).

Table 3.12: Energie totale (E) et moment dipolaire (μ) de la molécule d'hydrogène en fonction de δ pour un champ de 0.001 u.a. perpendiculaire à l'axe de la liaison. Toutes les données sont exprimées en unités atomiques.

δ	E	$\mu * 10^2$
0.0	-1.12001689661	0.0
0.05	-1.12001802977	0.13448454
0.10	-1.12001873959	0.26896949
0.15	-1.12001902604	0.40345405
0.20	-1.12001888915	0.53793737
0.25	-1.12001832892	0.67241863
0.30	-1.12001734536	0.80689697
0.35	-1.12001593849	0.94137164
0.40	-1.12001410834	1.0758418
1.00	-1.11995914541	2.6888283

Table 3.13: Polarisabilité perpendiculaire de la molécule d'hydrogène calculée à partir de l'énergie totale ($\alpha_{\perp}^E$) et du moment dipolaire ($\alpha_{\perp}^{\mu}$) en fonction de δ . Toutes les données sont exprimées en unités atomiques.

δ	$\alpha_{\perp}^E$	$\alpha_{\perp}^{\mu}$
0.0	0.0	0.0
0.05	2.26632	1.34485
0.10	3.68596	2.68969
0.15	4.25886	4.03454
0.20	3.98508	5.37937
0.25	2.86462	6.72419
0.30	0.89750	8.06897
0.35	-1.91624	9.41372
0.40	-5.57654	10.75842

Table 3.14: Energie totale, moment dipolaire et polarisabilités perpendiculaires correspondantes (en unités atomiques) calculées pour la valeur de $\delta_{\min} = 0.15883$. Comparaison avec la polarisabilité expérimentale.

		$\alpha_{\perp}$
$E_{\min}$	-1.12001903265	4.27208
$\mu_{\min}$	$0.42720391 \cdot 10^{-2}$	4.27204
Exp.		4.8560

A partir de la table 3.13, on remarque que la valeur de δ pour laquelle α^E et α^μ sont les plus proches (i.e. pour laquelle α^E est maximum) vaut 0.15. Nous avons affiné ce résultat en appliquant le processus d'interpolation de Lagrange. Ce procédé stipule que lorsqu'une fonction est connue en trois points (x_{-1} , x_0 et x_1) séparés par un même intervalle h , le minimum de la fonction $f_{\min}$ est obtenu en $x_{\min} = x_0 + p_m h$ où p_m représente une fraction de l'intervalle h :

$$(3.132) \quad p_m = 0.5 \frac{f_{-1} - f_1}{f_{-1} - 2f_0 + f_1}$$

Dans notre cas, $h = 0.05$, $\delta_0 = 0.15$, $\delta_{-1} = 0.10$ et $\delta_1 = 0.20$. La valeur de $\delta_{\min}$ ($= x_{\min}$) ainsi déterminée est de 0.15883. L'énergie totale, le moment dipolaire et les polarisabilités correspondant à cette valeur de δ figurent à la table 3.14. Plusieurs indications peuvent être dégagées de ces résultats:

- l'amélioration introduite par le traitement EFV est considérable. En effet, la composante $\alpha_\perp$ calculée (4.272 u.a.) est proche de la valeur expérimentale [III.62] (4.856 u.a.), et ce, rappelons-le, sans intervention de fonctions de polarisation. Cette observation laisse entrevoir des possibilités attrayantes lors du calcul sur les composés organiques.

- la qualité de ce résultat confirme l'hypothèse émise par Sadlej sur la faible importance de la variation des exposants des fonctions de base avec le champ électrique.

- ce résultat constitue une matérialisation des conclusions que nous avons tirées sur le théorème d'Hellmann-Feynman. Il montre que les courbes de $\alpha_\perp^E$ et $\alpha_\perp^\mu$ en fonction de δ se croisent en $\delta = 0$ et en $\delta_{\min}$. Il montre également que tout choix arbitraire d'une valeur de δ (0.25, par exemple, comme dans la théorie de l'oscillateur harmonique) peut conduire à des valeurs de polarisabilité totalement aberrantes. Elles peuvent même être sans aucune signification physique, comme lorsque $\alpha_\perp^E$ est négatif pour $\delta > 0$ ou lorsque $\alpha_\perp^\mu$ est supérieur à la valeur expérimentale. En d'autres termes, la validité du théorème d'Hellmann-Feynman constitue non seulement une condition d'équivalence entre $\alpha_\perp^E$ et $\alpha_\perp^\mu$, mais aussi, dans le cas des bases EFV, une condition nécessaire à l'obtention de polarisabilités physiquement significatives.

- finalement, la figure 3.11 montre un point très important à nos yeux: le caractère variationnel de la polarisabilité calculée par la méthode du champ fini.

ii) *Calcul de la composante longitudinale de la polarisabilité $\alpha_{//}$*

Nous avons effectué la même étude pour la composante longitudinale ($\alpha_{//}$) de la polarisabilité de la molécule d'hydrogène (voir tables 3.15-3.17 et figure 3.12).

A première vue, il semble que les conclusions soient identiques à celles déduites lors de l'évaluation de la composante $\alpha_{\perp}$, en tout cas en ce qui concerne les comportements respectifs de $\alpha_{//}^E$ et $\alpha_{//}^H$ et les conditions de validité du théorème d'Hellmann-Feynman. Mais si on inspecte en détail ces résultats, on constate plusieurs différences non négligeables.

La première concerne la valeur de $\alpha_{//}$ (6.274 u.a.) pour un déplacement nul des orbitales ($\delta = 0$). Il est clair que, vu la valeur expérimentale [III.62] (6.947 u.a.), on peut difficilement obtenir un meilleur résultat en restant dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. A titre de comparaison, la valeur de $\alpha_{//}$ considérée comme exacte (à la limite de Hartree-Fock) est de 6.3805 u.a. [III.63]. L'apport de la méthode EFV ne peut donc être aussi spectaculaire que dans le cas de la composante $\alpha_{\perp}$. Et de fait, il s'avère que le déplacement des orbitales diminue la polarisabilité $\alpha_{//}$ puisqu'elle passe de 6.274 u.a. pour $\delta = 0$ à 6.099 u.a. pour $\delta_{\min}$. Au lieu de présenter un maximum comme $\alpha_{\perp}^E$, $\alpha_{//}^E$ montre un minimum. Ce comportement est rendu possible simplement par le fait que le processus variationnel ne porte que sur la variation δE de l'énergie linéaire vis-à-vis de $\delta \Phi$ (cfr. relation (3.129)) et n'émet aucune condition quant au signe de la dérivée seconde (ou de $\delta E[\delta^2 \Phi]$). Par conséquent, le processus variationnel ne fait que rechercher un extremum de l'énergie, extremum qui généralement est un minimum, mais qui parfois est un maximum: ce sont notamment les cas pathologiques appelés instabilités de Hartree-Fock.

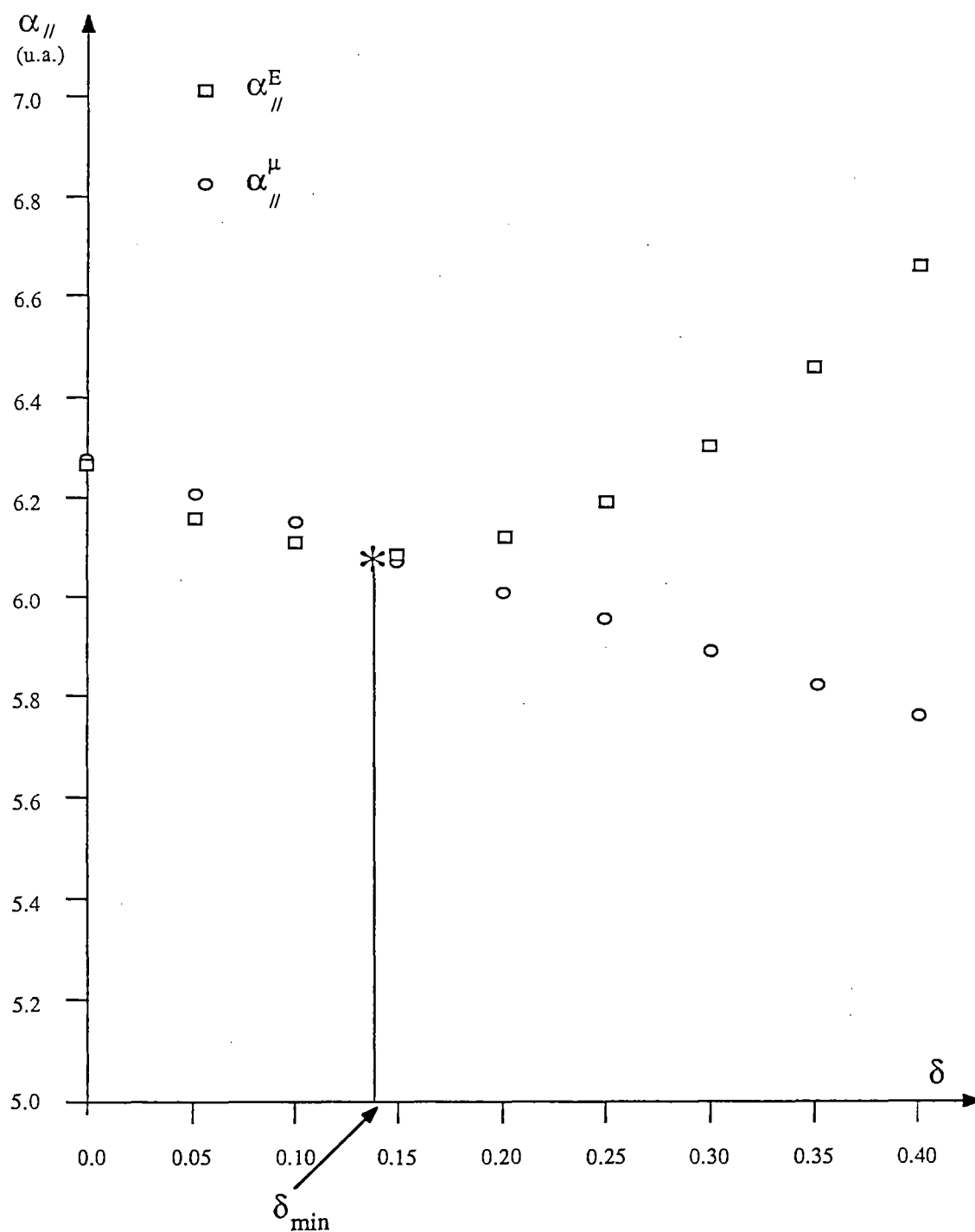


Figure 3.12: Polarisabilité longitudinale de la molécule d'hydrogène en fonction du paramètre δ , calculée à partir de l'énergie totale ($\alpha_{//}^E$) et du moment dipolaire ($\alpha_{//}^{\mu}$).

Table 3.15: Energie totale (E) et moment dipolaire (μ) de la molécule d'hydrogène en fonction de δ pour un champ de 0.001 u.a. parallèle à l'axe de la liaison. Toutes les données sont exprimées en unités atomiques.

δ	E	$\mu \cdot 10^2$
0.0	-1.12002003355	0.62738784
0.05	-1.12001998281	0.62123401
0.10	-1.12001995369	0.61507893
0.15	-1.12001994620	0.60892301
0.20	-1.12001996035	0.60276684
0.25	-1.12001999612	0.59661090
0.30	-1.12002005356	0.59045566
0.35	-1.12002013255	0.58430162
0.40	-1.12002023319	0.57814924
1.0	-1.12002312293	0.50462522

Table 3.16: Polarisabilité longitudinale de la molécule d'hydrogène calculée à partir de l'énergie totale ($\alpha_{//}^E$) et du moment dipolaire ($\alpha_{//}^\mu$) en fonction de δ . Toutes les données sont exprimées en unités atomiques.

δ	$\alpha_{//}^E$	$\alpha_{//}^\mu$
0.0	6.27388	6.27388
0.05	6.17240	6.21234
0.10	6.11416	6.15079
0.15	6.09918	6.08923
0.20	6.12748	6.02767
0.25	6.19902	5.96611
0.30	6.31390	5.90456
0.35	6.47188	5.84302
0.40	6.67316	5.78149

Table 3.17: Energie totale, moment dipolaire et polarisabilités longitudinales correspondantes (en unités atomiques) calculées pour la valeur de $\delta_{\min} = 0.14231$. Comparaison avec la polarisabilité expérimentale.

		$\alpha_{\perp}$
$E_{\min}$	-1.12001994595	6.09868
$\mu_{\min}$	$0.60986982 \cdot 10^{-2}$	6.09870
Exp.		6.9467

Remarquons que si ces comportements sont surprenants et inexpliqués, ils ne mettent nullement en cause le bien-fondé des bases dépendant du champ, surtout pour le calcul de la composante perpendiculaire de la polarisabilité.

Table 3.18: Valeurs de polarisabilité longitudinale $\alpha_{//}$ de la molécule d'hydrogène calculées à partir du moment dipolaire ($\alpha_{//}\mu$) et de l'énergie ($\alpha_{//}E$) en base STO-3G EFV pour un champ de 0.003 u.a. et pour différentes valeurs du paramètre δ : A) $\delta = 0$, B) δ optimisé pour un champ de 0.001 u.a. ($\delta = 0.14231$), C) δ optimisé pour un champ de 0.003 u.a. ($\delta = 0.14228$). Toutes les valeurs sont données en unités atomiques.

	δ	$\alpha_{//}E$	$\alpha_{//}\mu$
A	0.0	6.274	6.274
B	0.14231	6.122	6.112
C	0.14228	6.099	6.099

Table 3.19: Valeurs d'hyperpolarisabilité longitudinale $\gamma_{//}$ de la molécule d'hydrogène calculée en base STO-3G EFV pour différents déplacements des orbitales: A) $\delta^{0.001} = \delta^{0.003} = 0.0$, B) $\delta^{0.001} = \delta^{0.003} = 0.14231$, C) $\delta^{0.001} = 0.14231$, $\delta^{0.003} = 0.14228$. En D et E figure la valeur de $\gamma_{//}$ calculée en base STO-3G et en base étendue de Schulman et Kaufman. Toutes les valeurs sont données en unités atomiques.

	$\gamma_{//}$
A	-14.0
B	1643.3
C	40.8
D	-2.9
E	76.5

iii) Calcul de l'hyperpolarisabilité γ

Le but ultime que nous recherchons est le calcul des hyperpolarisabilités γ . Nous avons montré que la méthode du champ fini associée aux bases standard est insuffisante pour l'évaluation de cette quantité avec une fiabilité raisonnable. Sadlej précise, sans toutefois en faire la démonstration, que les bases EFV devraient être utiles lors de l'évaluation de polarisabilités d'ordres supérieurs. Dès lors, nous avons abordé l'étude des potentialités de ces bases pour le calcul des composantes $\gamma_{//}$ (γ_{zzzz}) et $\gamma_{\perp}$ (γ_{zzzz}) de la molécule d'hydrogène.

Nous avons vu que le calcul de la dérivée numérique du troisième ordre nécessite l'évaluation du moment dipolaire μ_i pour un champ F_i et $3F_i$. Dans notre cas, nous devons connaître μ_i pour 0.001 u.a. et 0.003 u.a.. L'optimisation, du paramètre δ pour $F = 0.001$ u.a. a déjà été réalisée lors du calcul de la polarisabilité. Il reste donc à effectuer la même procédure pour un champ de 0.003 u.a.. A ce stade, un point important à vérifier est de savoir si la valeur optimisée ($\delta_{\min}$) du paramètre δ pour un champ $3F_i$ est égale ou non à la valeur obtenue pour un champ F_i . En d'autres termes, le déplacement des fonctions de base est-il strictement proportionnel à l'intensité du champ électrique? Pour répondre à cette question, nous avons calculé la polarisabilité longitudinale de la molécule d'hydrogène pour un champ de 0.003 u.a.. Les valeurs obtenues pour différents déplacements sont reprises à la table 3.18.

On constate que le minimum de polarisabilité est légèrement déplacé lorsque le champ vaut 0.003 u.a.. Le déplacement n'est donc pas strictement proportionnel à l'intensité du champ appliqué. Il reste à savoir dans quelle mesure cette faible variation de $\delta_{\min}$ affecte la composante de γ ($\gamma_{//}$). La polarisabilité $\alpha_{//}$ est quant à elle faiblement modifiée (table 3.18). La réponse nous est donnée par la table 3.19 où figure la composante $\gamma_{//}$ calculée de trois façons différentes: sans déplacement aucun ($\delta^{0.001} = \delta^{0.003} = 0.0$), avec un déplacement optimisé pour un champ de 0.001 u.a. ($\delta^{0.001} = \delta^{0.003} = 0.14231$), et avec un déplacement optimisé complètement ($\delta^{0.001} = 0.14231$, $\delta^{0.003} = 0.14228$).

Table 3.20: Valeur de l'hyperpolarisabilité perpendiculaire $\gamma_{\perp}$ de la molécule d'hydrogène calculée en base STO-3G EFV pour différents déplacements des orbitales: A) $\delta^{0.001} = \delta^{0.003} = 0.0$, B) $\delta^{0.001} = 0.15884$, $\delta^{0.003} = 0.15883$, C) base STO-3G, D) base de Schulman-Kaufman. Toutes les valeurs sont données en unités atomiques.

	$\gamma_{\perp}$
A	0.0
B	52.4
C	0.0
D	13.2

Table 3.21: Composantes parallèles et perpendiculaires de l'hyperpolarisabilité γ de la molécule d'hydrogène A) calculées par la méthode du champ fini en base STO-3G-EFV, et tirées de la littérature: B) calcul *ab initio* Hartree-Fock + interaction de configuration complète au moyen d'une base contenant 12 fonctions s, 8 fonctions p et 4 fonctions d [III.65], C) calcul *ab initio* Hartree-Fock au moyen d'une base 8s, 5p, 2d [III.39]. Toutes les valeurs sont exprimées en unités atomiques.

Type de calcul	$\gamma_{//}$	$\gamma_{\perp}$
A	40.8	52.4
B	95	115
C	114	117

Ces résultats montrent très nettement que l'hyperpolarisabilité γ est extrêmement sensible à la valeur du paramètre δ et qu'il importe dès lors que l'optimisation de δ soit réalisée pour chaque valeur de champ électrique de la façon la plus précise possible.

D'autre part, il est incontestable que les bases EFV améliorent sensiblement l'hyperpolarisabilité γ . Par exemple, le changement de signe que nous avons observé lors du passage des petites bases (STO-3G) aux bases étendues (de Schulman-Kaufman) (voir table 3.9) a également lieu lors de l'application du principe EFV à la base STO-3G découplée. Cette amélioration de l'hyperpolarisabilité longitudinale, contrastant avec la diminution de la polarisabilité longitudinale $\alpha_{//}$ lors de l'utilisation de la base STO-3G EFV, constitue en fait un exemple de ce que nous évoquions lors de la description générale des bases (voir Chapitre II), à savoir qu'une base de bonne qualité pour une propriété ne l'est pas spécialement pour une autre.

Nous avons également appliqué la base STO-3G-EFV au calcul de la composante perpendiculaire ($\gamma_{xxxx} = \gamma_{\perp}$) de l'hyperpolarisabilité de la molécule d'hydrogène. Ces résultats sont présentés à la table 3.20. Tout comme pour la polarisabilité perpendiculaire, le changement apporté par le déplacement des orbitales à $\gamma_{\perp}$ est considérable.

Le problème majeur rencontré lors de l'évaluation de la qualité des hyperpolarisabilités calculées est le manque de données expérimentales. En ce qui concerne la molécule d'hydrogène, la susceptibilité non linéaire $\chi^{(3)}$ a été récemment mesurée par génération de deuxième harmonique sous champ statique et a été comparée avec les résultats de calcul *ab initio* (Hartree-Fock + corrélation) [III.64]. Cette comparaison nécessite toutefois la prise en compte des facteurs de champ local, ce qui complique sérieusement les choses. C'est pourquoi nous préférons nous baser sur des valeurs de γ calculées par des méthodes [III.65, III.39] beaucoup plus sophistiquées que la nôtre pour mesurer la qualité des valeurs de γ présentées aux tables 3.19 et 3.20 (voir table 3.21).

Il est étonnant de voir comment une petite base comme la nôtre (qui ne contient, rappelons le, que 3 fonctions 1s) à laquelle est appliqué le principe EFV fournit des valeurs de γ déjà comparables aux résultats obtenus avec des bases incomparablement plus grandes.

Table 3.22: Composantes diagonales et valeur moyenne de polarisabilité (α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α) et composantes diagonales d'hyperpolarisabilité (γ_{xxxx} , γ_{yyyy} , γ_{zzzz}) de la molécule d'éthylène calculées en base STO-3G-EFV. Toutes les valeurs sont exprimées en unités atomiques.

	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}
$\delta = 0$	11.724	5.582	25.066	14.124	-5.4	-0.5	-142.5
$\delta_{\text{optimisé}}$	16.649	13.541	26.945	19.045	20.7	28.9	-22.5
Exp. ^[III.32]	26.10	22.94	36.42	28.47	—	—	—

La conclusion que nous tirons de l'ensemble de ces calculs sur la molécule d'hydrogène (α et γ) est que les potentialités des bases EFV sont extrêmement prometteuses pour le calcul sous champ électrique: d'une part, les composantes de polarisabilité défavorisées lors de l'utilisation de bases standard sont nettement améliorées, d'autre part le calcul de l'hyperpolarisabilité γ qui semblait inabordable devient possible grâce à l'utilisation de cette méthode. Ces conclusions demandent toutefois confirmation sur des systèmes moins "académiques" que la molécule d'hydrogène.

4) Applications des bases EFV: la molécule d'éthylène

Après avoir analysé en détail le principe de bases dépendant du champ et testé leurs possibilités sur la molécule d'hydrogène, nous avons terminé notre étude par le calcul de la polarisabilité α et de l'hyperpolarisabilité γ de la molécule d'éthylène.

A nouveau, nous avons utilisé la base minimale STO-3G dont seules les orbitales de valences des atomes de carbone ont été déplacées. Nous supposons que le déplacement de la fonction 1s n'améliore que très peu la description de la modification du nuage électronique par le champ. De plus, vu la valeur élevée des exposants des fonctions de cette orbitale (71.6, 13.0, 3.5), leurs déplacements calculés par la relation de Sadlej (3.99) sont négligeables (entre 10^{-7} et 10^{-5} Å) par rapport à la distance interatomique C=C (1.337 Å). Finalement, le fait de garder l'orbitale 1s sur le noyau permet de la conserver contractée et donc de ne pas augmenter encore la taille de la base.

Les résultats obtenus (polarisabilité α et hyperpolarisabilité γ) sont repris à la table 3.22. Concernant la polarisabilité, les enseignements de ces calculs sont comparables à ceux tirés de l'étude de la molécule d'hydrogène. La composante longitudinale (α_{zz}) est très peu modifiée par le déplacement des orbitales. Remarquons que la courbe de α_{zz} en fonction de δ passe par un maximum. On ne retrouve donc pas les comportements problématiques rencontrés lors du calcul de la même composante pour la molécule d'hydrogène.

Le gain apporté par le traitement EFV à la composante α_{xx} est plus important: il représente 42% de la valeur obtenue sans déplacement ($\delta = 0$). Mais, comme prévu, l'amélioration la plus spectaculaire a lieu lors de l'évaluation de la composante α_{yy} , celle qui correspond à l'application d'un champ perpendiculaire au plan de la molécule. La valeur pour $\delta = 0$ est tout à fait insuffisante. L'application du principe EFV apporte environ 140% d'augmentation, pour fournir une valeur de qualité semblable aux deux autres (α_{xx} et α_{zz}).

Quant à l'hyperpolarisabilité γ , les résultats sont aussi spectaculaires bien que l'on puisse difficilement juger de leur qualité en raison du manque de valeurs expérimentales correspondantes. On constate que le fait de déplacer les orbitales de valence induit un changement de signe pour deux des trois composantes.

De notre étude des potentialités des bases dépendant du champ de Sadlej, nous tirons quatre conclusions:

- L'utilisation des bases EFV nécessite l'optimisation complète des paramètres dépendant du champ. Dans le cas contraire, il n'existe aucune garantie sur la qualité des résultats obtenus, étant donné que le théorème de Hellmann-Feynman n'est pas vérifié.
- Les bases EFV constituent un progrès certain pour le calcul des polarisabilités et spécialement des composantes résultant de l'application d'un champ électrique dans la direction perpendiculaire à l'axe ou au plan de la molécule.
- L'amélioration est aussi très nette pour le calcul des hyperpolarisabilités γ . Toutefois, dans ce cas, l'étude doit être poursuivie pour les composantes non diagonales (γ_{xxyy} , γ_{xxzz} , γ_{yyzz}) pour pouvoir calculer la valeur moyenne γ et la comparer aux valeurs expérimentales.
- Le fait d'appliquer la relation de Sadlej pour le déplacement de l'orbitale (3.99) constitue sans doute une restriction à la flexibilité de la base, vu que les déplacements des fonctions ne sont pas totalement indépendants les uns des autres puisqu'un seul paramètre δ est

utilisé pour toutes les fonctions. Une amélioration envisageable serait d'effectuer une véritable optimisation de la position de chaque fonction de base, comme cela est réalisé pour la géométrie nucléaire ou dans la méthode FSGO. De cette manière, on peut s'attendre à ce que, d'une part, les problèmes de maximum rencontrés lors du calcul de la composante $\alpha_{//}$ de la molécule d'hydrogène soient résolus et d'autre part, à ce que la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité soient encore de meilleure qualité.

e) Extension de la méthode du champ fini aux systèmes infinis

Les polymères conjugués constituent une classe de matériaux très prometteurs dans le domaine de l'optique non linéaire. Nous avons évoqué au premier chapitre les recherches effectuées sur les polydiacétylènes notamment. Un des principaux intérêts des polymères est la longueur des chaînes qui les constituent. En effet, comme nous le verrons plus loin, les propriétés électriques (polarisabilité et hyperpolarisabilités) ont une croissance supra-linéaire en fonction de la taille de la molécule. La saturation de la réponse ne se produit que pour de très longues chaînes, sur lesquelles il est impensable d'effectuer des calculs théoriques.

Une solution à ce problème réside dans la réalisation de calculs sur des chaînes considérées comme infinies et périodiques. Le principe de ces calculs (que nous qualifierons de polymériques par opposition aux calculs moléculaires) est directement déduit de la physique de l'état solide et repose plus particulièrement sur le théorème de Bloch [III.66] exprimé pour une seule dimension de périodicité:

$$(3.133) \quad |\Psi^2(\mathbf{r})| = |\Psi^2(\mathbf{r} - j a \mathbf{e}_z)|$$

où j est un nombre entier désignant une cellule particulière de la chaîne, a est la longueur de la cellule-unité (ou encore de la période du réseau unidimensionnel) et $\mathbf{e}_z$ est un vecteur unité dans la direction de périodicité (choisi par convention comme étant l'axe z). Il stipule que dans un système périodique, la densité électronique au point $\mathbf{r}$ est équivalente à la densité électronique au point $\mathbf{r}$ translaté d'un nombre entier (j) de fois la période ($a \mathbf{e}_z$) de la chaîne. Au niveau de la fonction d'onde, cela signifie que

$$(3.134) \quad \Psi(\mathbf{r}) = e^{ikja} \Psi(\mathbf{r} - j a \mathbf{e}_z)$$

où e^{ikja} est un facteur de phase, k étant le nombre d'onde (c'est-à-dire le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ réduit à une seule dimension. L'application de ce théorème en chimie quantique [III.67] permet de déduire la

Table 3.23: Comparaison du nombre d'intégrales biélectroniques à évaluer entre un calcul moléculaire et un calcul polymérique: cas du polyacétylène - $(\text{CH}=\text{CH})_n$ - en base STO-3G (c'est-à-dire que $\omega = 12$ dans une cellule). N est le nombre de cellules considérées en interaction dans le cas polymérique.

Calcul moléculaire sur $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$		
n	ω	ω^4
1	14	$4 \cdot 10^4$
2	26	$5 \cdot 10^5$
3	38	$2 \cdot 10^6$
4	50	$6 \cdot 10^6$
Calcul polymérique sur $-(\text{CH}=\text{CH})_\infty-$ ($\omega = 12$)		
N	$\omega^4 N^3$	
3	$6 \cdot 10^5$	
5	$3 \cdot 10^6$	

théorie des orbitales cristallines qui aboutit au concept de bandes d'énergies. Notre but ici n'est pas de décrire en détail ces méthodes de calcul des propriétés électroniques des polymères. Nous désirons uniquement montrer par un exemple l'intérêt qu'elles peuvent présenter par rapport aux méthodes moléculaires.

Nous avons déjà fait allusion au fait que l'évaluation des intégrales biélectroniques ($pq|rs$) constitue la partie la plus lourde des calculs quantiques *ab initio*. On peut prévoir le temps nécessaire au calcul de ces intégrales en estimant leur nombre. Dans le cas d'un calcul moléculaire (sur une molécule finie), suivant la relation (2.49), ce nombre est proportionnel à la quatrième puissance du nombre ω d'orbitales atomiques. Lors d'un calcul polymérique, une intégrale biélectronique s'écrit ($pq|r^h s^l$) où j , h et l sont des indices de cellule. Une telle intégrale représente l'interaction entre une fonction χ_p située dans la cellule 0 (choisie arbitrairement), une fonction χ_q centrée dans la maille j , une troisième fonction χ_r appartenant à la cellule h et une dernière orbitale χ_s de la maille l :

$$(3.135) \quad (pq|r^h s^l) = \iint \chi_p^*(r_1) \chi_q(r_1 - j a e_z) \frac{1}{r_{12}} \chi_r^*(r_2 - h a e_z) \chi_s(r_2 - l a e_z) dr_1 dr_2$$

Dès lors, le nombre approximatif d'intégrales calculées est donné par $\omega^4 N^3$ où ω est toujours le nombre de fonctions de base, mais dans une cellule seulement, et N est le nombre de cellules considérées en interaction. Dans la table 3.23 figure l'exemple du polyacétylène $-(CH=CH)_n-$.

A la lecture de ces données, on constate que le calcul moléculaire sur le polyène comprenant 8 atomes de carbone (2 par cellule) est plus long que le calcul sur la chaîne infinie en considérant 5 cellules en interaction. En physique du solide, on se limite d'ailleurs bien souvent à l'approximation du plus proche voisin, c'est-à-dire que N est pris égal à 3. Il est donc rapidement plus raisonnable d'évaluer les propriétés de la chaîne considérée infinie que de les déterminer sur des oligomères de grande taille. Ceci est également vrai pour le calcul des (hyper)polarisabilités. Encore faut-il disposer d'une méthode qui puisse être utilisée dans cette situation.

Vu les bons résultats obtenus lors du calcul de la polarisabilité des molécules finies en méthode du champ fini, nous avons immédiatement pensé à appliquer cette technique aux

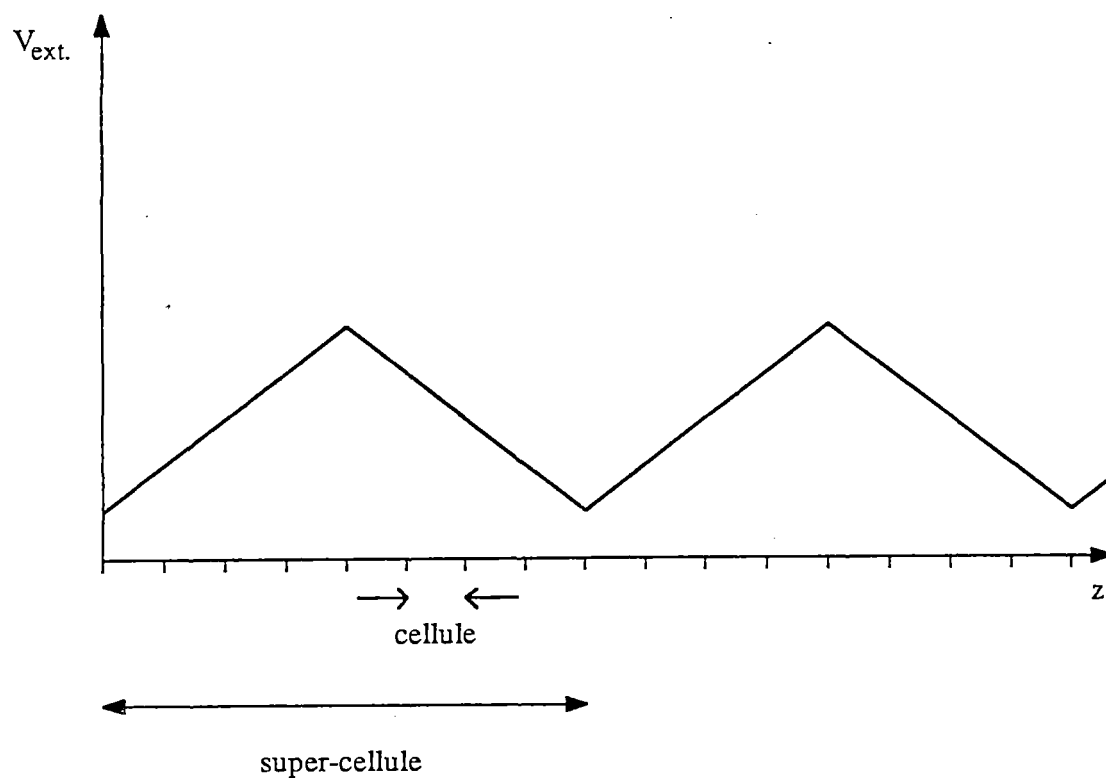


Figure 3.13: Potentiel extérieur proposé par Kunc et Resta pour l'étude de la réponse électrique de solides tridimensionnels.

polymères. Malheureusement, nous avons été rapidement confrontés à un problème de fond: y-a-t-il un sens physique à appliquer un champ électrique statique à une chaîne infinie? Une réponse claire et nette à cette question est loin d'être immédiate et ne nous est pas encore connue à l'heure actuelle. Il existe toutefois plusieurs éléments de réponse.

Un premier type d'informations (peu encourageantes) est tiré des travaux réalisés par Churchill et Holmstrom [III.68-III.71] sur le comportement d'électrons de Bloch placés dans un champ électrique statique. Le fait le plus frappant qui ressort de ces études est que le choix des conditions aux limites, qui importe peu lors du traitement des systèmes périodiques non perturbés, est d'une importance capitale lorsque l'on considère ces mêmes systèmes plongés dans un champ uniforme. Il apparaît que les conditions aux limites utilisées traditionnellement en physique de l'état solide peuvent conduire à des incohérences spectaculaires. Ces comportements sont la conséquence de la nature pathologique du terme perturbateur $(r.F)$ qui n'est en rien périodique et qui devient indéterminé lorsque F tend vers 0 et r vers l'infini.

Une approche quelque peu différente a été proposée par Kunc et Resta [III.72,III.73] pour le calcul de la constante diélectrique de solides tridimensionnels. Afin d'éviter les comportements problématiques décrits par Churchill, plutôt qu'un champ statique homogène, ils suggèrent d'utiliser un champ statique spatialement périodique (conduisant à un potentiel en forme de dents de scie par exemple) dont la période soit un multiple de la période du polymère (voir figure 3.13). Cette méthode, si elle est conceptuellement prometteuse, nous paraît difficilement applicable dans notre cas. En effet, étant donné la complexité des systèmes organiques que nous serions amenés à traiter, il est tout à fait hors de question d'utiliser une super-cellule 8 fois supérieure à la cellule du polymère non perturbé (comme cela est fait dans le travail de Kunc et Resta).

Pour notre part, nous avons abordé ce problème difficile par un autre côté. Une question qui nous semble essentielle est de savoir si, plus que le potentiel, la densité électronique d'une chaîne polymérique reste périodique ou non lors de l'application d'un champ électrique statique. Nous avons choisi, pour réaliser cette étude, une chaîne finie de molécules d'hydrogène. Elle présente l'avantage de modéliser à faible coût le comportement des systèmes plus complexes comme les polyènes: même type d'instabilités Hartree-Fock donnant lieu à l'alternance de liaison, un

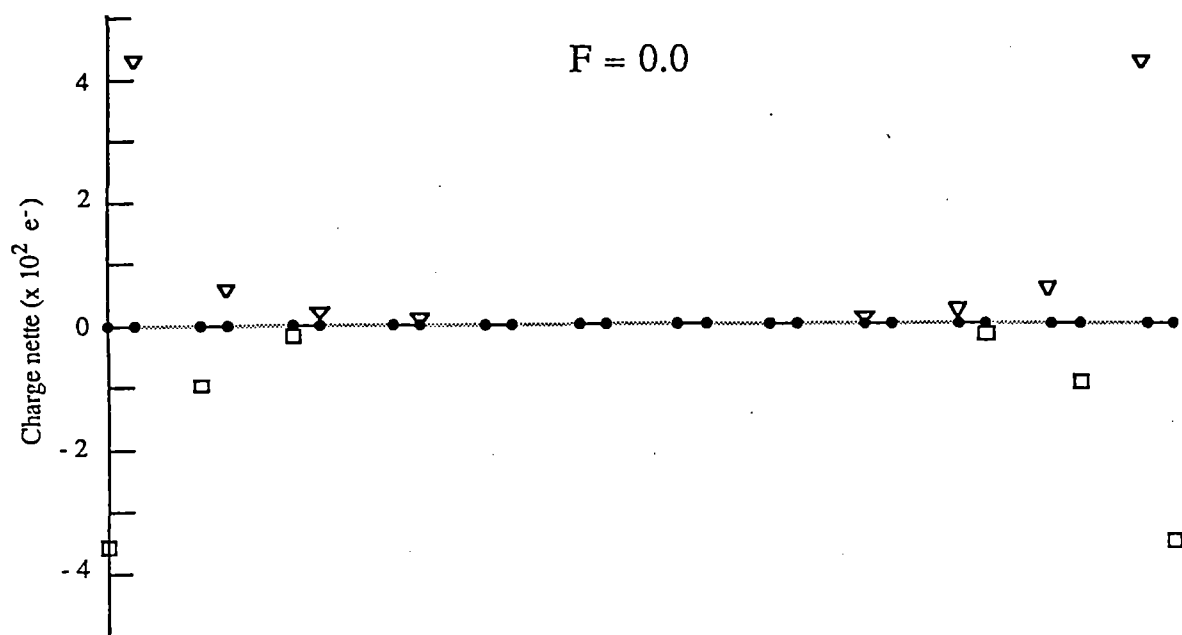


Figure 3.14: Charges atomiques nettes calculées en base 4-31G pour une chaîne de 12 molécules d'hydrogène non perturbée; $R_{H-H} = 2$ et 2 u.a..

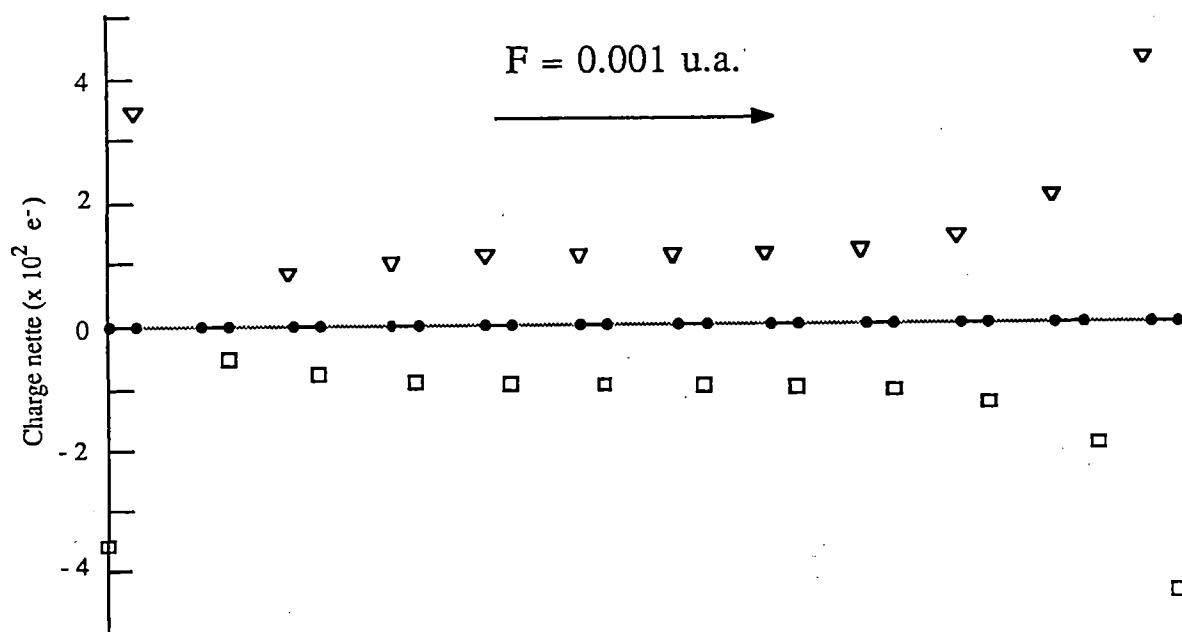


Figure 3.15: Charges atomiques nettes calculées en base 4-31G pour une chaîne de 12 molécules d'hydrogène soumise à un champ électrique de 0.001 u.a.; $R_{H-H} = 2$ et 2 u.a..

électron "significatif" par atome et, pour les deux types de systèmes, adoption d'une configuration métallique si toutes les liaisons sont égales [III.74].

Dans un premier temps, nous avons observé le comportement des charges atomiques nettes calculées par l'analyse de population de Mulliken pour une chaîne de 12 molécules d'hydrogène non perturbée et perturbée par un champ électrique. Les résultats sont représentés aux figures 3.14 et 3.15.

La répartition des charges le long de la chaîne nous amène à distinguer deux types de domaines:

- la région centrale (couvrant environ 6 cellules): à champ nul (fig. 3.14), les charges nettes y sont pratiquement nulles. En présence d'un champ, la polarisation induit une alternance de charges identique dans chaque cellule. Cependant, la neutralité de chaque maille est préservée à 10^{-5} électron près. On constate donc que, dans cette région, la réponse à la polarisation semble périodique.
- les deux régions terminales (environ 3 cellules de part et d'autre). Ces deux régions montrent un comportement tout à fait particulier, que ce soit avec ou sans champ appliqué. Ils sont dus aux effets de bouts de chaîne et correspondent à l'apparition de charges, alternantes et de valeurs croissantes lorsqu'on se rapproche de l'extrémité de la molécule. Ces régions sont évidemment inexistantes lorsque la molécule est considérée infinie.

Afin d'affiner un peu notre analyse, nous avons représenté l'évolution de la densité électronique le long de la chaîne, suivant qu'elle subisse ou non l'influence d'un champ électrique. Cependant, pour mieux illustrer la distinction entre les deux situations, nous avons repris à la figure 3.16 la différence $\Delta\rho(r)$ entre la densité électronique du système sous champ, $\rho_F(r)$, et celle du système non perturbé, $\rho_0(r)$. A nouveau, ces résultats, si ils ne prouvent pas que la réponse est périodique, n'apportent en tout cas aucune preuve du contraire.

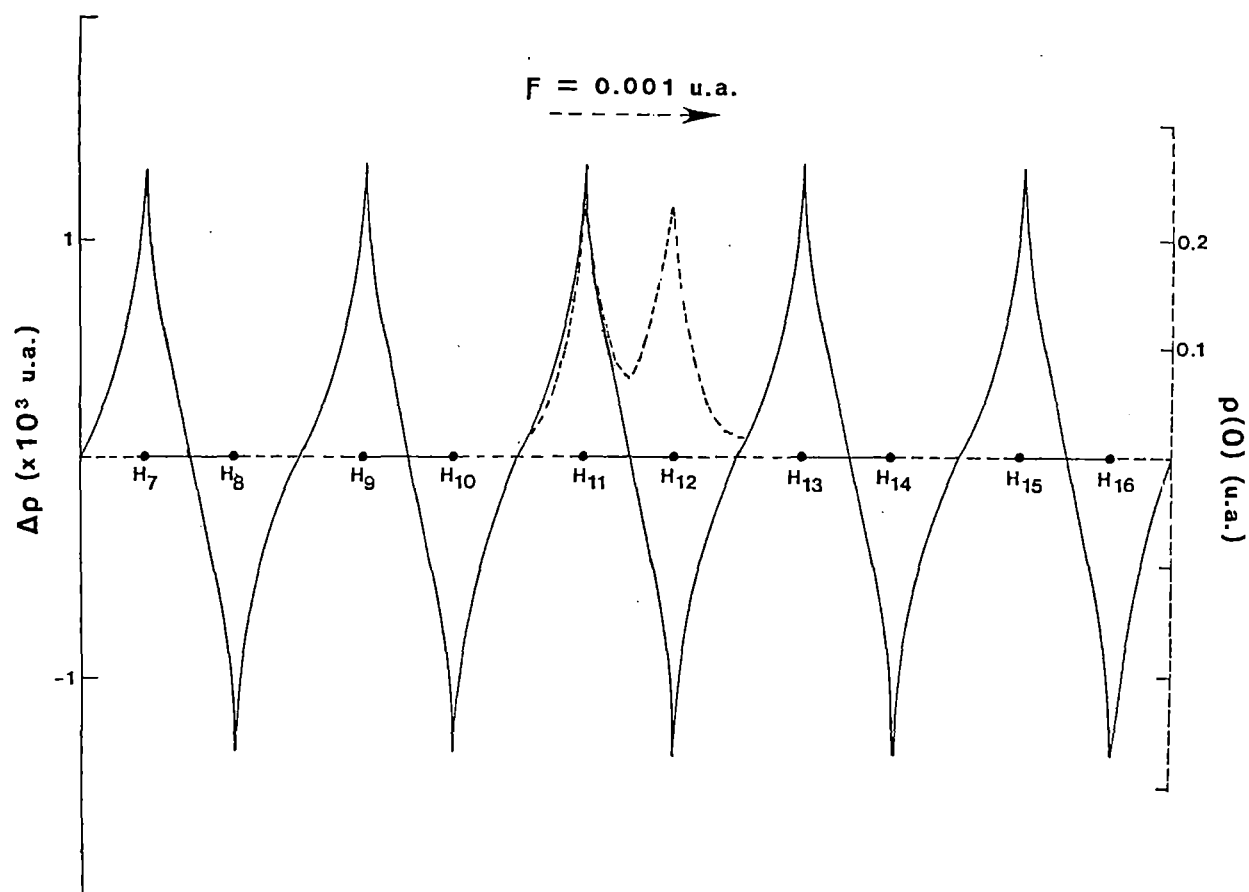


Figure 3.16: Comparaison de la densité électronique calculée à champ nul et pour un champ de 0.001 u.a. sur une chaîne de 12 molécules d'hydrogène.

Comme conclusion de ces "expériences" sur ordinateur, il faut avouer que le problème reste entier bien que l'on soit tenté d'écrire que la densité électronique en présence d'un champ électrique reste effectivement périodique. Notre analyse a révélé un autre problème, lié à l'extrapolation des (hyper)polarisabilités moléculaires vers les valeurs polymériques. En effet, dans une molécule finie, étant donné l'accentuation des variations de charge qui y sont observées, les bouts de chaîne ont certainement une influence prépondérante sur la valeur du moment dipolaire total induit par le champ, et donc sur la polarisabilité et les hyperpolarisabilités. On peut donc s'attendre à ce que, tout comme le moment dipolaire [III.75], la polarisabilité d'une chaîne finie divisée par le nombre de cellules tende, lorsque ce nombre augmente, vers une valeur différente de celle qui serait obtenue sur le polymère infini pour lequel les effets de bouts de chaîne sont artificiellement supprimés. Ce problème pose sous une autre forme la question du bien-fondé du calcul de la polarisabilité d'un système infini.

3. METHODE PERTURBATIONNELLE

Le deuxième grand type de méthode de résolution approximative de l'équation de Schrödinger perturbée (3.17) est basé sur la théorie des perturbations. Nous avons approfondi l'étude de la théorie des perturbations indépendantes du temps, conduisant aux (hyper)polarisabilités statiques. Signalons que c'est également dans le cadre de ces méthodes perturbatives (dépendantes du temps cette fois) que sont calculées les (hyper)polarisabilités dynamiques.

A. Théorie des perturbations indépendantes du temps [III.76]

Avant d'en venir au calcul des (hyper)polarisabilités proprement dit, déduisons les relations générales de la théorie des perturbations. Supposons que nous désirions résoudre l'équation

$$(3.136) \quad H \Psi_i = (H_0 + \lambda V) \Psi_i = E_i \Psi_i$$

et que nous connaissions les fonctions et valeurs propres de H_0

$$(3.137) \quad H_0 \Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(0)}$$

Nous pouvons développer les fonctions propres et les valeurs propres de H en série de Taylor en λ ,

$$(3.138) \quad \Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots$$

$$(3.139) \quad E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots$$

Choisissons à présent la normalisation de Ψ_i telle que

$$(3.140) \quad \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i \rangle = 1$$

Ce choix est appelé normalisation intermédiaire et peut toujours être fait pourvu que ces deux fonctions ne soient pas orthogonales. En supposant que les fonctions non perturbées sont normalisées à l'unité et en multipliant scalairement à gauche l'équation (3.138) par $\Psi_i^{(0)}$, on obtient

$$(3.141) \quad \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \lambda \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle + \dots = 1$$

Cette relation ne peut être vérifiée en toute généralité que si

$$(3.142) \quad \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(n)} \rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

L'étape suivante consiste à substituer les développements (3.138) et (3.139) dans l'équation (3.136):

$$(3.143) \quad (H_0 + \lambda V) (\Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots) \\ = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots) (\Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots)$$

En égalisant les termes de même puissance en λ , on obtient une série d'équations d'écriture générale

$$(3.144) \quad H_0 \Psi_i^{(n)} + V \Psi_i^{(n-1)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(n)} + \sum_{q=1}^n E_i^{(q)} \Psi_i^{(n-q)}$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ La multiplication scalaire de chacune de ces équations par $\Psi_i^{(0)}$ et l'utilisation des relations d'orthogonalité (3.142) permet la déduction d'une expression pour chaque énergie de perturbation

$$(3.145) \quad E_i^{(n)} = \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_i^{(n-1)} \rangle$$

En particulier, la contribution du premier ordre est donnée par

$$(3.146) \quad E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_i^{(0)} \rangle$$

Considérons l'équation (3.144) pour laquelle $n = 1$. Elle peut être réécrite de la façon suivante:

$$(3.147) \quad (E_i^{(0)} - H_0) \Psi_i^{(1)} = (V - E_i^{(1)}) \Psi_i^{(0)} = (V - \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_i^{(0)} \rangle) \Psi_i^{(0)}$$

Un moyen de résoudre une telle équation est de développer $\Psi_i^{(1)}$ dans la base complète des fonctions propres de H_0 ,

$$(3.148) \quad \Psi_i^{(1)} = \sum_n c_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}$$

Puisque les fonctions propres de H_0 sont orthonormées, la relation (3.148) devient, en la multipliant par $\langle \Psi_n^{(0)} |$ (que, par facilité, nous noterons indifféremment $\langle n |$)

$$(3.149) \quad \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = c_n^{(1)}$$

De plus, d'après l'expression (3.142), il est évident que $c_i^{(1)} = 0$. Et donc nous pouvons écrire

$$(3.150) \quad \Psi_i^{(1)} = \sum_n ' |n\rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle$$

où le signe ' sur la sommation indique que le terme $n = i$ en est exclu. Si on multiplie à présent l'équation (3.147) par $\langle n |$, suite à l'orthogonalité des fonctions d'ordre zéro, il vient

$$(3.151) \quad (E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle n | V | \Psi_i^{(0)} \rangle = \langle n | V | i \rangle$$

L'expression de l'énergie du deuxième ordre ($n = 2$ dans la relation (3.145)) peut être réécrite de la façon suivante grâce à la relation (3.150)

$$(3.152) \quad E_i^{(2)} = \langle i | V | \Psi_i^{(1)} \rangle = \sum_n \langle i | V | n \rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle$$

D'où, par l'expression (3.151), nous obtenons finalement

$$(3.153) \quad E_i^{(2)} = \sum_n \frac{\langle i | V | n \rangle \langle n | V | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_n \frac{|\langle i | V | n \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

Les énergies d'ordre supérieur sont obtenues de la même manière. Par exemple, la correction du troisième ordre s'écrit:

$$(3.154) \quad E_i^{(3)} = \sum_{n,m} \frac{\langle i | V | n \rangle \langle n | V | m \rangle \langle m | V | i \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) (E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} - E_i^{(1)} \sum_n \frac{|\langle i | V | n \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2}$$

Dans le cadre de notre travail, l'opérateur de perturbation est donné par (équation 3.13)

$$(3.155) \quad \lambda V = -\mu \cdot F$$

ou, si nous nous limitons à l'axe z ,

$$(3.156) \quad \lambda V = -\mu_z F_z$$

Dans ce cas, l'énergie totale de l'état fondamental ($i = 0$) devient

$$\begin{aligned}
 (3.157) \quad E_0 = E_0^{(0)} - \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle F_z + \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} F_z^2 - \sum_{n,m} \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | m \rangle \langle m | \mu_z | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_m^{(0)})} F_z^3 \\
 + \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)})^2} F_z^3 + \dots
 \end{aligned}$$

En comparant cette relation avec l'équation (3.28) (exprimant la même énergie), nous déduisons les formules perturbationnelles pour le moment dipolaire intrinsèque, la polarisabilité et les hyperpolarisabilités:

$$(3.158) \quad \mu_{z0} = \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle$$

$$(3.159) \quad \alpha_{zz} = -2 \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

$$(3.160) \quad \beta_{zzz} = 3 \sum_{n,m} \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | m \rangle \langle m | \mu_z | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_m^{(0)})} - 3 \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)})^2}$$

$$\begin{aligned}
 (3.161) \quad \gamma_{zzzz} = & -4 \sum_{m,n,p} \frac{\langle 0 | \mu_z | m \rangle \langle m | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | p \rangle \langle p | \mu_z | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_m^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_n^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_p^{(0)})} \\
 & + 4 \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle \sum_{m,n} \frac{\langle 0 | \mu_z | m \rangle \langle m | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_m^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \\
 & + 4 \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle \sum_{m,n} \frac{\langle 0 | \mu_z | m \rangle \langle m | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \\
 & - 4 \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle^2 \sum_m \frac{|\langle 0 | \mu_z | m \rangle|^2}{(E_0^{(0)} - E_m^{(0)})^3} \\
 & + 4 \sum_m \frac{|\langle 0 | \mu_z | m \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)})^2}
 \end{aligned}$$

Ces expressions comprenant différentes sommes sur les états excités de la molécule, la méthode découlant de la théorie des perturbations est généralement appelée méthode de somme sur les états (Sum Over States, SOS).

B. Exemple d'application de la méthode SOS: l'atome d'hydrogène

Afin d'illustrer le principe de la méthode perturbative, nous reprenons, comme cela a été fait pour la méthode variationnelle, le cas de l'atome d'hydrogène [III.2]. Nous avons rappelé au chapitre II la forme que prennent les solutions (fonctions et valeurs propres) de l'atome non perturbé (équations (2.15) - (2.19)). Nous disposons donc de tous les éléments nécessaires au calcul de la composante de polarisabilité α_{zz} par l'équation (3.159). Dans le cas précis de l'atome d'hydrogène, cette équation s'écrit:

$$(3.162) \quad \alpha_{zz} = -2 \sum_{n,l,m} \frac{|\langle 0 | \mu_z | \Psi_{n,l,m} \rangle|^2}{E(0) - E(n)}$$

Le dénominateur de cette expression vaut, en unités atomiques:

$$(3.163) \quad E(0) - E(n) = -\frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{n^2} \right]$$

Le calcul du numérateur demande l'évaluation de l'intégrale moment dipolaire $\langle 0 | \mu_z | \Psi_{n,l,m} \rangle$ où l'état fondamental $|0\rangle$ est la fonction $1s$ ($n = 1, l = 0, m = 0$). Cette intégrale s'écrit explicitement:

$$(3.164) \quad \begin{aligned} \langle 0 | \mu_z | \Psi_{n,l,m} \rangle &= \int 1s \, z \, \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \, dv \\ &= \iiint 1s \, r \cos\theta \, \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \, r^2 dr \sin\theta \, d\theta \, d\phi \\ &= \int_0^\infty R_{1,0}(r) \, r \, R_{n,l}(r) \, r^2 dr \int_0^\pi \Theta_{l,m}(\theta) \cos\theta \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} e^{im\phi} \, d\phi \end{aligned}$$

Or, il se fait que la troisième intégrale est rigoureusement nulle, quelle que soit la valeur de m ($\neq 0$), puisque:

$$(3.165) \quad \int_0^{2\pi} e^{im\phi} d\phi = \frac{1}{im} [\cos m\phi + i \sin m\phi]_0^{2\pi} = \frac{1}{im} [1 + 0 - 1 - 0] = 0$$

Par conséquent, la sommation sur le nombre quantique m disparaît de la relation (3.162). Si, de plus, on considère que seules les orbitales de type p contribuent à la polarisabilité (ce qui correspond à la règle de sélection des transitions, $\Delta l = \pm 1$), la somme sur l est également supprimée, ne laissant que les termes pour lesquels $l = 1$.

Finalement, la polarisabilité de l'atome d'hydrogène s'exprime comme suit:

$$(3.166) \quad \alpha_{zz} = 4 \sum_n \frac{| \langle 1s | z | n p_z \rangle |^2}{[1 - \frac{1}{n^2}]}$$

La valeur de l'intégrale est tabulée:

$$(3.167) \quad \langle 1s | z | n p_z \rangle = \frac{a_0}{\sqrt{3}} \left\{ \frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}} \right\}^{1/2}$$

Un premier point intéressant est de vérifier la convergence d'une telle sommation. Pour cela, estimons la dépendance du numérateur vis-à-vis de n , lorsque n est grand:

$$(3.168) \quad | \langle 1s | z | n p_z \rangle |^2 \cong \frac{a_0^2}{3} 2^8 n^7 n^{2n-5} n^{-2n-5} \cong \frac{a_0^2}{3} 2^8 n^{-3} \quad (n \gg 1)$$

Dès lors, la polarisabilité s'écrit sous forme d'une série de la forme:

$$(3.169) \quad \alpha_{zz} \cong \sum_n \frac{n^{-3}}{[1 - \frac{1}{n^2}]} = \sum_n \frac{n^{-3}}{\frac{n^2-1}{n^2}} = \sum_n \frac{1}{n(n^2-1)}$$

qui est connue pour être une série convergente. Ce petit exercice nous montre donc que, dans le cas de l'atome d'hydrogène, la sommation de perturbation converge.

Une valeur numérique pour α_{zz} peut être obtenue en calculant réellement la somme. On trouve que α_{zz} vaut $5.99 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$ ou $5.36 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3$ (la valeur expérimentale est de $6.6 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3$). Remarquons pour terminer que la relation (3.166) limité au premier terme ($n = 2$) est strictement équivalente à l'expression obtenue lors de la déduction de la méthode variationnelle pour ce même atome d'hydrogène (équation (3.55)). Cela montre que, lorsque les solutions du problème non perturbé sont connues exactement, les deux méthodes de résolution du système perturbé (variationnelle et perturbationnelle) sont équivalentes.

C. Déduction de la méthode SOS dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires

La théorie développée au paragraphe A est applicable à n'importe quel système quantique, notamment à un système à N électrons dont la fonction d'onde non perturbée $\Psi_0^{(0)}$ est prise comme un déterminant de Slater formé à partir des N/2 orbitales ϕ_a de plus basse énergie obtenues par la méthode de Hartree-Fock:

$$(3.170) \quad \Psi_0^{(0)} = a \{ \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N) \}$$

L'opérateur moment dipolaire a la forme suivante:

$$(3.171) \quad \mu_z = - \sum_i^N z_i + \sum_A^M z_A Z_A$$

Les différents états excités $\Psi_n^{(0)}$ sont construits en remplaçant successivement chaque orbitale moléculaire occupée ϕ_a par une orbitale moléculaire virtuelle ϕ_r dans le déterminant (3.170). Sont générées ainsi les mono- (Φ_a^r), di- (Φ_{ab}^{rs}), tri- (Φ_{abc}^{rst}), etc., excitations.

Analysons la nature des éléments de matrice M formant le numérateur de l'expression donnant α_{zz} (3.159). Puisque la partie nucléaire de l'opérateur (3.171) ne dépend pas des coordonnées électroniques, ils s'écrivent:

$$(3.172) \quad M = - \langle \Phi_0 | \sum_i z_i | \Phi_n \rangle + \langle \Phi_0 | \Phi_n \rangle \sum_A z_A Z_A$$

Table 3.24: Eléments de matrices d'opérateur monoélectronique.

$$\vartheta_1 = \sum_i^N h(i)$$

1)	$\langle \Phi_0 \vartheta_1 \Phi_0 \rangle = \sum_a^N \langle \varphi_a h \varphi_a \rangle$
2)	$\langle \Phi_0 \vartheta_1 \Phi_a^r \rangle = \langle \varphi_a h \varphi_r \rangle$
3)	$\langle \Phi_0 \vartheta_2 \Phi_{ab}^{rs} \rangle = 0$

Apparaissent dans cette équation deux types d'éléments de matrice. Le premier a pour opérateur une somme d'opérateurs monoélectroniques (z_i). La table 3.24 reprend la valeur de ces éléments suivant que Φ_n est une mono- ou une diexcitation.

Il ressort de ce tableau qu'un élément de matrice entre l'état fondamental et un déterminant différant de plus d'une orbitale moléculaire (comme les diexcitations) est rigoureusement nul. Dans notre cas, puisque l'élément comprenant deux fois l'état fondamental Φ_0 est exclu de la sommation, les seuls termes à prendre en compte correspondent au deuxième cas de la table 3.24, c'est-à-dire aux configurations monoexcitées.

La deuxième intégrale présente dans l'expression de M a comme opérateur l'opérateur unité. Dans ce cas, par la propriété d'orthonormalité des orbitales moléculaires, seul l'élément $\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle$ est non nul ($\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$). Les autres éléments de matrice entre l'état Φ_0 et tout état excité quel qu'il soit vaut strictement 0. Il ressort de cette analyse que l'élément de matrice M est réduit à l'expression suivante:

$$(3. 173) \quad M = - \langle \phi_a | z | \phi_r \rangle$$

Il nous reste à déterminer la nature du dénominateur de la relation (3.159), à savoir la différence entre l'énergie de l'état fondamental Φ_0 et celle des états monoexcités Φ_a^r . Ici intervient un point crucial de la déduction des expressions en méthode SOS. En effet, nous avons dit, lors de la description de la théorie des perturbations, que $\Psi_n^{(0)}$ et $E_n^{(0)}$ étaient les fonctions et valeurs propres de l'opérateur non perturbé H_0 . Or, dans ce paragraphe, nous avons choisi les états de Hartree-Fock Φ_n (sous forme de déterminants de Slater) comme fonctions $\Psi_n^{(0)}$. Nous devons donc utiliser, comme énergie, les valeurs propres de l'opérateur dont les Φ_n sont fonctions propres.

D'autre part, nous avons insisté au deuxième chapitre sur le fait que Φ_0 n'est pas une fonction propre de l'hamiltonien électronique H_{elec} . Ce n'est donc pas lui qu'il faut considérer, ni l'énergie électronique totale. Par contre, il s'avère que les Φ_n sont fonctions propres de l'opérateur H^{HF} construit comme la somme des opérateurs de Fock:

$$(3.174) \quad H^{\text{HF}} = \sum_i^N h_0(i)$$

La valeur propre associée à cet opérateur H^{HF} et à la fonction Φ_0 est la somme des énergies des orbitales moléculaires ϵ_a :

$$(3.175) \quad H^{\text{HF}} \Phi_0 = E^{\text{HF}} \Phi_0 = \left(\sum_a \epsilon_a \right) \Phi_0$$

De la même façon, la valeur propre E_a^r associée à la fonction propre décrivant une configuration monoexcitée Φ_a^r s'écrit:

$$(3.176) \quad E_a^r = \sum_{b \neq a} \epsilon_b + \epsilon_r$$

Finalement, la différence entre la valeur propre de Φ_0 et celle de Φ_a^r s'exprime comme suit:

$$(3.177) \quad E_0 - E_a^r = \sum_b \epsilon_b - \left[\sum_{b \neq a} \epsilon_b + \epsilon_r \right] = \epsilon_a - \epsilon_r$$

Par conséquent, la composante de polarisabilité α_{zz} devient:

$$(3.178) \quad \alpha_{zz} = -2 \sum_a \sum_r \frac{|\langle \Phi_a | z | \Phi_r \rangle|^2}{\epsilon_a - \epsilon_r}$$

Les sommations sur a et sur r assurent la prise en compte de tous les états monoexcités Φ_a^r . Pour un système à couches fermées,

$$(3.179) \quad \alpha_{zz} = -2 \sum_a \sum_r \frac{1}{(\epsilon_a - \epsilon_r)} \langle \varphi_a | z | \varphi_r \rangle \langle \varphi_r | z | \varphi_a \rangle [\langle \alpha | \alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle + \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle + \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \beta \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle]$$

Si l'on sait que les fonctions de spin α et β sont orthonormées,

$$(3.180) \quad \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

il vient:

$$(3.181) \quad \alpha_{zz} = -4 \sum_a \sum_r \frac{|\langle \varphi_a | z | \varphi_r \rangle|^2}{\epsilon_a - \epsilon_r}$$

ou encore, de façon générale,

$$(3.182) \quad \alpha_{ij} = -4 \sum_a \sum_r \frac{\langle \varphi_a | i | \varphi_r \rangle \langle \varphi_r | j | \varphi_a \rangle}{\epsilon_a - \epsilon_r} \quad i, j = x, y, z$$

Un raisonnement semblable mais plus long conduit aux expressions des hyperpolarisabilités β et γ :

$$(3.183) \quad \beta_{ijk} = 6 \sum_{ars} \frac{\langle a | i | r \rangle \langle r | j | s \rangle \langle s | k | a \rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_r)(\epsilon_a - \epsilon_s)} - 6 \sum_{abr} \frac{\langle a | i | b \rangle \langle b | j | r \rangle \langle r | k | a \rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_r)(\epsilon_b - \epsilon_r)}$$

$$\begin{aligned}
 (3.184) \quad \gamma_{ijkl} = & -8 \sum_{arst} \frac{\langle a|i|r\rangle \langle r|j|s\rangle \langle s|k|t\rangle \langle t|l|a\rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_r)(\epsilon_a - \epsilon_s)(\epsilon_a - \epsilon_t)} \\
 & + 8 \sum_{abrs} \frac{\langle a|i|b\rangle \langle b|j|s\rangle \langle s|k|r\rangle \langle r|l|a\rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_r)(\epsilon_b - \epsilon_s)(\epsilon_b - \epsilon_r)} \\
 & + 8 \sum_{abrs} \frac{\langle a|i|b\rangle \langle b|j|r\rangle \langle r|k|s\rangle \langle s|l|a\rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_r)(\epsilon_a - \epsilon_s)(\epsilon_b - \epsilon_r)} \\
 & - 8 \sum_{abcr} \frac{\langle a|i|b\rangle \langle b|j|c\rangle \langle c|k|r\rangle \langle r|l|a\rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_r)(\epsilon_b - \epsilon_r)(\epsilon_c - \epsilon_r)} \\
 & + 8 \sum_{abrs} \frac{\langle a|i|r\rangle \langle r|j|b\rangle \langle b|k|s\rangle \langle s|l|a\rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_r)(\epsilon_a - \epsilon_s)(\epsilon_b - \epsilon_s)}
 \end{aligned}$$

$i, j, k, l = x, y, z$

où $\langle a|i|r\rangle$ symbolise l'intégrale $\langle \phi_a | i | \phi_r \rangle$.

D. Elaboration d'un algorithme de calcul des (hyper)polarisabilités par la méthode SOS

Avant d'examiner la qualité des résultats obtenus par la méthode perturbative, attardons-nous quelque peu sur son aspect calculatoire. Le calcul des composantes de polarisabilité par la formule (3.181) est une opération très rapidement effectuée sur un ordinateur. Par contre, la mise en œuvre littérale de l'expression (3.184) et plus particulièrement des quadruples sommations sur les orbitales moléculaires demande des temps de calcul exorbitants, rendant impossible toute application de routine. Le calcul des composantes du tenseur γ de l'hexatriène, par exemple, nécessite huit fois plus de temps que le calcul Roothaan-Hartree-Fock non perturbé (base STO-3G) sur le même système. Il est donc indispensable de développer un algorithme plus efficace [III.78].

Revenons un instant sur la déduction des expressions générales de la théorie des perturbations. On peut généraliser l'expression donnée pour l'énergie de correction du deuxième ordre (3.152):

$$(3.185) \quad E_0^{(n)} = \sum_m \langle 0 | V | m \rangle \langle m | \Psi_0^{(n-1)} \rangle \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

où les $\langle m | \Psi_0^{(n)} \rangle$ sont obtenus après multiplication de l'équation (3.144) par $\langle m |$ et utilisation du développement (3.150):

$$(3.186) \quad \langle m | \Psi_0^{(n)} \rangle = \frac{\sum_p \langle m | V | p \rangle \langle p | \Psi_0^{(n-1)} \rangle - \sum_{q=1}^{n-1} E_0^{(q)} \langle m | \Psi_0^{(n-q)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Un aspect intéressant de cette écriture est le caractère récurrent des quantités $\langle m | \Psi_0^{(n)} \rangle$. En effet, on constate que l'évaluation de ces éléments de matrice nécessite la connaissance des éléments

de matrice d'ordre inférieur ($\langle m | \Psi_0^{(n-1)} \rangle$ et $\langle m | \Psi_0^{(n-q)} \rangle$) et des corrections d'énergie également d'ordre inférieur ($E_0^{(q)}$). Par exemple, le terme $\langle m | \Psi_0^{(3)} \rangle$ s'écrit:

$$(3.187) \quad \langle m | \Psi_0^{(3)} \rangle = \frac{1}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \left[\sum_p \langle m | V | p \rangle \langle p | \Psi_0^{(2)} \rangle - E_0^{(1)} \langle m | \Psi_0^{(2)} \rangle - E_0^{(2)} \langle m | \Psi_0^{(1)} \rangle \right]$$

En termes d'orbitales moléculaires, l'expression (3.185) devient:

$$(3.188) \quad E_0^{(n)} = \sum_{a,r} v_{ar} \langle \Phi_a^r | \Psi_0^{(n-1)} \rangle$$

où, V étant une somme d'opérateurs monoélectroniques ($V = \sum v(i)$), la sommation sur les états excités est limitée à une somme sur les configurations monoexcitées Φ_a^r , et où:

$$(3.189) \quad v_{ar} = \langle \Phi_a^r | V | \Phi_0 \rangle = \langle \phi_a | v | \phi_r \rangle$$

Les termes $\langle \Phi_a^r | \Psi_0^{(n-1)} \rangle$ sont obtenus à partir de l'équation (3.186) dans laquelle seuls les éléments $\langle m | V | p \rangle$ faisant intervenir des états simplement et doublement excités sont différents de zéro:

$$(3.190) \quad \langle \Phi_a^r | V | \Phi_b^s \rangle = -v_{ab} \delta_{rs} + v_{rs} \delta_{ab} + \delta_{ab} \delta_{rs} \sum_c v_{cc}$$

$$(3.191) \quad \langle \Phi_a^r | V | \Phi_{bc}^{st} \rangle = v_{bs} \delta_{ac} \delta_{rt} - v_{bt} \delta_{ac} \delta_{sr} + v_{ct} \delta_{rs} \delta_{ab} - v_{cs} \delta_{rt} \delta_{ab}$$

Il est alors possible de déterminer la formulation générale pour les éléments $\langle \Phi_a^r | \Psi_0^{(n)} \rangle$ sur base des éléments d'ordre inférieur $\langle \Phi_a^r | \Psi_0^{(n-p)} \rangle$:

$$(3.192) \quad \langle \Phi_a^r | \Psi_0^{(n)} \rangle = \frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_r} \left\{ \sum_s v_{rs} \langle \Phi_a^s | \Psi_0^{(n-1)} \rangle - \sum_b v_{ab} \langle \Phi_b^r | \Psi_0^{(n-1)} \rangle - \sum_{s,b} v_{sb} \left[\sum_{p=1}^{n-1} \langle \Phi_a^s | \Psi_0^{(p)} \rangle \langle \Phi_b^r | \Psi_0^{(n-p)} \rangle \right] \right\}$$

Cette expression est aisément mise en œuvre sur un ordinateur. Pour le montrer, rassemblons les $\langle \Phi_a^r | \Psi_0^{(n)} \rangle$ dans une matrice rectangulaire $D^{(n)}$ de dimension $N \times M$ (où N et M sont, respectivement les nombres d'orbitales moléculaires occupées et virtuelles). Subdivisons ensuite la matrice V (comprenant les éléments v_{ij}) en sous-matrices représentant la partie occupée (V_o), la partie virtuelle (V_v) et la partie commune (V_{ov}):

$$(3.193) \quad V = \begin{pmatrix} v_{ab} & v_{ar} \\ v_{ra} & v_{rs} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_o & V_{ov} \\ V_{ov}^T & V_v \end{pmatrix}$$

L'expression (3.192) peut alors être réécrite sous forme matricielle:

$$(3.194) \quad D^{(n)} = D^{(n-1)} V_v^T - V_o D^{(n-1)} - \sum_{p=1}^{n-1} D^{(p)} V_{ov}^T D^{(n-p)}$$

où un élément de la matrice $D^{(n)}$ s'écrit:

$$(3.195) \quad D_{ar}^{(n)} = (\epsilon_a - \epsilon_r) \langle \Phi_a^r | \Psi_0^{(n)} \rangle$$

Finalement, de nouvelles expressions sont déduites pour les (hyper)polarisabilités:

$$(3.196) \quad \alpha_{ij} = -2 \sum_{a,r} \langle a | j | r \rangle D_{ar}^{(1)}(i)$$

$$(3.197) \quad \beta_{ijk} = 3 \sum_{a,r} \langle a | k | r \rangle D_{ar}^{(2)}(i, j)$$

$$(3.198) \quad \gamma_{ijkl} = -4 \sum_{a,r} \langle a | l | r \rangle D_{ar}^{(3)}(i, j, k)$$

où

$$(3.199) \quad D_{ar}^{(1)}(i) = \frac{\langle r | i | a \rangle}{\epsilon_a - \epsilon_r}$$

$$(3.200) \quad D_{ar}^{(2)}(i, j) = \frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_r} \left[\sum_s \langle r | j | s \rangle D_{as}^{(1)}(i) - \sum_b \langle a | j | b \rangle D_{rb}^{(1)}(i) \right]$$

$$(3.201) \quad D_{ar}^{(3)}(i, j, k) = \frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_r} \left[\sum_s \langle r | k | s \rangle D_{as}^{(2)}(i, j) - \sum_b \langle a | k | b \rangle D_{br}^{(2)}(i, j) \right. \\ \left. - \sum_{b,s} \langle b | k | s \rangle D_{as}^{(1)}(i) D_{br}^{(1)}(j) \right]$$

Les composantes d'(hyper)polarisabilités s'expriment alors comme des produits matriciels (très efficaces d'un point de vue calculatoire, surtout sur des ordinateurs vectoriels) entre la matrice moment dipolaire et les matrices D .

L'analyse du nombre d'opérations numériques effectuées lors de l'exécution des expressions (3.184) d'une part et (3.198) d'autre part illustre parfaitement le gain de temps qui est obtenu grâce à l'utilisation de cet algorithme. La première expression nécessite environ $25 N^2 M^2$ multiplications, $5 N^2 M^2$ additions et $5 N^2 M^2$ divisions. Par contre, le calcul de la composante γ_{ijk1} par l'algorithme développé plus haut requiert seulement $N M$ multiplications et additions pour l'expression (3.198) et $(N + M + 2 N M)$ multiplications pour l'équation (3.201), les $D_{ar}^{(1)}$ et $D_{ar}^{(2)}$ étant déjà calculés pour l'évaluation des tenseurs α et β . On imagine aisément que cette réduction sensible du nombre d'opérations conduit à une diminution spectaculaire du temps de calcul. Par exemple, le calcul des composantes γ_{ijk1} de l'hexatriène est réduit d'un facteur 50 environ. L'utilisation d'un calculateur vectoriel devrait encore augmenter les performances de cet algorithme.

Table 3.25: Composantes α_{zz} , α_{xx} , γ_{zzzz} et γ_{xxxx} (en unités atomiques) de la molécule d'hydrogène calculées en base STO-3G, 4-31G, 4-31G** et S-K par les méthodes FF et SOS

Méthode		α_{zz}	α_{xx}	γ_{zzzz}	γ_{xxxx}
STO-3G	FF	3.072	0.0	-2.93	0.0
	SOS	2.777	0.0	-3.09	0.0
4-31G	FF	6.495	0.0	-18.5	0.0
	SOS	5.067	0.0	-7.67	0.0
4-31G**	FF	6.419	0.567	-19.1	-0.07
	SOS	4.936	0.494	-6.47	-0.05
S-K	FF	6.452	4.254	76.5	13.2
	SOS	4.867	3.010	35.1	7.87

Table 3.26: Polarisabilité longitudinale (α_{zz}) de la molécule d'éthylène calculée en base STO-3G, 4-31G et 6-31G avec la méthode du champ fini et la méthode SOS. Toutes les données, ainsi que la valeur expérimentale [III.32], sont exprimées en unités atomiques.

	Méthode FF	Méthode SOS
STO-3G	19.598	15.117
4-31G	32.408	23.783
6-31G	33.164	24.313
Exp.	36.42	

E. Analyse de la qualité des (hyper)polarisabilités calculées en méthode SOS

Maintenant que nous avons établi la méthode perturbationnelle et que nous l'avons dotée d'un algorithme permettant des calculs de routine, il s'agit de comparer les résultats fournis par cette technique avec ceux obtenus en méthode du champ fini (FF). Suivant l'habitude que nous avons prise auparavant, le premier système choisi pour effectuer cette comparaison est la molécule d'hydrogène. Nous avons rassemblé, à la table 3.25, les résultats de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité obtenus dans les mêmes conditions par les deux méthodes (les valeurs FF proviennent des tables 3.2 et 3.9). L'examen des composantes de polarisabilité fait apparaître que les valeurs déduites de la théorie des perturbations sont systématiquement inférieures (de 20 à 30%) à celles obtenues variationnellement. Les composantes d'hyperpolarisabilité γ montrent exactement le même comportement. Ces résultats sont le premier signe d'une moins bonne qualité de la méthode SOS.

Selon le même schéma d'analyse que celui utilisé pour la méthode FF, nous avons poursuivi notre étude avec la molécule d'éthylène [III.28]. La table 3.26 contient la polarisabilité longitudinale α_{zz} obtenue dans les trois bases standard (STO-3G, 4-31G, 6-31G). Cette table montre clairement la faiblesse de la méthode SOS, qui en base 6-31G, ne reproduit que 67% de la valeur expérimentale, alors que la composante correspondante en méthode FF représente 91% de ce même résultat. Dans le contexte de notre travail, une telle déficience ne porte pas spécialement à conséquence, si par ailleurs l'évolution des propriétés considérées en fonction de différents facteurs est reproduite de manière fiable. C'est pourquoi comme troisième point de comparaison, nous avons choisi les premiers oligomères de polyène $-(CH=CH)_n-$. Ils permettent de comparer non seulement les valeurs entre elles, mais aussi l'évolution des résultats en fonction d'un paramètre tel que la longueur de la chaîne. Les trois composantes diagonales (α_{xx} , α_{yy} , α_{zz}) et la valeur moyenne (α) du tenseur de polarisabilité de polyènes de taille croissante sont reprises à la table 3.27 et représentées graphiquement à la figure 3.17. Nous avons réalisé ces calculs en utilisant la base minimale STO-3G et la base 4-31G.

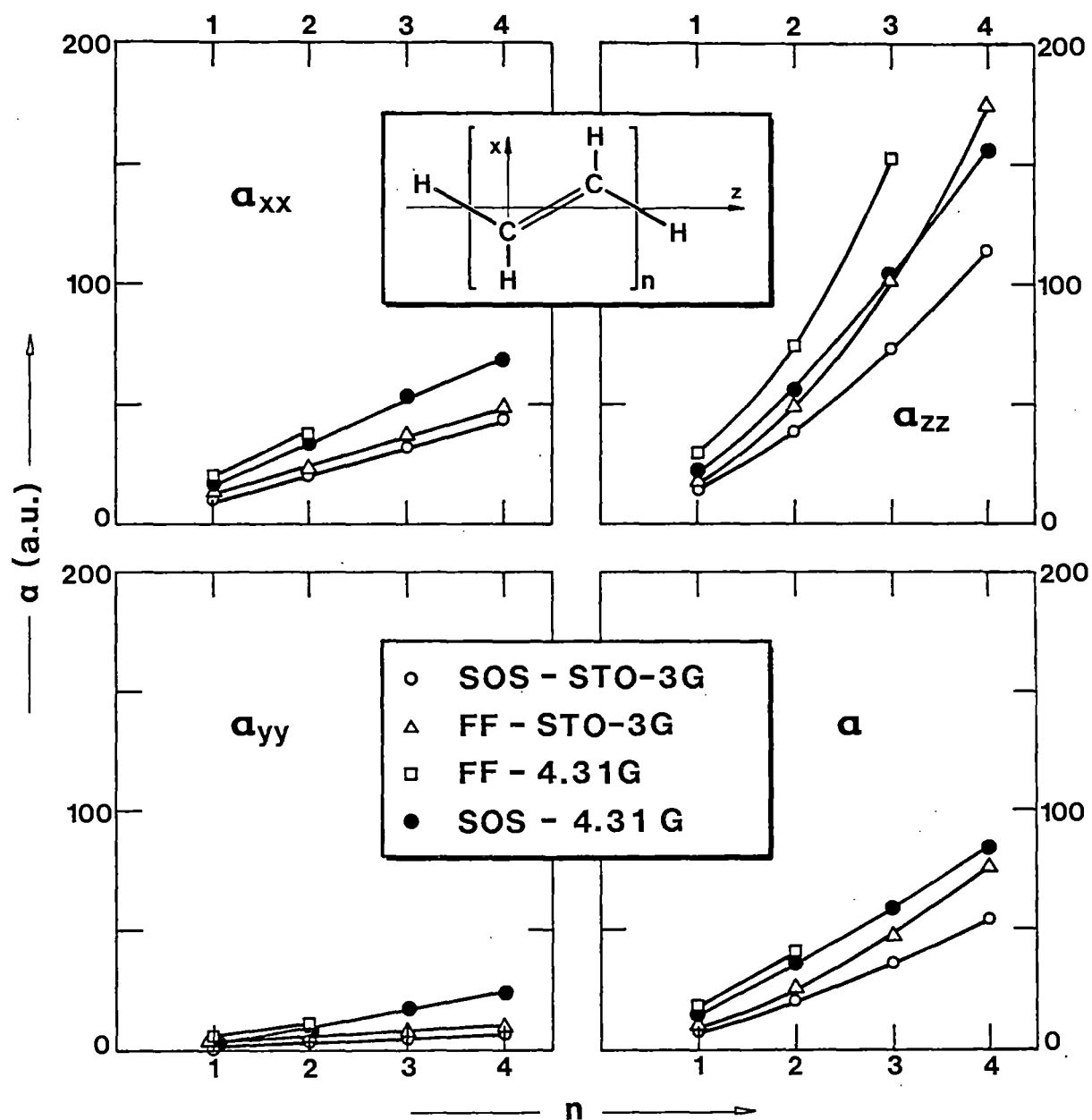


Figure 3.17: Evolution des trois composantes et de la valeur moyenne du tenseur de polarisabilité de polyènes en fonction de la longueur de chaîne

Table 3.27: Composantes du tenseur de polarisabilité (en unités atomiques) des polyènes de taille croissante calculées en base STO-3G et 4-31G

Méthode	Molécule	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α
STO-3G FF	C ₂ H ₄	13.196	2.531	17.477	11.065
	C ₄ H ₆	24.828	4.749	47.851	25.810
	C ₆ H ₈	37.719	6.982	100.498	48.400
	C ₈ H ₁₀	49.579	9.138	174.557	77.758
STO-3G SOS	C ₂ H ₄	11.114	1.929	15.117	9.387
	C ₄ H ₆	22.124	3.771	38.121	21.339
	C ₆ H ₈	33.875	5.639	73.709	37.739
	C ₈ H ₁₀	44.883	7.445	114.756	55.695
4-31G FF	C ₂ H ₄	22.781	5.902	29.191	19.291
	C ₄ H ₆	40.735	12.187	73.396	42.106
	C ₆ H ₈	-	-	152.675	-
	C ₈ H ₁₀	-	-	246.103	-
4-31G SOS	C ₂ H ₄	18.147	5.607	23.783	15.846
	C ₄ H ₆	34.881	11.255	55.913	34.017
	C ₆ H ₈	52.896	16.954	102.578	57.476
	C ₈ H ₁₀	69.838	22.527	156.190	82.852
Expérience	C ₂ H ₄				28.48
	C ₄ H ₆				56.7

Premièrement, les valeurs SOS, comme pour la molécule d'hydrogène, reproduisent entre 70 et 90% des résultats de la technique FF. Il se confirme donc que la qualité de cette dernière est plus élevée que celle de la méthode déduite de la théorie des perturbations. D'autre part, les différents graphes de la figure 3.17 montrent que la méthode SOS, si elle rend compte de comportements analogues à ceux obtenus par la méthode du champ fini pour les composantes perpendiculaires (α_{xx} et α_{yy}), donne, pour la composante longitudinale (α_{zz}) une évolution présentant une exaltation moins rapide et moins prononcée. On constate même un croisement des courbes $\alpha_{zz}(\text{SOS-4-31G})$ et $\alpha_{zz}(\text{FF-STO-3G})$. Par conséquent, non seulement les valeurs SOS sont de qualité inférieure, mais de plus les évolutions sont différentes.

Cette étude nous amène à conclure que la méthode du champ fini offre de meilleures dispositions pour le calcul de polarisabilité et pour l'analyse de l'influence de certains facteurs sur cette propriété. Cependant, la méthode de somme sur les états présente certains intérêts qui font que nous ne l'avons pas abandonnée pour autant. Le premier avantage offert par cette technique est qu'elle permet d'éviter les difficiles problèmes d'ordre numérique inhérents à la méthode du champ fini. De plus, elle ne nécessite qu'un seul calcul Hartree-Fock, sur le système non perturbé, l'algorithme que nous avons mis au point assurant un calcul rapide de toutes les composantes des tenseurs d'(hyper)polarisabilités. Finalement, la méthode SOS semble mieux adaptée au calcul de ces propriétés sur les systèmes infinis (polymériques) [III.80-III.82] car elle ne présente aucune difficulté fondamentale de compatibilité avec le théorème de Bloch et les conditions aux limites, comme c'est le cas pour la méthode FF. C'est pourquoi nous avons consacré une partie non négligeable de ce travail à l'étude plus approfondie de la méthode de somme sur les états afin de mettre en œuvre des procédés d'amélioration.

La première étape de notre travail est de rechercher les raisons de la moins bonne qualité proposée par la méthode des perturbations par rapport à celle de la méthode variationnelle. En effet, ce n'est que par une analyse du contenu physique de chaque méthode qu'il est envisageable de saisir l'origine de ces écarts et de suggérer des remèdes à apporter.

Après cette analyse, nous passerons en revue différentes sources d'améliorations de la technique SOS que nous avons étudiées et nous développerons celle qui nous paraît la plus facilement utilisable pratiquement.

4. ETUDE DES AMELIORATIONS DE LA METHODE DE SOMME SUR LES ETATS

A. Analyse formelle des méthodes utilisées: théorie de Hartree-Fock couplée et non couplée

Afin de cerner les différences fondamentales entre les méthodes du champ fini (FF) et de somme sur les états (SOS), l'approche la plus simple est de se pencher, d'une façon générale, sur la théorie des perturbations appliquée à la méthode de Hartree-Fock [III.83-III.86].

Lors de la déduction des expressions d'(hyper)polarisabilités en méthode SOS, nous avons appliqué la théorie des perturbations à la fonction d'onde à N électrons Φ_0 . Toutefois, cette théorie peut être également utilisée directement dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock en l'appliquant à l'équation monoélectronique non perturbée (2.32). L'équation dont on cherche les solutions s'écrit alors:

$$(3.202) \quad [h + \lambda h'] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

où

$$(3.203) \quad \lambda h' = F.r$$

$$(3.204) \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Développons en série les φ_i et ϵ_i , à l'instar de ce qui est fait en théorie des perturbations:

$$(3.205) \quad \varphi_i = \varphi_i^{(0)} + \lambda \varphi_i^{(1)} + \lambda^2 \varphi_i^{(2)} + \dots$$

$$(3.206) \quad \epsilon_i = \epsilon_i^{(0)} + \lambda \epsilon_i^{(1)} + \lambda^2 \epsilon_i^{(2)} + \dots$$

En insérant ces développements dans l'équation (3.202), il vient:

$$(3.207) \quad [h + \lambda h'] [\varphi_i^{(0)} + \lambda \varphi_i^{(1)} + \lambda^2 \varphi_i^{(2)} + \dots] \\ = [\epsilon_i^{(0)} + \lambda \epsilon_i^{(1)} + \lambda^2 \epsilon_i^{(2)} + \dots] [\varphi_i^{(0)} + \lambda \varphi_i^{(1)} + \lambda^2 \varphi_i^{(2)} + \dots]$$

Le point crucial à remarquer est que l'opérateur h dépend de la perturbation. En effet, il s'écrit:

$$(3.208) \quad h = h(\lambda) = f^0 + g \\ = f^0 + \sum_b^{\text{Occ}} [2 J_b - K_b]$$

ou encore, afin de faire apparaître explicitement la dépendance de g vis-à-vis des solutions φ_i :

$$(3.209) \quad h = f^0 + \sum_b^{\text{Occ}} \langle \varphi_b | \frac{2 - P_{12}}{r_{12}} | \varphi_b \rangle \\ = f^0 + \sum_b^{\text{Occ}} \langle \varphi_b^{(0)} + \lambda \varphi_b^{(1)} + \dots | \frac{2 - P_{12}}{r_{12}} | \varphi_b^{(0)} + \lambda \varphi_b^{(1)} + \dots \rangle$$

P_{12} est un opérateur de permutation des coordonnées de l'électron 1 et de l'électron 2. f^0 comprend la partie cinétique et d'attraction nucléaire de l'opérateur de Fock non perturbé (2.33):

$$(3.210) \quad f^0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_A^M \frac{Z_A}{r_A}$$

En regroupant différemment les termes, l'opérateur h devient:

$$\begin{aligned}
 (3.211) \quad h &= f^0 + \sum_b \langle \varphi_b^{(0)} | \frac{2 - P_{12}}{r_{12}} | \varphi_b^{(0)} \rangle \\
 &\quad + \lambda \sum_b [\langle \varphi_b^{(1)} | \frac{2 - P_{12}}{r_{12}} | \varphi_b^{(0)} \rangle + \langle \varphi_b^{(0)} | \frac{2 - P_{12}}{r_{12}} | \varphi_b^{(1)} \rangle] + \dots \\
 &= f^0 + g^{(0)} + \lambda g^{(1)} + \lambda^2 g^{(2)} + \dots \\
 &= h_0 + \lambda g^{(1)} + \lambda^2 g^{(2)} + \dots
 \end{aligned}$$

Il suit que l'opérateur h n'est pas équivalent à l'opérateur de Fock non perturbé h_0 mais contient en plus des termes faisant intervenir les corrections des orbitales moléculaires $\varphi_i^{(n)}$. En substituant h par son expression (3.211) dans l'équation (3.202), on déduit les relations correspondant aux différents ordres en λ_i :

$$(3.212) \quad \text{ordre 0 } (\lambda^0): \quad h_0 \varphi_i^{(0)} = \epsilon_i^{(0)} \varphi_i^{(0)}$$

$$(3.213) \quad \text{ordre 1 } (\lambda^1): \quad h_0 \varphi_i^{(1)} + g^{(1)} \varphi_i^{(0)} + h' \varphi_i^{(0)} = \epsilon_i^{(0)} \varphi_i^{(1)} + \epsilon_i^{(1)} \varphi_i^{(0)}$$

L'expression (3.212) n'est rien d'autre que l'équation de Hartree-Fock non perturbée (2.32). La relation (3.213) quant à elle peut être réécrite de la façon suivante:

$$(3.214) \quad [h_0 - \epsilon_i^{(0)}] \varphi_i^{(1)} + [h' - \epsilon_i^{(1)}] \varphi_i^{(0)} + g^{(1)} \varphi_i^{(0)} = 0$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Hartree-Fock couplée (Coupled Hartree-Fock, CHF) du premier ordre. Le terme couplé traduit le fait que, comme en méthode de Hartree-Fock non perturbée, la résolution de cette équation nécessite une procédure itérative en raison de la présence du terme $g^{(1)} \varphi_i^{(0)}$.

En développant la correction $\varphi_i^{(1)}$ sur base de l'ensemble des orbitales moléculaires non perturbées $\varphi_q^{(0)}$:

$$(3.215) \quad \varphi_i^{(1)} = \sum_q c_{iq}^{(1)} \varphi_q^{(0)}$$

et en multipliant à gauche l'équation (3.214) par $\langle \varphi_p^{(0)} |$, on aboutit à l'équation:

$$(3.216) \quad c_{ip}^{(1)} (\epsilon_p^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}) + \langle \varphi_p^{(0)} | h' | \varphi_i^{(0)} \rangle + \sum_b \sum_q c_{bq}^{(1)} [2 (pi|qb) - (pb|qi) + 2 (pi|bq) - (pq|bi)] = 0$$

qui permet la détermination du coefficient $c_{ip}^{(1)}$. A nouveau, sont clairement présents les termes de couplage faisant intervenir une série d'inconnues ($c_{bq}^{(1)}$). Rappelons que $(pi|qb)$ symbolise une intégrale biélectronique entre orbitales moléculaires non perturbées.

A ce stade, remarquons que:

- la résolution de l'équation (3.216), mène à un processus itératif extrêmement lourd qu'il n'est pas possible d'envisager dans notre situation.
- la méthode du champ fini n'est rien d'autre qu'une résolution numérique de l'équation (3.216) (et de celles correspondant à tous les ordres supérieurs). En effet, l'opérateur de Fock modifié (équation (2.57)) n'est autre que l'opérateur h de la relation (3.211) puisqu'à self-consistance, les orbitales intervenant dans cet opérateur dépendent implicitement de la valeur du champ choisi au départ. Par conséquent, la caractéristique principale de la méthode de Hartree-Fock couplée est que les interactions moyennes électron-électron (décrites dans la partie biélectronique de l'opérateur) sont traitées de façon self-consistante en présence de la perturbation.

On peut se poser la question de savoir à quel résultat on aboutit si les termes de couplage de l'opérateur h ($g^{(1)}, g^{(2)}, \dots$) sont supprimés, c'est-à-dire si on considère h comme étant purement et simplement égal à h_0 . La relation du premier ordre (3.214) devient alors:

$$(3.217) \quad [h_0 - \epsilon_i^{(0)}] \varphi_i^{(1)} + [h' - \epsilon_i^{(1)}] \varphi_i^{(0)} = 0$$

Cette équation est appelée équation de Hartree-Fock non couplée (Uncoupled Hartree-Fock, UCHF) du premier ordre et correspond à l'équation résolue lors de la première itération du calcul CHF. Les coefficients du premier ordre sont déterminés par:

$$(3.218) \quad c_{ip}^{(1)} (\epsilon_p^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}) + \langle \varphi_p^{(0)} | h' | \varphi_i^{(0)} \rangle = 0$$

ou encore

$$(3.219) \quad c_{ip}^{(1)} = \frac{\langle \varphi_p^{(0)} | h' | \varphi_i^{(0)} \rangle}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_p^{(0)}}$$

Suivant les relations (3.152) et (3.153), la correction du deuxième ordre de l'énergie de l'orbitale ($\epsilon_i^{(2)}$) s'écrit:

$$(3.220) \quad \epsilon_i^{(2)} = \sum_p \frac{|\langle \varphi_p^{(0)} | h' | \varphi_i^{(0)} \rangle|^2}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_p^{(0)}}$$

L'énergie totale du deuxième ordre est alors:

$$(3.221) \quad E_0^{(2)} = \sum_a^{\text{Occ}} \epsilon_a^{(2)}$$

où a , selon nos conventions, désigne une orbitale moléculaire occupée. Dès lors, en substituant (3.220) dans (3.221), il vient:

$$(3.222) \quad E_0^{(2)} = \sum_a \sum_p' \frac{|\langle p | h' | a \rangle|^2}{\epsilon_a^{(0)} - \epsilon_p^{(0)}}$$

où le prime signifie que le terme $p = a$ est exclu de la sommation.

Si l'on compare cette dernière relation avec l'expression de α_{zz} en méthode SOS (3.178), on constate qu'elles sont équivalentes à ceci près que la deuxième sommation agit uniquement, dans cette dernière, sur les orbitales moléculaires inoccupées. La somme sur p de l'équation (3.222) ne contient aucune restriction si ce n'est l'exclusion de l'orbitale $\phi_a^{(0)}$. Cependant, si cette sommation est divisée en deux parties, l'une impliquant les orbitales moléculaires virtuelles, l'autre les orbitales moléculaires occupées à l'exception de $\phi_a^{(0)}$, $E_0^{(2)}$ devient:

$$(3.223) \quad E_0^{(2)} = \sum_{a,r} \frac{|\langle r | h' | a \rangle|^2}{\epsilon_a^{(0)} - \epsilon_r^{(0)}} + \sum_{a,b} \frac{|\langle b | h' | a \rangle|^2}{\epsilon_a^{(0)} - \epsilon_b^{(0)}}$$

Il est aisé de montrer que le deuxième terme est nul. Pour cela, réécrivons ce terme en permutant les indices a et b . Il vient alors:

$$(3.224) \quad \sum_a \sum_{b \neq a} \frac{|\langle b | h' | a \rangle|^2}{\epsilon_a^{(0)} - \epsilon_b^{(0)}} = \sum_b \sum_{a \neq b} \frac{|\langle a | h' | b \rangle|^2}{\epsilon_b^{(0)} - \epsilon_a^{(0)}} = - \sum_b \sum_{a \neq b} \frac{|\langle a | h' | b \rangle|^2}{\epsilon_a^{(0)} - \epsilon_b^{(0)}} = 0$$

Finalement, il apparaît que l'énergie du deuxième ordre de la méthode de Hartree-Fock non couplée est strictement équivalente à celle obtenue en méthode SOS.

L'analyse de la méthode de Hartree-Fock perturbée nous a donc enseigné que:

- la méthode du champ fini (FF) est équivalente à la méthode de Hartree-Fock couplée (CHF) dans laquelle les interactions électroniques sont traitées de façon self-consistante en présence du champ électrique.

Table 3.28: Polarisabilité longitudinale (en unités atomiques) de H₂ calculée en méthode du champ fini (FF), en méthode de Hartree-Fock couplée (CHF), en méthode de somme sur les états (SOS) et valeur expérimentale (Exp).

Méthode	$\alpha_{//}$
FF	6.452
CHF	6.479
SOS	4.867
Exp.	6.947

- la méthode de somme sur les états (SOS) correspond à la méthode de Hartree-Fock non couplée (UCHF) pour laquelle les interactions électroniques ne sont pas traitées de façon self-consistante en présence du champ électrique.

Dès lors, la différence de qualité des résultats fournis par les deux méthodes FF et SOS est entièrement justifiée.

Comme illustration de l'équivalence entre la méthode FF et la méthode CHF, nous présentons à la table 3.28, les résultats de polarisabilité longitudinale de la molécule d'hydrogène que nous avons calculée avec la base de Schulman et Kaufman [III.31], ainsi que la valeur CHF trouvée dans la littérature [III.86] et la valeur expérimentale [III.62].

Mentionnons que différents schémas ont été proposés dans la littérature pour la résolution analytique des équations de Hartree-Fock couplées [III.87-III.95]. Un des plus répandus [III.87,III.88,III.96] est celui développé par McWeeny et ses collaborateurs. Malheureusement, ces schémas présentent tous le désavantage de réclamer une résolution itérative que, vu les temps de calculs qu'elle demande, nous désirons éviter à tout prix.

Terminons en précisant que ces méthodes sont utilisées non seulement pour le calcul de polarisabilités et d'hyperpolarisabilités mais aussi pour le calcul de leur dérivée (calcul d'intensité infrarouge et Raman [III.97-III.99]) ou pour l'évaluation des constantes de couplage et déplacements chimiques dans les résonances magnétiques [III.100-III.102].

B. Tentatives d'amélioration de la méthode de somme sur les états

A ce stade de notre étude sur les méthodes de calcul des (hyper)polarisabilités, nous savons que:

- dans le cadre d'une fonction d'onde à un seul déterminant, la meilleure technique est la méthode de Hartree-Fock couplée. Malheureusement, son application est lourde et coûteuse d'un point de vue calculatoire, exception faite de la variante numérique (la méthode du champ fini) qui, cependant, ne présente pas encore les garanties suffisantes pour le calcul des hyperpolarisabilités et pour le traitement des systèmes infinis.

- la méthode de somme sur les états, déduite de la méthode des perturbations, est de moins bonne qualité: elle correspond à la théorie de Hartree-Fock non couplée. Toutefois, son utilisation peut être rendue extrêmement efficace et en outre, c'est elle qui devra vraisemblablement être appliquée à l'étude des polymères et au calcul des propriétés dépendant des fréquences.

Nous tirons comme enseignement de cette analyse qu'une solution peut venir de la recherche d'améliorations de la méthode SOS afin que, tout en restant d'une utilisation aisée, elle produise des résultats dignes de confiance.

En fait, le travail formel du paragraphe précédent nous a montré deux possibilités de modification de la méthode de somme sur les états. Après analyse, la première s'est révélée être elle aussi difficile à mettre en oeuvre pour l'étude de molécules organiques. Par contre, nous pensons que la deuxième solution que nous proposons peut répondre en partie à nos critères.

a) Théorie de la double perturbation

Le procédé le plus souvent proposé pour améliorer les résultats obtenus en méthode de Hartree-Fock non couplée afin de les faire tendre vers les valeurs couplées en évitant tout processus itératif est basé sur la double perturbation [III.86, III.103-107].

Nous avons vu que la déduction des expressions SOS dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires (paragraphe 3-C) est basée sur le fait que l'hamiltonien non perturbé H^{HF} est différent de l'hamiltonien exact H puisqu'il s'écrit comme la somme des opérateurs monoélectroniques de Fock (équations (2.59) et (3.174)). Or, c'est ce même opérateur qui est utilisé comme référence pour le développement de l'énergie de corrélation en série de perturbation (relations (2.58-2.60)). De plus, l'énergie associée à cet opérateur E^{HF} (équation (3.175)) n'est pas l'énergie de Hartree-Fock E_0 mais bien la somme des énergies monoélectroniques. En fait, l'énergie E_0 n'est obtenue que si est ajoutée à E^{HF} la correction au premier ordre de l'énergie de corrélation. On en déduit que si nous appelons l'opérateur couplé, c'est-à-dire l'opérateur exact en présence du champ, H^{CHF} et l'opérateur non couplé, H^{UCHF} , la différence entre les deux opérateurs s'écrit comme

$$\begin{aligned}
 (3.225) \quad H^{\text{CHF}} - H^{\text{UCHF}} &= V^{\text{corr}} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N v^{\text{HF}}(i) \\
 &= \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_j^N \langle \phi_j^0 | \frac{2 - P_{12}}{r_{12}} | \phi_j^0 \rangle
 \end{aligned}$$

où $v^{\text{HF}}(i)$ est défini à l'équation (2.34). Dès lors, H^{CHF} peut s'exprimer comme suit:

$$(3.226) \quad H^{\text{CHF}} = H^{\text{HF}} + FV + \lambda V^{\text{corr}}$$

L'utilisation d'un tel opérateur conduit à la théorie de la double perturbation. Si nous développons l'énergie totale valeur propre de H^{CHF} en séries de puissances des deux paramètres F et λ , nous obtenons

$$(3.227) \quad E = E^{(0,0)} + F E^{(1,0)} + \lambda E^{(0,1)} + F^2 E^{(2,0)} + \lambda^2 E^{(0,2)} + F\lambda E^{(1,1)} \\ + F^3 E^{(3,0)} + \lambda^3 E^{(0,3)} + F^2\lambda E^{(2,1)} + F\lambda^2 E^{(1,2)} \\ + \dots$$

Cette relation peut être réécrite de la façon suivante:

$$(3.228) \quad E = F^0 [E^{(0,0)} + \lambda E^{(0,1)} + \lambda^2 E^{(0,2)} + \lambda^3 E^{(0,3)} + \dots] \Rightarrow E_0 \\ + F^1 [E^{(1,0)} + \lambda E^{(1,1)} + \lambda^2 E^{(1,2)} + \lambda^3 E^{(1,3)} + \dots] \Rightarrow + F^1 \mu \\ + F^2 [E^{(2,0)} + \lambda E^{(2,1)} + \lambda^2 E^{(2,2)} + \lambda^3 E^{(2,3)} + \dots] \Rightarrow + F^2 \alpha \\ + F^3 [E^{(3,0)} + \lambda E^{(3,1)} + \lambda^2 E^{(3,2)} + \lambda^3 E^{(3,3)} + \dots] \Rightarrow + F^3 \beta \\ + F^4 [E^{(4,0)} + \lambda E^{(4,1)} + \lambda^2 E^{(4,2)} + \lambda^3 E^{(4,3)} + \dots] \Rightarrow + F^4 \gamma \\ + \dots \\ = \sum_k F^k [\sum_l \lambda^l E^{(k,l)}]$$

Cette dernière relation fait apparaître les différentes corrections de corrélation (indice l) aux différentes (hyper)polarisabilités (indice k). Une autre façon de présenter cette expression est la suivante:

$$(3.229) \quad E = \lambda^0 [E^{(0,0)} + F E^{(1,0)} + F^2 E^{(2,0)} + F^3 E^{(3,0)} + \dots] \Rightarrow E_0(F) \\ + \lambda^1 [E^{(0,1)} + F E^{(1,1)} + F^2 E^{(2,1)} + F^3 E^{(3,1)} + \dots] \Rightarrow + \lambda^1 E_{\text{corr}}^{(1)} \\ + \lambda^2 [E^{(0,2)} + F E^{(1,2)} + F^2 E^{(2,2)} + F^3 E^{(3,2)} + \dots] \Rightarrow + \lambda^2 E_{\text{corr}}^{(2)} \\ + \lambda^3 [E^{(0,3)} + F E^{(1,3)} + F^2 E^{(2,3)} + F^3 E^{(3,3)} + \dots] \Rightarrow + \lambda^3 E_{\text{corr}}^{(3)} \\ + \lambda^4 [E^{(0,4)} + F E^{(1,4)} + F^2 E^{(2,4)} + F^3 E^{(3,4)} + \dots] \Rightarrow + \lambda^4 E_{\text{corr}}^{(4)} \\ + \dots$$

$$= \sum_k \lambda^k \left[\sum_l F^l E^{(k,l)} \right]$$

Il est important de comprendre le lien existant entre ces différentes écritures de l'énergie exacte perturbée et les énergies couplée et non couplée. Premièrement, il est évident que le terme $E^{(0,0)}$ est égal à l'énergie E^{HF} puisqu'il est valeur propre de l'hamiltonien non perturbé H^{HF} . L'énergie de Hartree-Fock non perturbée E_0 est quant à elle égale à $E^{(0,0)} + \lambda E^{(0,1)}$. Deuxièmement, il est tout aussi clair que la première ligne de l'équation (3.229) représente l'énergie totale non couplée (E^{UCHF}) telle qu'elle est évaluée en méthode de somme sur les états (SOS). En effet, cette ligne correspond à la série de perturbation de l'hamiltonien H^{HF} par le champ électrique (FV). Autrement dit, l'énergie $E^{(2,0)}$ n'est autre que la polarisabilité SOS.

Il est intéressant à présent de rechercher à quoi correspond l'énergie couplée E^{CHF} . Ici, la correspondance est beaucoup moins simple à saisir. Par analogie au problème non perturbé, on serait tenté d'écrire que

$$\begin{aligned} (3.230) \quad E^{\text{CHF}} &= E^{\text{FF}} = E^{(0)}(\text{F}) + \lambda E^{(1)}(\text{F}) \\ &= E^{(0,0)} + \text{F} E^{(1,0)} + \text{F}^2 E^{(2,0)} + \dots \\ &\quad + \lambda E^{(0,1)} + \lambda \text{F} E^{(1,1)} + \lambda \text{F}^2 E^{(2,1)} + \dots \end{aligned}$$

c'est-à-dire que l'énergie couplée (ou l'énergie totale en champ fini E^{FF}) est égale à la somme des deux premières lignes de l'équation (3.229). En fait, ceci impliquerait, entre autres, que

$$(3.231) \quad E^{(0)}(\text{F}) = E^{\text{UCHF}}$$

Or cette égalité n'est pas correcte. En effet, on peut écrire que

$$\begin{aligned}
 (3.232) \quad E^{(0)}(F) &= \sum_a \epsilon_a(F) \\
 &= \sum_a \langle \varphi_a(F) | \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} + \sum_b \langle \varphi_b(F) | \frac{2 - P_{12}}{r_{12}} | \varphi_b(F) \rangle \right] | \varphi_a(F) \rangle
 \end{aligned}$$

alors que E^{UCHF} correspond à la même formule dans laquelle les orbitales moléculaires perturbées $\varphi_b(F)$ intervenant dans l'hamiltonien sont remplacées par les orbitales non perturbées φ_b^0 . Il s'avère donc que l'énergie couplée contient plus de corrections que ce qu'en comprend l'équation (3.230). L'expression exacte pour cette énergie peut être déterminée par une analyse diagrammatique de la théorie de la double perturbation, ce qui sort du cadre de ce travail.

Il a été montré, de façon empirique au départ [III.108-III.110, III.31], puis d'une manière plus formelle [III.104-III.106], qu'une bonne approximation de l'énergie couplée du deuxième ordre est obtenue en imposant un caractère géométrique aux séries de perturbations en λ . L'intérêt vient du fait qu'une série géométrique de raison r

$$(3.233) \quad S = a + ar + ar^2 + \dots$$

converge vers la valeur

$$(3.234) \quad S = \frac{a}{1 - r}$$

si r est strictement inférieur à 1. L'application de cette relation à la troisième ligne de l'expression (3.228) donne comme approximation géométrique de la polarisabilité couplée:

$$(3.235) \quad E_G = \frac{E^{(2,0)}}{1 - \frac{E^{(2,1)}}{E^{(2,0)}}}$$

avec la condition que le rapport $E^{(2,1)}/E^{(2,0)}$ soit plus petit que 1, ce qui paraît raisonnable. Les études faites sur ce comportement montre que l'approximation géométrique basée sur $E^{(2,0)}$ et $E^{(2,1)}$

est en réalité une approximation variationnelle de la valeur couplée de l'énergie. La contribution de corrélation présente dans cette formulation est appelée corrélation apparente ou encore induite par la perturbation, par opposition à la corrélation vraie, correspondant aux corrections permettant un résultat de qualité supérieure à la valeur couplée. Une estimation de cette contribution de corrélation vraie peut être obtenue en appliquant l'approximation géométrique basée cette fois sur les termes $E(2,2)$ et $E(2,3)$ [III.107].

Sur cette base, nous avons tout d'abord déduit la correction de corrélation du premier ordre $E(2,1)$ à la polarisabilité ($\alpha = -2 E(2)$):

$$(3.236) \quad E^{(2,1)} = \sum_{M,N} \left[\langle 0|V|M\rangle \langle M|V|N\rangle \langle N|V^{\text{corr}}|0\rangle + \langle 0|V|M\rangle \langle M|V^{\text{corr}}|N\rangle \langle N|V|0\rangle \right. \\ \left. + \langle 0|V^{\text{corr}}|M\rangle \langle M|V|N\rangle \langle N|V|0\rangle \right] \frac{1}{(E_0 - E_M)(E_0 - E_N)} \\ - \langle 0|V^{\text{corr}}|0\rangle \sum_M \frac{|\langle 0|V|M\rangle|^2}{(E_0 - E_M)^2} - 2 \langle 0|V|0\rangle \sum_M \frac{\langle 0|V|M\rangle \langle M|V^{\text{corr}}|0\rangle}{(E_0 - E_M)^2}$$

Un simple coup d'œil suffit pour se rendre compte de la complexité d'une telle formule. C'est encore plus évident si elle est traduite en termes d'orbitales moléculaires, pour un système à couches fermées:

$$(3.237) \quad E^{(2,1)} = \sum_{a,b} \sum_{r,s} \left\{ \frac{2(ar|bs) - (as|br)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \left[\frac{\langle a|r\rangle \langle r|s\rangle}{\epsilon_b - \epsilon_s} + \frac{\langle b|r|s\rangle \langle a|r\rangle}{\epsilon_a - \epsilon_r} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\langle a|r|s\rangle \langle b|r\rangle}{\epsilon_b - \epsilon_r} - \frac{\langle b|r\rangle \langle a|r|s\rangle}{\epsilon_a - \epsilon_s} \right] \right\} \\ + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{r,s} \frac{[2(ra|bs) - (rs|ba)] \langle a|r\rangle \langle b|r|s\rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_r)(\epsilon_b - \epsilon_s)} \\ + 2 \sum_{a,r} \frac{|\langle a|r\rangle|^2}{(\epsilon_a - \epsilon_r)} \{[(rr|aa) - (ra|ar)] \\ + \sum_d [2(aa|dd) - (ad|da) - 2(rr|dd) + (rd|dr)]\}$$

Table 3.29: Correction de corrélation du premier ordre ($E^{(2,1)}$) et résultat de l'approximation géométrique (E_G) pour le calcul de la polarisabilité de la molécule d'hydrogène en base STO-3G. Comparaison avec les valeurs SOS ($E^{(2,0)}$) et FF ($E^{CHF(2)}$). Les données sont exprimées en unités atomiques.

$E^{(2,0)}$	$E^{(2,0)} + E^{(2,1)}$	E_G	$E^{CHF(2)}$
2.771	2.919	2.927	3.072

A ce stade, il ne fait plus de doute que cette procédure ne peut pas être incluse dans nos calculs de routine. Nous n'osons imaginer la forme que prendraient les expressions analogues à (3.237) pour les termes d'ordres supérieurs ($E^{(3,1)}$ et $E^{(4,1)}$) correspondant aux hyperpolarisabilités β et γ .

Cependant, afin de tester les possibilités de cette méthode et l'efficacité de l'approximation géométrique, nous avons déduit l'expression (3.237) pour la molécule d'hydrogène en base minimale, c'est-à-dire dans la situation d'un système à couches fermées comprenant une orbitale occupée (1) et une orbitale inoccupée (2):

$$(3.238) \quad E^{(2,1)} = \frac{|\langle 1|r|2 \rangle|^2}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2} [4 (21|12) - 2 (22|11) + (11|11)]$$

Le résultat de l'utilisation de cette formule, le rappel des valeurs SOS ($= E^{(2,0)}$), FF ($= E^{\text{CHF}(2)}$) ainsi que la polarisabilité obtenue après application de l'approximation géométrique (E_G) sont rassemblés à la table 3.29. Comme prévu, la valeur résultant de l'approximation géométrique reste en deçà de la valeur couplée. En toute honnêteté, il nous faut signaler qu'après avoir déduit les relations (3.236-3.238), nous avons trouvé dans la littérature une autre expression pour la correction de corrélation du premier ordre [III.31]. Cette expression diffère légèrement de par la nature des intégrales biélectroniques qui y interviennent:

$$(3.239) \quad E^{(2,1)} = \frac{|\langle 1|r|2 \rangle|^2}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2} [6 (21|12) - 2 (22|11)]$$

En appliquant cette formule et l'approximation géométrique, nous trouvons 3.365 u.a. pour la polarisabilité, ce qui nous laisse supposer que l'expression (3.239) est erronée puisque conduisant à une valeur supérieure à celle obtenue en méthode de Hartree-Fock couplée.

Nous avons également tenté de déduire ces expressions pour le calcul de l'hyperpolarisabilité γ (c'est-à-dire $E^{(4)}$). Toutefois, nous n'avons pu obtenir une formulation suffisamment compacte pour être applicable en pratique.

Concluons ce paragraphe en précisant que, dans l'état actuel des choses, la théorie de la double perturbation ne semble pas le moyen adéquat pour augmenter la qualité des (hyper)polarisabilités obtenues en méthode de Hartree-Fock non couplée. Outre la structure générale des équations, c'est l'obligation de réaliser la transformation des intégrales biélectroniques sur base d'orbitales atomiques en intégrales exprimées en termes d'orbitales moléculaires qui la rend inapplicable sur des systèmes d'intérêt en optique non linéaire. Une alternative à envisager à l'avenir est la recherche de formulations des corrections de corrélation analogues à celles déduites dans les méthodes basées sur l'approximation CCA (Coupled-Cluster Approximation).

b) Méthodes des orbitales virtuelles modifiées

1) Méthode ICHF (Intermediate Coupled Hartree-Fock) [III.85]

Le deuxième type d'améliorations de la méthode non couplée que nous avons développées part d'un tout autre principe. Revenons un instant à la déduction des équations de la méthode de Hartree-Fock couplée (paragraphe A) et plus précisément à l'équation permettant le calcul des coefficients $c_{ip}^{(1)}$ (équation (3.216)). La suppression de tous les termes de couplage de cette équation conduit directement à l'équation non couplée (relation (3.218)). On peut toutefois imaginer n'en supprimer qu'une partie, en conservant, par exemple les termes diagonaux (pour lesquels $b=i$ et $q=p$). Cela donne

$$(3.240) \quad c_{ip}^{(1)} (\epsilon_p^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}) + \langle \varphi_p^{(0)} | h' | \varphi_i^{(0)} \rangle + c_{ip}^{(1)} [2 (pi|pi) - (pi|pi) + 2 (pilip) - (ppli)] = 0$$

ou encore

$$(3.241) \quad c_{ip}^{(1)} (\epsilon_p^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}) + \langle \varphi_p^{(0)} | h' | \varphi_i^{(0)} \rangle + c_{ip}^{(1)} [3 (pi|pi) - (pp|ii)] = 0$$

Le point remarquable est que cette relation ne possède plus le caractère couplé puisque la détermination d'un coefficient ne nécessite plus la connaissance des autres coefficients. $c_{ip}^{(1)}$ est directement donné par:

$$(3.242) \quad c_{ip}^{(1)} = - \frac{\langle \varphi_p^{(0)} | h' | \varphi_i^{(0)} \rangle}{\epsilon_p^{(0)} - \epsilon_i^{(0)} + 3 (pi|pi) - (pp|ii)}$$

Cette expression diffère de celle obtenue en méthode non couplée par la présence des intégrales biélectroniques au dénominateur. Tout comme en méthode SOS (et, du reste, également en méthode couplée), seuls les coefficients $c_{ar}^{(1)}$ (où a , rappelons-le, symbolise une O.M. occupée non perturbée $\varphi_a^{(0)}$ et r , une O.M. virtuelle $\varphi_r^{(0)}$) sont nécessaires au calcul de l'énergie du deuxième ordre ($h' = r$):

$$(3.243) \quad E^{(2)} = \sum_{a,r} \frac{|\langle a|r|r \rangle|^2}{\epsilon_a - \epsilon_r - 3 (ra|ra) + (rr|aa)}$$

Cette méthode est appelée méthode ICHF (Intermediate Coupled Hartree-Fock). Il est bon de faire deux remarques la concernant:

- en un sens, elle peut être considérée comme résultant de la définition d'un nouveau jeu d'orbitales moléculaires virtuelles ϵ_r^{ICHF} :

$$(3.244) \quad \epsilon_r^{\text{ICHF}} = \epsilon_r^{(0)} + 3 (ra|ra) - (rr|aa)$$

ce qui justifie le titre porté par ce paragraphe.

- il ne s'agit pas d'assimiler le nouveau dénominateur apparaissant aux relations (3.242) et (3.243) à l'énergie d'excitation singulet de Hartree-Fock ΔE . En effet, cette énergie d'excitation, qui est la différence entre l'énergie E_a^r de l'état monoexcité singulet $^s\Phi_a^r$ et l'énergie E_0 de l'état fondamental, s'écrit [III.111]:

$$(3.245) \quad \Delta E = E_a^r - E_0 = \epsilon_r^{(0)} - \epsilon_a^{(0)} + 2 (ra|ra) - (rr|aa)$$

On constate que cette énergie diffère d'une intégrale biélectronique $(ra|ra)$ par rapport au dénominateur ICHF. L'utilisation de la relation (3.245) comme dénominateur dans une formule de type SOS correspond à la méthode de perturbation de Brillouin-Wigner. D'autre part, cet écart d'une intégrale d'échange $-(ra|ra) = -\langle r|K_a|r \rangle$ - a aussi été mis en exergue dans d'autres travaux de comparaison de la méthode du champ fini et de la méthode SOS [III.112].

2) Les orbitales virtuelles en méthode de Hartree-Fock

La méthode que nous venons de décrire nous a montré qu'en fait, la reconsidération des termes de couplages propres à la méthode CHF équivaut, dans une certaine limite, à la modification des énergies des orbitales moléculaires virtuelles. Pour comprendre la suite, il importe de discuter en détail la nature de ces orbitales telles qu'elles sont calculées en méthode de Hartree-Fock.

Réécrivons l'équation de Hartree-Fock (2.32):

$$(3.246) \quad h_0 \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

où i , en méthode LCAO, symbolise aussi bien une orbitale moléculaire occupée (φ_a) qu'une orbitale inoccupée (φ_r). Nous avons déjà repris plusieurs fois l'expression donnant l'opérateur de Hartree-Fock h_0 :

$$(3.247) \quad h_0 = f^0 + \sum_b^{\text{occ.}} (2 J_b - K_b)$$

En utilisant la définition des opérateurs de Coulomb (J_b) et d'échange (K_b) (équations (2.38-2.39)), il est aisé de montrer que

$$(3.248) \quad J_b \varphi_b = K_b \varphi_b$$

Donc, pour l'ensemble des orbitales occupées, l'équation (3.246) peut tout aussi bien prendre la forme

$$(3.249) \quad h_{0a} \varphi_a = \varepsilon_a \varphi_a$$

où

$$(3.250) \quad h_{0a} = f^0 + \sum_{b \neq a}^{\text{occ.}} (2 J_b - K_b) + J_a$$

L'ajustement de h_0 pour chaque orbitale φ_a correspond physiquement au fait que l'électron occupant l'orbitale φ_a ressent l'influence des $(N-1)$ autres électrons.

Il est important de se rendre compte que le réajustement de l'opérateur n'a pas lieu lorsque ce dernier est appliqué à une orbitale virtuelle φ_r puisque la sommation dans h_0 ne porte que sur les O.M. occupées. L'électron occupant l'orbitale φ_r ressent dès lors l'influence des N électrons peuplant les $N/2$ orbitales occupées. Cela explique pourquoi l'énergie des orbitales virtuelles est très souvent positive et les O.M. virtuelles calculées de la sorte doivent être considérées comme un sous-produit du calcul Hartree-Fock plutôt que comme de véritables états monoélectroniques excités. C'est également une autre manière d'expliquer la mauvaise qualité des résultats SOS par rapport aux valeurs déduites de la méthode de Hartree-Fock couplée. De plus, on peut montrer [III.113] que le jeu d'orbitales virtuelles a un caractère arbitraire dans le sens où il en existe une infinité répondant au critère imposé par la méthode: l'orthogonalité avec les O.M. occupées. En effet, définissons l'opérateur k tel que

$$(3.251) \quad k = h_0 + (1 - P) \Omega (1 - P)$$

où h_0 est l'opérateur de Hartree-Fock, Ω est un opérateur hermitique choisi arbitrairement et P est l'opérateur de projection sur le sous-espace des O.M. occupées:

$$(3.252) \quad P = \sum_a^{\text{occ.}} |\varphi_a\rangle \langle \varphi_a|$$

D'où, en utilisant la résolution spectrale de l'unité, $(1 - P)$ est l'opérateur de projection sur le sous-espace des O.M. virtuelles:

$$(3.253) \quad \begin{aligned} 1 - P &= \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| - \sum_a^{\text{occ.}} |\varphi_a\rangle \langle \varphi_a| \\ &= \sum_r^{\text{virt.}} |\varphi_r\rangle \langle \varphi_r| \end{aligned}$$

Il est aisé de démontrer que l'utilisation d'un tel opérateur laisse les orbitales occupées (solutions de h_0) inchangées, tandis que les orbitales virtuelles sont modifiées suivant la nature de l'opérateur Ω :

$$(3.254) \quad \begin{aligned} k \varphi_a &= h_0 \varphi_a + \sum_r^{\text{virt.}} \sum_s^{\text{virt.}} |\varphi_r\rangle \langle \varphi_r| \Omega |\varphi_s\rangle \langle \varphi_s| \varphi_a \rangle \\ &\quad \parallel \\ &\quad 0 \\ &= h_0 \varphi_a \end{aligned}$$

$$(3.254) \quad \begin{aligned} k \varphi_r &= h_0 \varphi_r + \sum_s^{\text{virt.}} \sum_t^{\text{virt.}} |\varphi_s\rangle \langle \varphi_s| \Omega |\varphi_t\rangle \langle \varphi_t| \varphi_r \rangle \\ &\quad \parallel \\ &\quad \delta_{tr} \\ &= h_0 \varphi_r + \sum_s^{\text{virt.}} |\varphi_s\rangle \langle \varphi_s| \Omega |\varphi_s\rangle \\ &\neq h_0 \varphi_r \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (3.255) \quad \varepsilon_r &= \langle \varphi_r | k | \varphi_r \rangle = \langle \varphi_r | h_0 | \varphi_r \rangle + \sum_s^{\text{virt.}} \underbrace{\langle \varphi_r | \varphi_s \rangle}_{\delta_{rs}} \langle \varphi_s | \Omega | \varphi_r \rangle \\
 &= \langle \varphi_r | h_0 + \Omega | \varphi_r \rangle
 \end{aligned}$$

3) Méthode IVO (Improved Virtual Orbitals)

Ils sont plusieurs à avoir tenté de calculer de nouveaux états excités en utilisant un opérateur de Fock modifié de façon à y introduire un réajustement à l'instar de ce qui a lieu pour les orbitales moléculaires occupées [III.113-III.118]. D'autres ont tenté de le faire dans l'espoir d'accélérer la convergence de la théorie de perturbation lors du calcul de l'énergie de corrélation [III.119, III.120]. Pour notre part, nous avons analysé quelle pouvait être l'utilité d'une telle méthode pour l'obtention de polarisabilités et d'hyperpolarisabilités de bonne qualité.

Le principe de la méthode IVO (Improved Virtual Orbitals) repose sur l'application de l'opérateur de Fock modifié k (équation (3.251)). Le problème réside à présent dans le choix de l'opérateur Ω . Dans les travaux cités plus haut, Ω est choisi de façon à ce que les nouvelles O.M. virtuelles soient appropriées pour décrire les états excités singulets ou triplets. A partir de l'article de Roothaan [III.111] sur la méthode de Hartree-Fock, il est clair que

$$(3.256) \quad \Omega = -J_a$$

dans le cas d'une excitation triplet et

$$(3.257) \quad \Omega = -J_a + 2 K_a$$

dans le cas d'une excitation singulet.

Toutefois, il ressort de notre discussion sur la méthode ICHF et de l'analyse de la méthode de Hartree-Fock couplée faite par Nakatsuji [III.121] que l'opérateur le plus adapté à notre situation est

$$(3.258) \quad \Omega_a = -J_a + 3 K_a$$

Nous avons indiqué l'opérateur Ω car il dépend de l'orbitale ϕ_a d'où l'électron est excité.

Dans la pratique, il faut donc calculer, pour chaque O.M. occupée, une nouvelle matrice de Fock d'élément $F_{a,pq}$:

$$(3.259) \quad \begin{aligned} F_{a,pq} &= \langle p | k_a | q \rangle \\ &= \langle p | f^0 | q \rangle + \langle p | W_a | q \rangle \\ &= f_{pq} + W_{a,pq} \end{aligned}$$

où

$$(3.260) \quad \begin{aligned} W_a &= (1 - P) \Omega_a (1 - P) \\ &= (1 - P) (\Omega_a - \Omega_a P) \\ &= \Omega_a - \Omega_a P - P \Omega_a + P \Omega_a P \end{aligned}$$

L'élément de matrice $W_{a,pq}$ devient:

$$(3.261) \quad W_{a,pq} = \Omega_{a,pq} - (\Omega_a P)_{pq} - (P \Omega_a)_{pq} + (P \Omega_a P)_{pq}$$

En appliquant le développement LCAO au sein de l'opérateur Ω_a , on obtient

$$(3.262) \quad W_{a,pq} = \Omega_{a,pq} - A_{a,pq} - A_{a,qp} + B_{a,pq}$$

où

$$\begin{aligned}
 (3.263) \quad A_{a,pq} &= (\Omega_a P)_{pq} = \langle \chi_p | \Omega_a \sum_b^{\text{occ.}} |\varphi_b\rangle \langle \varphi_b | \chi_q \rangle \\
 &= \sum_b^{\text{occ.}} \langle \chi_p | \Omega_a \sum_{u,v} c_{bu} c_{bv} |\chi_u\rangle \langle \chi_v | \chi_q \rangle \\
 &\quad \parallel \\
 &\quad S_{vq}
 \end{aligned}$$

où S_{sq} est un élément de la matrice de recouvrement. On aboutit à une expression compacte en utilisant la définition des éléments de matrice densité D_{pq} (équation (2.48):

$$(3.264) \quad A_{a,pq} = \sum_{u,v} \Omega_{a,pu} D_{uv} S_{vq}$$

Par le même raisonnement, on trouve que $(P\Omega_a)_{pq}$ est égal à $A_{a,qp}$ ($\neq A_{a,pq}$!) et que l'élément $B_{a,pq}$ s'écrit:

$$\begin{aligned}
 (3.265) \quad B_{a,pq} &= (P\Omega_a P)_{pq} \\
 &= \sum_{b,c}^{\text{occ.}} \sum_{u,v} \sum_{w,x} c_{bu} c_{bv} c_{cw} c_{cx} S_{pu} \Omega_{a,vw} S_{xq} \\
 &= \sum_{u,v} \sum_{w,x} S_{pu} D_{uv} \Omega_{a,vw} D_{wx} S_{xq} \\
 &= \sum_{u,v} S_{pu} D_{uv} A_{a,vq}
 \end{aligned}$$

Finalement, les éléments $\Omega_{a,pq}$ sont calculés comme suit:

$$\begin{aligned}
 (3.266) \quad \Omega_{a,pq} &= - \langle p | J_a - 3 K_a | q \rangle \\
 &= - \sum_{u,v} c_{au} c_{av} [(pq|rs) - 3 (pr|qs)]
 \end{aligned}$$

où $(pq|rs)$ symbolise une intégrale biélectronique entre fonctions de base. Remarquons que les matrices Ω_a et B_a sont symétriques mais que la matrice A_a ne l'est pas.

La procédure générale consiste, pour chaque orbitale moléculaire occupée ϕ_a , à

- construire les matrices Ω_a , A_a , B_a et W_a .
- construire la nouvelle matrice de Fock $F_a = f_a + W_a$.
- résoudre le système $F_a C_a = S_a C_a \epsilon_a$, pour obtenir les nouveaux jeux d'orbitales moléculaires virtuelles $\{\phi_{a,r}\}$ d'énergies $\{\epsilon_{a,r}\}$.
- construire les nouvelles intégrales moment dipolaire $\langle \phi_a | i | \phi_{a,r} \rangle$; $i = x, y$ et z .
- calculer les composantes de polarisabilité:

$$(3.267) \quad \alpha_{ii} = -4 \sum_{a,r} \frac{|\langle \phi_a | i | \phi_{a,r} \rangle|^2}{\epsilon_a - \epsilon_{a,r}}$$

Il est important de faire remarquer que cette procédure nécessite, au départ, un calcul Hartree-Fock non perturbé. D'autre part, elle n'implique aucune itération puisqu'elle ne modifie pas les orbitales moléculaires occupées. L'effort de calcul supplémentaire réside dans la réalisation de produits matriciels et d'un nombre de diagonalisations égal au nombre d'O.M. occupées. On peut donc s'attendre à ce que le passage sur un ordinateur vectoriel rende encore moins lourd cette procédure. Enfin, l'intérêt primordial de cette méthode est qu'elle peut profiter de l'algorithme mis au point dans le cadre de la technique SOS puisque la structure des équations déterminant les (hyper)polarisabilités n'est pas altérée.

Table 3.30: Coefficients LCAO (c_{ij}), énergies des orbitales (ϵ_i), intégrale moment dipolaire (M_{ij}), polarisabilité (α_{zz}) et hyperpolarisabilité (γ_{zzzz}) longitudinales de la molécule d'hydrogène, calculés en base STO-3G avant (A) et après (B) traitement IVO ainsi qu'en méthode ICHF (C). Rappelons que la valeur de α_{zz} en méthode FF est de 3.072 u.a. et celle de γ_{zzzz} de -2.93 u.a..

	A	B	C
c_{11}	0.54894	0.54894	0.54894
c_{12}	0.54894	0.54894	0.54894
c_{21}	1.21143	1.21143	1.21143
c_{22}	-1.21143	-1.21143	-1.21143
ϵ_1	-0.57820	-0.57820	-0.57820
ϵ_2	0.67067	0.55045	0.55045
M_{12}	0.93101	0.93101	0.93101
α_{zz}	2.777	3.072	3.072
γ_{zzzz}	-3.09	-4.18	-4.18

4) Calcul de la polarisabilité de la molécule d'hydrogène

Nous avons tout d'abord élaboré les méthodes ICHF et IVO pour le cas spécifique de la molécule d'hydrogène. Les résultats obtenus dans les bases STO-3G et 4-31G sont repris respectivement aux tables 3.30 et 3.31. Nous en tirons que:

1) comme prévu, l'O.M. occupée ne subit aucune modification (ni en nature, ni en énergie) après le traitement IVO. Dans le cas de la base STO-3G, ce traitement ne change pas non plus la nature de l'orbitale virtuelle (c_{2i} et M_{12}). Seule son énergie (ϵ_2) est abaissée de 0.12 u.a.. Cela donne une polarisabilité longitudinale en parfait accord avec la valeur obtenue en méthode du champ fini. Pour des raisons de symétrie, la méthode ICHF conduit exactement au même résultat.

Lors de l'utilisation de la base 4-31G, l'énergie, mais aussi la nature des orbitales virtuelles sont modifiées par le traitement IVO. Par conséquent, et le numérateur et le dénominateur de l'expression de la polarisabilité subissent des changements. A nouveau la valeur numérique de la polarisabilité correspond exactement au résultat Hartree-Fock couplé. D'autre part, la méthode ICHF, qui n'agit que sur l'énergie des O.M. inoccupées, fournit une valeur de α_{zz} légèrement supérieure à celle produite par la technique FF. Cette observation tend à montrer que la méthode ICHF offre moins de garanties quant à la qualité des polarisabilités qu'elle produit.

Le formalisme de la méthode IVO que nous avons présenté est valable uniquement pour le calcul de l'énergie du deuxième ordre. On peut s'attendre en effet à ce que le calcul de l'énergie du quatrième ordre, qui, nous l'avons vu, implique des états doublement excités, nécessite, pour atteindre la même qualité, la détermination des orbitales virtuelles pour les diexcitations. Toutefois, l'application d'une telle procédure risque d'alourdir le calcul de façon excessive et ainsi de ne plus présenter l'avantage d'une grande simplicité, comme c'est le cas pour le calcul de la polarisabilité. C'est pourquoi nous avons tenté l'expérience de calculer la composante longitudinale de l'hyperpolarisabilité (γ_{zzzz}) au moyen des orbitales virtuelles déterminées pour les monoexcitations. Ces valeurs figurent également aux tables 3.30 et 3.31. Si le cas de la base STO-3G est peu

Table 3.31: Coefficients LCAO (c_{ij}) des deux premières orbitales moléculaires, énergies des orbitales (ϵ_i), intégrale moment dipolaire (M_{12}) entre l'O.M. occupée et la première O.M. virtuelle, polarisabilité (α_{zz}) et hyperpolarisabilité (γ_{zzzz}) longitudinales de la molécule d'hydrogène, calculés en base 4-31G avant (A) et après (B) traitement IVO ainsi qu'en méthode ICHF (C). Rappelons que la valeur de α_{zz} en méthode FF est de 6.495 u.a. et celle de γ_{zzzz} de -18.5 u.a..

	A	B	C
c_{11}	0.32680	0.32680	0.32680
c_{12}	0.27202	0.27202	0.27202
c_{13}	0.32680	0.32680	0.32680
c_{14}	0.27202	0.27202	0.27202
c_{21}	-0.12282	0.02749	-0.12282
c_{22}	-1.71275	1.82068	-1.71275
c_{23}	0.12282	-0.02749	0.12282
c_{24}	1.71275	-1.82068	1.71275
ϵ_1	-0.59556	-0.59556	-0.59556
ϵ_2	0.23825	0.03672	0.04476
ϵ_3	0.77513	0.57123	0.57123
ϵ_4	1.40329	1.16112	1.15308
M_{12}	-1.01906	-0.99772	-1.01906
α_{zz}	5.0695	6.4952	6.5874
γ_{zzzz}	-7.67	-15.9	-18.3

Table 3.32 Polarisabilité longitudinale (en unités atomiques) de la molécule d'hydrogène calculée après traitement IVO; A) $\Omega_a = -J_a + 3 K_a$; B) $\Omega_a = -J_a + 2 K_a$; C) $\Omega_a = -J_a$.

	A	B	C
$\alpha_{zz}(\text{u.a.})$	3.0719	3.6595	5.9269

instructif en raison de la proximité des valeurs FF et SOS, par contre on observe une nette amélioration dans le cas de la base 4-31G. Les valeurs IVO et ICHF sont d'une qualité étonnante, très proche de la qualité Hartree-Fock couplée.

La conclusion importante est que la méthode IVO fournit des valeurs de polarisabilités équivalentes à celles obtenues en méthode de Hartree-Fock couplée. De plus, les hyperpolarisabilités calculées de la même manière sont également en très bon accord avec les résultats de la méthode du champ fini. La table 3.32 montre par ailleurs comment la nature de l'opérateur Ω_a influence de façon dramatique la qualité de la polarisabilité.

Cependant, ces conclusions ne doivent être en aucun cas considérées comme définitives. La molécule d' H_2 n'est qu'un cas particulier, principalement par le fait qu'elle ne possède qu'une seule orbitale moléculaire occupée. Il est impératif d'éprouver cette technique sur des systèmes moins simples.

5) Calcul de la polarisabilité de petites molécules en méthode IVO

L'application de la technique IVO à des molécules moins simples que la molécule d'hydrogène a nécessité tout d'abord sa mise en œuvre dans le cadre général du programme GAUSSIAN 82. Nous y avons créé un nouveau LINK (511) à partir du LINK 501 original. Ce nouveau programme procède en trois étapes. Dans un premier temps, il lit le fichier des intégrales biélectroniques (comme lors de l'exécution d'un cycle normal du processus self-consistant) et construit, pour toutes les orbitales occupées, les différentes matrices propres au calcul IVO (A et B). Ensuite, il calcule et diagonalise la matrice de Fock pour chaque O.M. occupée et finalement évalue les (hyper)polarisabilités.

Nous avons testé ces modifications à nouveau sur la molécule d'hydrogène puis sur une série de petites molécules: LiH, BeH₂, BH₃, CH₄, NH₃, H₂O et HF. Les résultats de polarisabilité en méthode FF, SOS et IVO sont repris à la table 3.33. S'ils montrent un bon accord entre les

valeurs FF et IVO, on constate qu'au contraire de la molécule d'hydrogène, l'équivalence n'est pas parfaite. Dès lors, il nous a semblé, qu'au lieu de poursuivre les tests numériques, il était préférable d'analyser plus en détail la correspondance existant entre les trois méthodes: ICHF, IVO et CHF ou FF.

6) Discussion et conclusions

La détermination des correspondances entre les différentes méthodes envisagées nous a été suggérée par le travail de Nakatsuji [III.121] sur la méthode de Hartree-Fock couplée. Son but est la recherche d'une formulation SOS pour l'énergie couplée de deuxième ordre. Pour ce, il montre qu'il est possible de déduire la théorie CHF d'une façon très différente de celle que nous avons proposée (paragraphe 4-A). Au lieu d'introduire le développement des φ_i en série de perturbation (équation (3.205)) au niveau de l'équation de Hartree-Fock, il l'insère au départ, lors de l'écriture de la fonction d'onde totale:

$$(3.268) \quad \Psi_{CHF} = a |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N|$$

$$= a |\varphi_1^{(0)} + \lambda \varphi_1^{(1)} + \dots \quad \varphi_2^{(0)} + \lambda \varphi_2^{(1)} + \dots \quad \dots \quad \varphi_N^{(0)} + \lambda \varphi_N^{(1)} + \dots|$$

En appliquant ensuite le développement habituel pour les $\varphi_i^{(1)}$ (équation (3.215)) et en se basant sur de simples arguments (notamment le théorème de Brillouin), il montre que la fonction d'onde contribuant à l'énergie de deuxième ordre ($\Psi_{CHF}^{(2)}$) peut être écrite de la façon suivante:

$$(3.269) \quad \Psi_{CHF}^{(2)} = N \left[\Psi_0 + \sum_{a,r} c_{ar}^{(1)} \Psi_a^r + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{r,s} c_{ar}^{(1)} c_{bs}^{(1)} \Psi_{ab}^{rs} \right]$$

$$= N \left[\Psi_0 + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} \right]$$

où N est un facteur de normalisation. Le point important est que les diexcitations (Ψ_{ab}^{rs}) sont incluses dans la fonction d'onde de Hartree-Fock couplée $\Psi_{CHF}^{(2)}$. Par conséquent, se limiter aux simples excitations constitue une approximation supplémentaire.

L'énergie du deuxième ordre s'écrit alors:

$$\begin{aligned}
 (3.270) \quad E^{(2)} &= 2 \sum_{a,r} c_{ar}^{(1)} \langle \Psi_a^r | V | \Psi_0 \rangle + \sum_{a,b} \sum_{r,s} c_{ar}^{(1)} c_{bs}^{(1)} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H_0 | \Psi_0 \rangle \\
 &\quad + \sum_{a,b} \sum_{r,s} c_{ar}^{(1)} c_{bs}^{(1)} [\langle \Psi_a^r | H_0 | \Psi_b^s \rangle - E_0 \delta_{ab} \delta_{rs}] \\
 &= 2 C^{(1)\dagger} V + C^{(1)\dagger} [A + B - E_0 1] C^{(1)}
 \end{aligned}$$

où

$$(3.271) \quad V_{ar} = \langle \Psi_a^r | V | \Psi_0 \rangle$$

$$(3.272) \quad A_{ij} = \langle \Psi_a^r | H_0 | \Psi_b^s \rangle$$

$$(3.273) \quad B_{ij} = \langle \Psi_{ab}^{rs} | H_0 | \Psi_0 \rangle$$

En diagonalisant la matrice $(A + B)$ par une transformation unitaire U ($U U^\dagger = 1$):

$$(3.274) \quad U^\dagger [A + B] U = T \text{ (diagonale)}$$

$E^{(2)}$ peut être réécrit de façon équivalente:

$$(3.275) \quad E^{(2)} = 2 C'^\dagger V' + C'^\dagger [T - E_0 1] C'$$

où

$$(3.276) \quad C' = U^\dagger C^{(1)}$$

$$(3.277) \quad V' = U^\dagger V$$

Finalement, en rendant $E^{(2)}$ stationnaire vis-à-vis des coefficients $c_{ar}^{(1)}$:

$$(3.278) \quad \frac{\partial E^{(2)}}{\partial c_{ar}^{(1)}} = 0$$

il obtient

$$(3.279) \quad 2 \langle \Psi_a^r | V | \Psi_0 \rangle + 2 c_{ar}^{(1)} [T_{ar} - E_0] = 0$$

d'où

$$(3.280) \quad c_{ar}^{(1)} = - \frac{\langle \Psi_a^r | V | \Psi_0 \rangle}{T_{ar} - E_0}$$

et

$$(3.281) \quad E^{(2)} = \sum_{a,r} \frac{|\langle \Psi_a^r | V | \Psi_0 \rangle|^2}{E_0 - T_{ar}}$$

qui est une expression de type somme sur les états de l'énergie du deuxième ordre couplée.

Mentionnons avant de poursuivre que les éléments diagonaux de A et de B valent respectivement

$$(3.282) \quad A_{ii} = \langle \Psi_a^r | H_0 | \Psi_a^r \rangle = E_a^r = E_0 + \epsilon_r - \epsilon_a - (rr|aa) + 2 (ra|ra)$$

pour une excitation singulet, et

$$(3.283) \quad B_{ii} = \langle \Psi_{aa}^\pi | H_0 | \Psi_0 \rangle = (ra|ra)$$

Cette formulation de la théorie de Hartree-Fock couplée nous permet de situer chacune des méthodes envisagées. En effet, suivant que nous considérons ou non les diexcitations dans Ψ_{CHF} d'une part, la transformation unitaire de $(A + B)$ d'autre part, nous pouvons imaginer différentes situations pour le calcul de $E^{(2)}$.

- i) calcul de $E^{(2)}$ - sans diexcitation
 - sans transformation unitaire

Dans ce cas:

$$(3.284) \quad E^{(2)} = \sum_{a,r} \frac{|\langle \Psi_a^r | V | \Psi_0 \rangle|^2}{E_0 - E_a^r}$$

$$= - \sum_{a,r} \frac{|\langle \Psi_a^r | V | \Psi_0 \rangle|^2}{\epsilon_r - \epsilon_a - (rr|aa) + 2 (ra|ra)}$$

Cette situation correspond à un traitement ICHF en considérant les énergies d'excitations singulet (relation (3.245)) comme dénominateur. C'est la méthode de perturbation de Brillouin-Wigner.

- ii) Calcul de $E^{(2)}$ - sans diexcitation
 - avec transformation unitaire

Seule la matrice $\mathbb{A}$ des monoexcitations doit être diagonalisée puisque nous ne considérons pas la matrice $\mathbb{B}$. Ce cas est donc tout à fait équivalent à la méthode d'interaction de configuration sur les états simplement excités (Single Excitations - Configuration Interaction, SE-CI) utilisée largement dans certains calculs semi-empiriques [III.122].

- iii) Calcul de $E^{(2)}$ - avec diexcitations
 - sans transformation unitaire

Le dénominateur est alors composé de la somme des différents éléments diagonaux des matrices $\mathbb{A}$ et $\mathbb{B}$ (et non des éléments des matrices diagonalisées!). D'où l'énergie $E^{(2)}$ s'écrit:

$$(3.285) \quad E^{(2)} = - \sum_{a,r} \frac{|\langle \Psi_a^r | V | \Psi_0 \rangle|^2}{\epsilon_r - \epsilon_a - (rr|aa) + 3 (ra|ra)}$$

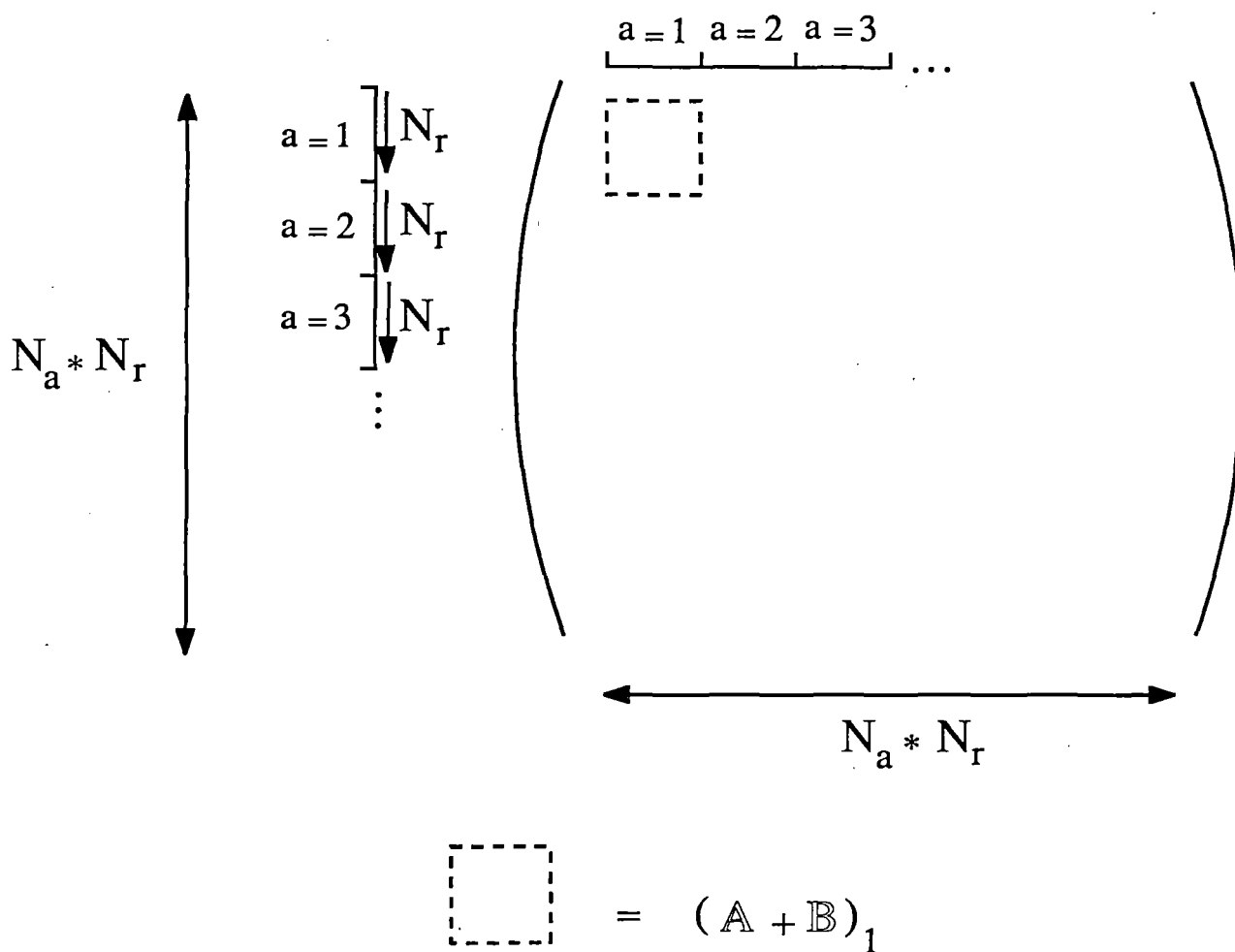


Figure 3.18: Schéma représentant la matrice $(A + B)$ telle qu'elle est définie dans le travail de Nakatsuji.

Nous retrouvons exactement l'expression de notre méthode ICHF (cfr. équation (3.243)).

iii) Calcul de $E^{(2)}$ - avec diexcitations

- avec transformation unitaire partielle

On peut aussi imaginer diagonaliser successivement chaque sous-matrice $(A + B)_a$ pour chaque orbitale moléculaire occupée ϕ_a (voir figure 3.18). De la sorte, nous effectuons la même opération que celle ayant lieu lors de l'application de la méthode IVO avec l'opérateur $\Omega_a = -J_a + 3K_a$.

Nous sommes donc en mesure de comprendre les différences de qualité entre les techniques UCHF, ICHF et IVO et nous avons maintenant la preuve que cette dernière, tout en étant la plus proche de la méthode couplée, ne lui est pas équivalente.

iiii) Calcul de $E^{(2)}$ - avec diexcitations

- avec transformation unitaire complète

Nous sommes donc en présence de la méthode de Hartree-Fock couplée: la matrice $(A + B)$ est complètement diagonalisée. Remarquons que, dans le cas de la molécule d'hydrogène, par le fait qu'elle ne possède qu'une O.M. occupée, la sous-matrice $(A + B)_1$ diagonalisée en méthode IVO (point iii) est strictement équivalente à la matrice $(A + B)$ totale. Il est donc logique que les résultats IVO et CHF soient équivalents.

En fait, il est également possible de résoudre le problème couplé au moyen d'un traitement de type IVO, mais cette fois sur l'ensemble du jeu des orbitales moléculaires (virtuelles et occupées) [III.123]. L'opérateur monoélectronique à utiliser dans cette situation s'écrit:

$$(3.286) \quad k' = h_0 + (1 - P)\Omega(1 - P) + P\Omega P = k + P\Omega P$$

Le dernier terme permet la modification des O.M. occupées. Physiquement, ce traitement introduit la possibilité d'une relaxation des orbitales moléculaires occupées lors de l'excitation. Cette

approche montre toute la puissance intrinsèque de la méthode CHF vis-à-vis de la méthode non couplée (UCHF). Malheureusement, une telle procédure requiert une résolution de type itérative et par conséquent, ne présente plus d'avantages pratiques par rapport à la méthode couplée traditionnelle.

c) Remarque

Avant de conclure ce chapitre, nous désirons mentionner une autre voie possible d'amélioration de la méthode SOS. Elle est reliée à l'approximation d'Unsöld [III.124] ou de Slater-Kirkwood [III.125]. Cette approximation consiste à réécrire la correction du deuxième ordre $E^{(2)}$ (ou la polarisabilité, éq. (3.159)) de la façon suivante:

$$(3.287) \quad E^{(2)} = \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \approx \frac{1}{\Delta} \sum_n |\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2$$

où Δ est considéré comme une énergie moyenne d'excitation. Après utilisation de la résolution spectrale de l'unité, la sommation sur les états excités disparaît de la relation (3.287) pour laisser place à une différence de deux termes ne faisant intervenir que l'état fondamental:

$$(3.288) \quad E^{(2)} \approx \frac{1}{\Delta} \left[\sum_n \langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle - \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle^2 \right]$$

$$\approx \frac{1}{\Delta} \left[\langle 0 | \mu_z^2 | 0 \rangle - \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle^2 \right]$$

La validité d'une telle formulation dépend évidemment de la définition donnée au paramètre Δ .

Une première possibilité est d'utiliser une donnée expérimentale, par exemple un potentiel d'ionisation [III.2]. D'autres ont opté pour l'optimisation de Δ en minimisant l'écart entre le résultat de la formule (3.287) et certaines valeurs expérimentales de polarisabilités [III.126].

Plus intéressantes sont les méthodes qui ne font pas appel à l'expérience pour l'évaluation de l'énergie moyenne d'excitation. A notre connaissance, il en existe de deux types. Le premier a été utilisé pour le calcul de l'énergie d'interaction à longue portée entre molécules [III.127-III.129]. Il consiste à formuler Δ de façon à ce que l'égalité de la relation (3.287) soit vérifiée:

$$(3.289) \quad \sum_n \frac{|\langle 0|\mu_z|n\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} = \frac{1}{\Delta} \sum_n |\langle 0|\mu_z|n\rangle|^2$$

Il vient que

$$(3.290) \quad \Delta = \frac{\sum_n |\langle 0|\mu_z|n\rangle|^2}{\sum_n \frac{|\langle 0|\mu_z|n\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}}$$

Le principe de cette méthode est donc de calculer le paramètre Δ par somme sur les états (équ. (3.290)) et ensuite d'évaluer la polarisabilité par la relation (3.288). Remarquons qu'aucune approximation supplémentaire n'est introduite par rapport à la méthode SOS. La seule différence réside dans le fait que dans ce cas, il est fait appel à la résolution spectrale de l'unité, c'est-à-dire que la base est considérée comme étant complète. Les auteurs utilisent par ailleurs cet argument pour expliquer la faible dépendance de Δ , et donc de la polarisabilité, vis-à-vis de la taille de la base. Si ce caractère se confirme, il serait intéressant d'étendre la méthode aux hyperpolarisabilités.

Il semble toutefois que ce soit la seconde manière de déterminer Δ qui présente les meilleures dispositions. Elle est basée sur la modification des orbitales moléculaires par une transformation (unitaire) de Fourier discrète [III.130]. Après cette transformation, les orbitales moléculaires occupées comme les orbitales virtuelles ont la même énergie, respectivement ϵ_0 et ϵ_v . Le paramètre Δ s'écrit donc simplement comme la différence entre ces deux énergies.

Cette méthode a été proposée au départ pour le calcul de l'énergie de corrélation de Møller-Plesset [III.130]. Il est cependant évident qu'elle est applicable à toute formulation issue de la théorie des perturbations et donc au calcul des (hyper)polarisabilités. Une étude des efforts de calcul nécessaire à la réalisation de la transformation devrait établir l'ampleur du gain de temps qui pourrait être ainsi obtenu. On peut également imaginer appliquer cette technique dans le cadre de la méthode IVO.

5. CONCLUSIONS

Notre étude formelle sur le calcul des (hyper)polarisabilités est restée cantonnée au sein de la méthode de Hartree-Fock, c'est-à-dire dans le cadre d'une fonction d'onde monodéterminante. Nous nous sommes déjà expliqués sur cette option au chapitre II. Toutefois, par souci de complétude, il nous faut signaler les deux principales déficiences dont souffre la méthode de Hartree-Fock perturbée en vue de la détermination de valeurs de qualité expérimentale.

La première concerne bien entendu la corrélation électronique. De nombreux travaux traitent de ce problème tant en ce qui concerne la polarisabilité que les hyperpolarisabilités [III.5,III.6,III.9,III.13,III.15-III.18,III.26,III.30,III.107,III.131]. Nous en avons également parlé lors de l'étude des potentialités de la théorie de la double perturbation. Une des méthodes qui nous paraît la plus efficiente pour l'évaluation de la correction de corrélation à la polarisabilité est la méthode de Möller-Plesset associée à la méthode du champ fini. Elle consiste simplement à déterminer les différentes corrections de l'énergie totale en présence du champ électrique. Nous avons par ailleurs testé cette méthode afin de s'assurer qu'un programme standard de calcul Möller-Plesset tel qu'il est inclus dans le programme GAUSSIAN 82 ne nécessite aucune modification pour l'évaluation de l'énergie de corrélation sous champ électrique. Toutefois, le problème majeur de cette méthode est qu'elle ne permet pas le calcul direct de la correction de corrélation au moment dipolaire, sinon par dérivation numérique de la correction de l'énergie totale. On conçoit dès lors que l'évaluation de l'influence de la corrélation sur les (hyper)polarisabilités ne peut être faite que par dérivation de l'énergie totale.

Utilisant cette méthode et d'autres, la plupart des travaux, réalisés il est vrai sur des petites molécules, prédisent un changement dû à la corrélation d'environ 10 % pour la polarisabilité et pouvant aller jusqu'à 50 % et plus pour l'hyperpolarisabilité γ . Il ressort de ces études que des prédictions quantitatives d'hyperpolarisabilités ne peuvent être espérées qu'après l'évaluation de la corrélation.

Le second facteur dont la prise en compte est indispensable pour l'évaluation de α et γ comparables aux valeurs expérimentales est la correction du point zéro de vibration. Il existe essentiellement deux types d'approches pour la détermination de ces corrections. La première [III.5,III.30,III.132,III.133], la plus souvent utilisée, consiste à moyenner la propriété électronique (α ou γ) sur le mouvement vibratoire des noyaux et à considérer l'effet du champ électrique sur les noyaux comme une perturbation. Cette procédure est donc effectuée dans le cadre de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer. Une autre méthode a été proposée récemment par Bishop [III.133-III.135] et ses collaborateurs. Ils ont en effet réalisé pour la première fois un calcul non adiabatique, c'est-à-dire en considérant toutes les particules (électrons et noyaux) sur un même pied. La négligence de cette correction porte moins à conséquence que celle de corrélation: elle dépasse rarement en effet 10 % même dans le cas de l'hyperpolarisabilité γ .

Les études formelles telles que nous les avons effectuées et présentées dans ce chapitre sont d'une importance capitale si l'on veut aboutir à l'élaboration d'une méthode fiable de prédiction quantitative des (hyper)polarisabilités. Toutefois, il n'en reste pas moins vrai que des études d'application sur des molécules pratiques en utilisant des méthodes moins sophistiquées mais produisant des résultats qualitativement fiables sont également d'une grande utilité pour l'interprétation et la prédiction des propriétés optiques non linéaires des matériaux. C'est ce que nous voulons montrer dans le chapitre suivant de cet ouvrage.

CHAPITRE IV

APPLICATIONS

1. INTRODUCTION

Le chapitre que nous venons de présenter nous a permis d'exposer le travail réalisé dans la recherche d'une méthode fiable de calcul d'(hyper)polarisabilités. Par fiable nous entendons une méthode qui puisse non seulement rendre compte des résultats expérimentaux existants mais surtout qui permette la prédiction des potentialités de composés non encore synthétisés.

Dans ces nouveaux domaines de recherche, le principal atout de la chimie théorique repose sur le fait que l'évaluation des propriétés est réalisée sans échantillon. Lorsque l'on sait le temps que peut prendre la synthèse ou la mise en phase condensée de certains matériaux (par exemple la formation des cristaux moléculaires), on imagine aisément l'apport considérable qui peut être attendu des méthodes quantiques si les informations qu'elles fournissent sont dignes de confiance.

Une des conclusions à tirer de notre étude formelle est qu'au stade actuel des recherches, nous ne pouvons pas estimer correctement et dans des temps de calcul raisonnables l'hyperpolarisabilité γ . Par contre nous avons vu que la polarisabilité (surtout sa composante

longitudinale) des molécules organiques conjuguées est bien reproduite par la méthode du champ fini. Dès lors, il est normal que nous ayons choisi cette propriété et cette méthode pour nos études d'application.

L'objection majeure qui puisse être formulée contre notre choix est liée au sens qu'il y a à calculer la polarisabilité (linéaire) d'un système pour prédire son comportement non linéaire. Pour que ces calculs aient une quelconque valeur, il faut que, dans les composés organiques, il existe une relation entre les comportements linéaires et non linéaires. Et de fait, l'expérience acquise maintenant depuis plus de quinze ans tend à montrer qu'un composé possédant une polarisabilité plus élevée montre également de plus fortes propriétés optiques non linéaires.

Une première manifestation de cette relation est traduite par la relation empirique de Miller. Cette relation stipule que le paramètre δ_{ijk} défini comme suit

$$(4.1) \quad \frac{\chi_{ijk}^{(2)}}{\chi_{ii}^{(1)} \chi_{jj}^{(1)} \chi_{kk}^{(1)}} = \delta_{ijk}$$

est remarquablement constant pour un grand nombre de cristaux inorganiques [IV.1,IV.2]. Cela signifie que, pour ces matériaux, une augmentation de la susceptibilité linéaire s'accompagne d'une augmentation de la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre dans la même proportion. Plus tard, se basant sur des calculs quantiques de $\chi^{(2)}$ de semiconducteurs covalents, Flytzanis et Ducuing ont montré [IV.2,IV.3] que, de façon tout à fait générale, le paramètre δ n'est pas une constante mais est approximativement proportionnel au moment dipolaire de la densité électronique d'une liaison du cristal.

Les premiers travaux de mesure des propriétés optiques non linéaires dans les composés organiques ont tout de suite conclu à l'extrême importance des électrons π et de leur délocalisation [IV.4,IV.5]. La polarisabilité pouvant être considérée comme une mesure de cette délocalisation, il est logique qu'un accroissement de α soit le signe d'une réponse non linéaire plus importante.

Le même type d'observation ressort des travaux réalisés sur les polymères. Des études théoriques [IV.1,IV.6] montrent en effet que la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité γ varient toutes deux avec la longueur L d'une chaîne:

$$(4.2) \quad \alpha \approx L^3$$

$$(4.3) \quad \gamma \approx L^5$$

Même si, comme nous le verrons, ces prédictions sont sans doute surestimées, elles prouvent à tout le moins que les paramètres donnant lieu à une augmentation de polarisabilité conduisent également à une augmentation (souvent plus prononcée) de la non-linéarité cubique ($\gamma \approx \alpha^{5/3}$).

C'est là pour nous un point important. En effet, comme nous l'avons déjà évoqué auparavant, plus que de livrer des résultats quantitatifs (ce que nous sommes incapables de faire dans l'état actuel des développements méthodologiques), notre but est de déterminer de façon qualitative quelle est l'influence de différents facteurs sur la polarisabilité (et donc sur les hyperpolarisabilités). Nous pensons que ce type d'information est plus utile à l'expérimentateur que des valeurs d'hyperpolarisabilités de composés bien spécifiques, vu toutes les autres conditions qu'un composé doit remplir pour être d'un intérêt pratique réel.

Avant d'aller plus loin, remarquons que la polarisabilité électrique que nous calculons sur les systèmes organiques n'est pas équivalente aux polarisabilités atome-atome, atome-liaison et liaison-liaison (symbolisées par π_{ij}) parfois évoquées lors du traitement de systèmes d'électrons π . Ces dernières s'inscrivent dans le cadre de la théorie de Hückel et sont définies comme la dérivée seconde de l'énergie totale des électrons π par rapport aux intégrales de coulomb et de résonance. Elles apparaissent notamment lors de l'application de la théorie des perturbations à ces molécules [IV.7].

Au cours de notre thèse, nous nous sommes attelés à cerner l'influence de la taille, de la structure (ou de la géométrie) et, dans une moindre mesure, de la nature chimique, sur la

polarisabilité des chaînes organiques conjuguées. La procédure générale que nous avons utilisée est dans un premier temps, par des calculs sur des systèmes modèles, de préciser l'ampleur des variations de polarisabilité induites par une modification précise de tel ou tel paramètre. Ensuite, exploitant ces résultats, nous avons abordé l'étude de nouvelles structures intéressantes. Dans ce cas, la première étape de notre approche a consisté en la détermination par optimisation de géométrie (voir chapitre II) d'une structure probable de la molécule envisagée. Une fois ce calcul réalisé, la polarisabilité a été évaluée le plus souvent par la méthode du champ fini. Dans un cas toutefois, en raison de la structure des équations, nous avons préféré l'emploi de la méthode de somme sur les états.

Un dernier point important concerne la base de fonctions atomiques que nous avons choisie pour ces calculs. Etant donné la taille des systèmes que nous avons été amenés à traiter, nous avons opté pour la base STO-3G. Nous avons vu au chapitre précédent qu'elle rend compte de façon acceptable de la polarisabilité longitudinale des molécules organiques. Remarquons que c'est la composante primordiale pour l'optique non linéaire puisqu'elle correspond à la direction de conjugaison maximale.

D'autre part, il faut savoir que cette base a justement été construite au départ pour fournir de bonnes géométries pour les molécules organiques. Ainsi, Pople [IV.8] a montré que les liaisons simples carbone-carbone sont bien décrites par des calculs STO-3G. Même s'il s'avère que les liaisons multiples entre atomes de carbone ($C=C$ et $C\equiv C$) sont systématiquement plus courtes d'environ $0.024 \text{ \AA}$ par rapport aux distances expérimentales, les évolutions sont bien respectées. Nous tirons deux enseignements de cette observation. D'une part, la base STO-3G permet l'obtention de structures en bon accord avec l'expérience, surtout si l'on sait que, quelle que soit la méthode utilisée, il est illusoire d'espérer obtenir un accord au delà du centième d'ångström. D'autre part, et c'est sans doute le point le plus important, les erreurs commises sont systématiquement du même ordre de grandeur. Par conséquent, la comparaison des géométries de différentes molécules, pourvu qu'elles soient composées du même type de liaisons, est parfaitement justifiée.

En ce qui concerne les autres propriétés calculées (charges atomiques, énergie de transition optique), la règle la plus sûre est de toujours comparer des résultats obtenus dans la même base, spécialement dans le cas des charges atomiques pour lesquelles il n'y a pas, à strictement parler, de comparaison possible avec l'expérience.

2. INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAÎNE SUR LA POLARISABILITE

A plusieurs reprises, nous avons eu l'occasion de revenir sur l'intérêt croissant que suscitent les polymères conjugués dans le domaine de l'optique non linéaire. Il est aisément compréhensible que vu leur taille, et vu la dépendance des (hyper)polarisabilités vis-à-vis de la longueur de chaîne (relations (4.2)-(4.3)), ils montrent, lorsqu'il est possible de les agencer d'une façon suffisamment ordonnée, de fortes non-linéarités.

L'étude que nous avons menée a comme but de vérifier le bien-fondé des relations (4.2) et (4.3) et de déterminer la part respective des électrons σ et π dans ces comportements.

A. Dépendance de la polarisabilité vis-à-vis de la longueur de l'oligomère

En réalité, nous avons déjà rencontré par deux fois des résultats de calcul de polarisabilité en fonction de la longueur de chaîne. Lors de la discussion de l'influence de la base sur la polarisabilité, nous avons présenté (table 3.5 et figure 3.4) la polarisabilité longitudinale des polyènes et polyynes de taille croissante calculée en bases STO-3G et 4-31G. Nous avons alors porté notre attention sur la similitude des différentes courbes sans s'attacher à leur signification physique. De même, nous n'avons accordé que très peu d'importance à l'allure des courbes de la figure 3.17 représentant l'évolution des différentes composantes de polarisabilité des polyènes en fonction du nombre de cellules pour différentes méthodes.

La première figure (3.4) montre qu'effectivement, la polarisabilité longitudinale d'oligomères conjugués subit une exaltation lorsque la taille augmente. Au moins jusqu'à quatre unités, elle n'est pas stabilisée puisque l'incrément d'un terme à l'autre est encore en augmentation. Ce comportement est à opposer à celui de la polarisabilité des alcanes (figure 3.9) qui évolue de façon additive lorsque la taille augmente. Cette différence illustre parfaitement le rôle joué par les électrons de type π dans les processus d'optique non linéaire. Des observations similaires avaient

Table 4.1: Valeur de l'exposant x_i pour chaque composante du tenseur de polarisabilité des polyènes en fonction de la méthode et de la base utilisées.

composante	méthode	x_i
α_{xx}	FF STO-3G	0.958
	SOS STO-3G	1.010
	SOS 4-31G	0.975
α_{yy}	FF STO-3G	0.926
	SOS STO-3G	0.975
	SOS 4-31G	1.004
α_{zz}	FF STO-3G	1.663
	FF 4-31G	1.541
	SOS STO-3G	1.464
	SOS 4-31G	1.357
α	FF STO-3G	1.399
	SOS STO-3G	1.285
	SOS 4-31G	1.193

déjà été faites expérimentalement pour la polarisabilité [IV.9] (cfr. figure 3.9) et pour l'hyperpolarisabilité γ [IV.10].

A partir des résultats de la table 3.28 et de la figure 3.17 sur les polyènes, nous avons tenté de chiffrer la dépendance de la polarisabilité vis-à-vis de la longueur de la chaîne et ainsi de proposer l'analogue à la relation (4.2). Supposons que chaque composante de polarisabilité puisse s'écrire de la façon suivante:

$$(4.4) \quad \alpha_{ij} = K_i N^{x_i}$$

où N représente le nombre d'unités $\text{CH}=\text{CH}$ et donc la longueur de l'oligomère. Il est aisé de déterminer la valeur de l'exposant x_i en linéarisant l'équation (4.4):

$$(4.5) \quad \ln \alpha_{ij} = \ln K_i + x_i \ln N$$

x_i n'est alors rien d'autre que la pente de la droite obtenue par régression linéaire. Nous avons réalisé cette opération pour chaque composante, pour chaque méthode (FF et SOS) et pour chaque base utilisée (STO-3G et 4-31G) (voir table 4.1).

Premièrement, cette opération permet de quantifier la déficience de la méthode de somme sur les états par rapport à la technique FF pour la composante longitudinale (α_{zz}) et pour la polarisabilité moyenne (α). En effet, la valeur de x_i obtenue en méthode SOS est respectivement inférieure de 0.2 et de 0.1. Mais là n'est plus notre préoccupation. L'important est de constater que nous ne reproduisons pas les prédictions de la relation (4.2) puisque la plus haute valeur que nous obtenons pour x_i est de 1.663 (α_{zz} en méthode FF STO-3G). De plus, l'extension de la base n'a aucun effet d'augmentation sur cette valeur.

Il s'agit toutefois de préciser le cadre théorique dans lequel a été formulée la dépendance en N^3 de la polarisabilité [IV.6]. En effet, cette étude a été effectuée en méthode de l'électron libre. En d'autres termes, les relations (4.2) et (4.3) correspondent au comportement asymptotique (i.e. pour N tendant vers l'infini) de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité d'un gaz d'électrons confinés

dans une boîte unidimensionnelle. Ce gaz électronique est censé représenter le nuage d'électrons π des polyènes. D'autre part, des études semblables ont été réalisées en méthode de Hückel. La première d'entre elles [IV.11] est basée sur l'application de la théorie des perturbations à une chaîne polyénique non alternante, toutes les liaisons étant fixées à 1.4 Å. La polarisabilité exprimée pour une très longue chaîne montre également une dépendance vis-à-vis de la troisième puissance de la longueur moléculaire. Remarquons toutefois que cette conclusion résulte d'une résolution approximative de l'expansion de perturbation.

Hameka [IV.12] est également parti de l'équation de Hückel en présence d'un champ électrique et développée en série de perturbation. Au contraire de l'étude précédente, il propose une résolution analytique des différentes équations et déduit, sous une forme compacte, les expressions exactes des énergies de perturbation jusqu'au quatrième ordre (c'est-à-dire jusque l'hyperpolarisabilité γ). Calculant numériquement ces quantités pour différentes longueurs de chaîne, il trouve que

$$(4.6) \quad \alpha \approx L^{2.828}$$

$$(4.7) \quad \gamma \approx L^{5.319}$$

ce qui est en parfait accord avec le résultat de Davies [IV.11] et ceux de Rustagi et Ducuing [IV.6].

Plus récemment, Lambin a déduit [IV.13] exactement l'expression de la polarisabilité d'un polyène en méthode de Hückel par la technique des résolvants et une expansion en fractions continues. L'expression finale montre également une dépendance vis-à-vis du cube de la longueur totale.

Pour comprendre les différences entre nos résultats (obtenus en méthode de Hartree-Fock *ab initio*) et les prédictions de la théorie de l'électron libre et de la méthode de Hückel, il faut être conscient de plusieurs déficiences que possèdent ces deux derniers types de méthodes:

- elles ne considèrent que les électrons π . Nous verrons plus loin que les électrons σ influencent (à la baisse) la détermination de x_i .

- ces méthodes ne concernent que des systèmes aux longueurs de liaisons égales. Or on sait pertinemment bien que les polyènes (oligomères et polymère) présentent une alternance de liaison (de l'ordre de 0.08 Å pour le polyacétylène [IV.14]) qui est accompagnée d'une localisation des électrons π dans des portions privilégiées de l'espace. Par conséquent, la présence de cette alternance de liaison tend à réduire la délocalisation électronique dans ces systèmes.

- les techniques de l'électron libre et de Hückel ne prennent pas en compte explicitement les interactions coulombiennes entre électrons.

Ces trois défauts, qui semblent tous donner lieu à une surestimation de la polarisabilité, contribuent à induire des valeurs de x_i supérieures à celles prédites par une méthode non empirique telle que nous la pratiquons.

La chose importante à retenir, plus que les questions de comparaison avec d'autres méthodes, est que nos calculs prédisent un caractère supralinéaire pour la polarisabilité (longitudinale et moyenne) des chaînes conjuguées. Les composantes perpendiculaires (α_{xx} et α_{yy}) évoluent quant à elles de façon quasi linéaire (x_i très proche de 1) avec la taille de la molécule.

B. Etude de la séparation σ - π de la polarisabilité

L'analyse de la méthode perturbative nous a amenés à conclure que la méthode de somme sur les états telle qu'elle est habituellement appliquée est de qualité inférieure à la méthode du champ fini. Toutefois, la structure des équations qui en découlent permet des études difficilement accessibles par la méthode variationnelle. Par exemple, il est possible d'extraire des (hyper)polarisabilités les contributions provenant de certaines orbitales moléculaires. En particulier, en excluant du calcul les orbitales moléculaires (occupées et inoccupées) de symétrie σ ou π , on peut facilement déterminer le bilan des contributions provenant respectivement des électrons π , des électrons σ et des interactions $\sigma - \pi$.

L'étude de ces contributions n'est pas sans intérêt. Nous venons de montrer que, par le fait qu'elles ne considèrent pas les électrons σ , les méthodes de l'électron libre et de Hückel prédisent une exaltation trop prononcée de la polarisabilité en fonction de la longueur de la molécule. Il est donc instructif d'identifier les comportements séparés des électrons π et σ . D'autre part, il semble [IV.15-IV.19] que les contributions provenant uniquement des interactions entre électrons σ et π (qui sont directement induites par la perturbation) ne soient pas négligeables. Des calculs ont en effet montré que dans le cas du benzène, la fraction d'hyperpolarisabilité γ due à ces interactions est supérieure à la contribution purement d'origine π .

Nous avons calculé la polarisabilité des quatre premiers oligomères de polyène en distinguant les portions provenant uniquement de électrons π ($\alpha_{\pi,\pi}$), des électrons σ ($\alpha_{\sigma,\sigma}$) et des interactions sigma-pi ($\alpha_{\sigma,\pi}$). La contribution pi-pi est calculée en ne considérant, dans la relation donnant les composantes de polarisabilité (équation (3.182)), que les O.M. de cette symétrie dans la sommation sur a et que les O.M. de type π^* dans la sommation sur r . La contribution σ - π est évaluée comme la somme de deux termes:

$$(4.8) \quad \alpha_{\sigma,\pi} = \alpha_{\sigma,\pi^*} + \alpha_{\sigma^*,\pi}$$

Table 4.6: Valeur de x_i pour chaque contribution de la polarisabilité des polyènes.

contribution	composante	x_i
$\alpha_{\pi,\pi}$	α_{zz}	1.766
	α	1.639
$\alpha_{\sigma,\pi}$	α_{zz}	0.0
	α	0.975
$\alpha_{\sigma,\sigma}$	α_{zz}	0.873
	α	0.947
α	α_{zz}	1.464
	α	1.285

Un premier calcul réalisé sur toutes les orbitales occupées et sur les orbitales virtuelles π^* donne accès, par différence avec la contribution $\pi-\pi^*$ préalablement déterminée, à la fraction $\sigma-\pi^*$. Le second terme de la relation (4.8) est fixé par un calcul de la polarisabilité sans les orbitales occupées σ et en retirant à nouveau $\alpha_{\pi,\pi}$. Finalement, le terme $\sigma-\sigma$ est déduit comme suit:

$$(4.9) \quad \alpha_{\sigma,\sigma} = \alpha_{\text{tot}} - \alpha_{\sigma,\pi} - \alpha_{\pi,\pi}$$

Les valeurs des différentes composantes de polarisabilité des quatre polyènes ainsi que leur valeur moyenne sont reprises aux tables 4.2-4.5. Les différents exposants x_i évalués à partir de ces résultats sont rassemblés à la table 4.6. On remarque que la composante $\pi-\pi$ de la composante longitudinale (tout comme la valeur moyenne) évolue plus rapidement en fonction de la taille (x_i plus grand) que les valeurs totales correspondantes. Toutefois, l'exposant correspondant à la polarisabilité moyenne est encore loin de ceux proposés par les méthodes empiriques. Une conséquence directe de ce comportement est que la contribution $\alpha_{\pi,\pi}$ prend de plus en plus d'importance par rapport aux autres lorsque le nombre d'unités augmente (elle représente 37.4 % de la polarisabilité moyenne pour l'éthylène, 48.5 % pour le butadiène, 56.1 % pour l'hexatriène et 60.7 % pour l'octatétraène). Notons également que les électrons π n'interviennent jamais dans la composante perpendiculaire au plan de la molécule (α_{yy}). Ceci est aisément compréhensible puisque seule l'intégrale $\langle 2p_y | y | 2p_y \rangle$, qui est nulle par symétrie, intervient dans l'intégrale $\langle \pi | y | \pi^* \rangle$ et donc dans la composante yy de la contribution $\pi-\pi$.

Les électrons de type sigma contribuent à la polarisabilité d'une façon importante mais différente suivant la composante étudiée. La contribution $\alpha_{\sigma,\sigma}$ évolue pratiquement linéairement en fonction du nombre d'unités $\text{CH}=\text{CH}$ (x_i toujours très proche de 1) et donc perd de l'importance par rapport à la contribution purement π au fur et à mesure que la taille de la chaîne augmente. Cela confirme le fait que la polarisabilité de type sigma suit une règle d'additivité de liaison.

Table 4.2: Contributions π - π , σ - π et σ - σ de la polarisabilité de l'éthylène calculées en base STO-3G. Les valeurs sont exprimées en unités atomiques.

Contribution	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α
$\alpha_{\pi,\pi}$	7.909	2.636	0.0	3.515
$\alpha_{\sigma,\pi}$	0.0	0.0	1.929	0.643
$\alpha_{\sigma,\sigma}$	7.208	8.478	0.0	5.229
α_{tot}	15.117	11.114	1.929	9.387

Table 4.3: Contributions π - π , σ - π et σ - σ de la polarisabilité du butadiène calculées en base STO-3G. Les valeurs sont exprimées en unités atomiques.

Contribution	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α
$\alpha_{\pi,\pi}$	25.493	5.577	0.0	10.357
$\alpha_{\sigma,\pi}$	0.0	0.0	3.771	1.257
$\alpha_{\sigma,\sigma}$	12.628	16.547	0.0	9.725
α_{tot}	38.121	22.124	3.771	21.339

Table 4.4: Contributions π - π , σ - π et σ - σ de la polarisabilité de l'hexatriène calculées en base STO-3G. Les valeurs sont exprimées en unités atomiques.

Contribution	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α
$\alpha_{\pi,\pi}$	55.224	8.289	0.0	21.171
$\alpha_{\sigma,\pi}$	0.0	0.0	5.633	1.878
$\alpha_{\sigma,\sigma}$	18.485	25.586	0.0	14.690
α_{tot}	73.709	33.875	5.633	37.739

Table 4.5: Contributions π - π , σ - π et σ - σ de la polarisabilité de l'octatétraène calculées en base STO-3G. Les valeurs sont exprimées en unités atomiques.

Contribution	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α
$\alpha_{\pi,\pi}$	90.563	10.955	0.0	33.839
$\alpha_{\sigma,\pi}$	0.0	0.0	7.445	2.482
$\alpha_{\sigma,\sigma}$	24.193	33.928	0.0	19.374
α_{tot}	114.756	44.883	7.445	55.695

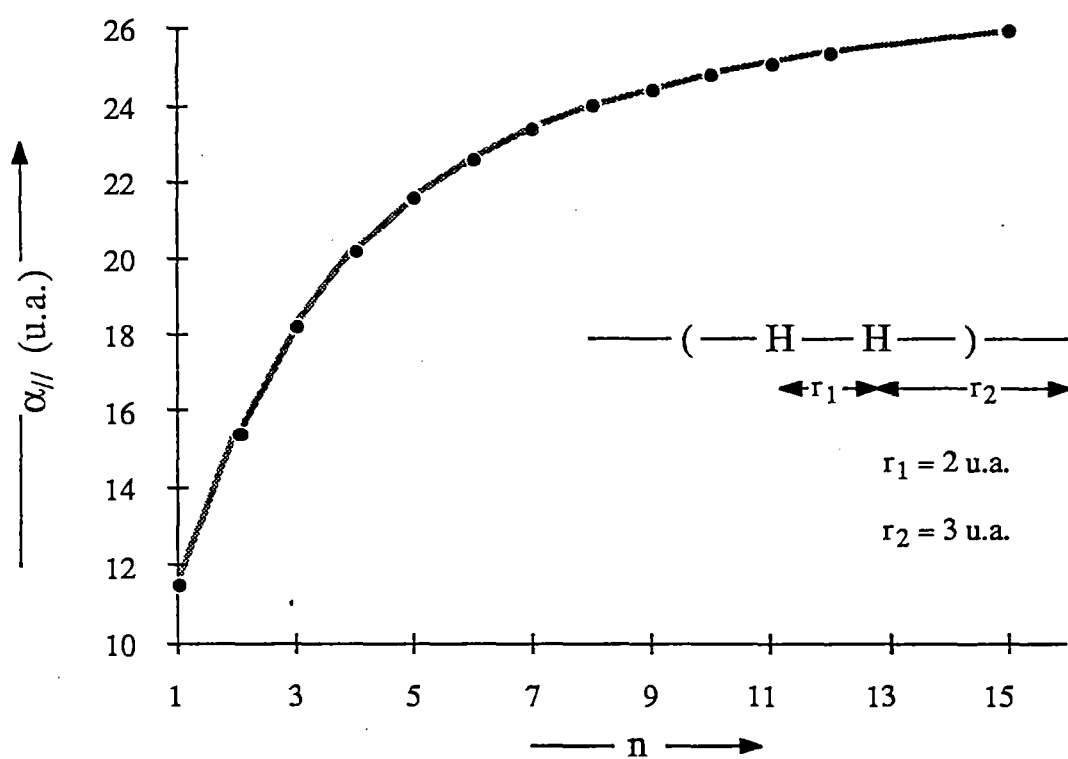


Figure 4.1: Evolution de la polarisabilité par cellule en fonction de la longueur de la chaîne (base 4-31G).

Les interactions entre électrons sigma et pi sont responsables de la composante perpendiculaire hors du plan de la polarisabilité. L'évolution de la contribution $\alpha_{\sigma,\pi}$ en fonction de la taille est aussi quasi linéaire. Elle influence très peu la polarisabilité moyenne (entre 4 et 7 %). La présence de cette fraction confirme le fait que, contrairement à ce qui est dit dans certains travaux expérimentaux [IV.19], la différence entre la valeur totale et la contribution sigma ne donne pas uniquement la contribution provenant des seuls électrons π .

Clôtons cette analyse de la séparation sigma-pi de la polarisabilité en rappelant que la méthode de calcul utilisée n'offre pas les meilleures garanties. L'utilisation de la méthode IVO pour l'évaluation de ces différentes contributions constituerait une étape nécessaire pour la confirmation des conclusions.

C. Comportement asymptotique de la polarisabilité

Il est légitime de se demander si les comportements observés pour les premiers oligomères se maintiennent lorsque la longueur de la chaîne est plus élevée. A nouveau si l'on en croit les méthodes empiriques, la dépendance de la polarisabilité en L^3 vaut également (et parfois uniquement) lorsque L tend vers l'infini. Toutefois, on peut douter de la validité de cette affirmation. En effet, une telle dépendance asymptotique signifierait qu'un polymère infini posséderait une polarisabilité par cellule-unité évoluant comme L^2 et donc infinie.

Comme premier test, nous avons à nouveau choisi les chaînes de molécules d'hydrogène. La table 4.7 et la figure 4.1 reprennent les résultats de polarisabilités par cellule-unité calculées en méthode du champ fini sur des chaînes composées de une à quinze molécules d'hydrogène. Les longueurs de liaison sont équivalentes à celles choisies pour l'étude de la périodicité sous champ (paragraphe III-E). Il est clair à présent que, contrairement aux prévisions empiriques, la polarisabilité subit un phénomène de saturation lorsque la taille de la chaîne augmente.

Table 4.7: Polarisabilités longitudinales par cellule ($\alpha'_{//}$) de chaînes de molécules d'hydrogène de taille croissante $-(H-H)_n^-$; $n = 1 - 15$, calculées par la méthode du champ fini en base 4-31G et exprimées en unités atomiques.

n	$\alpha'_{//}$
1	11.518
2	15.400
3	18.238
4	20.190
5	21.577
6	22.593
7	23.363
8	23.962
12	25.425
15	26.033

L'accroissement de $\alpha'_{//}$ est de 3.882 u.a. lorsque n passe de 1 à 2 et ne vaut plus que 0.607 u.a. lors du passage d'une chaîne à 12 unités à une molécule à 15 unités. Autant dire que la stabilisation complète (c'est-à-dire plus d'accroissement de $\alpha'_{//}$ ou accroissement linéaire de $\alpha_{//}$) est proche. Il n'est donc pas nécessaire de synthétiser des molécules ayant des longueurs très élevées puisqu'au-delà du régime de saturation, il est équivalent de débiter une nouvelle molécule que d'allonger la première.

D'autre part, si les conclusions de ce premier calcul sont confirmées sur des systèmes plus réalistes, il faudra se rendre à l'évidence qu'évaluer la polarisabilité en régime de saturation par un calcul moléculaire est pratiquement impossible car le régime additif pour la polarisabilité totale ne s'établit que pour de trop longues chaînes. A nouveau, se fait sentir le besoin d'une méthode permettant l'évaluation des propriétés électriques sur les systèmes infinis.

Finalement, l'occurrence d'une saturation signifie que pour une très longue molécule, l'addition d'une cellule supplémentaire ne modifie pas la polarisabilité par cellule. On est alors en présence d'un régime stationnaire, où l'allongement d'une unité ne modifie ni les bouts de chaîne, ni la polarisation induite dans chaque cellule centrale. Sans être une preuve irréfutable, ce comportement est un argument qualitatif supplémentaire en faveur de la conservation de la périodicité de la chaîne lorsqu'elle est soumise à un champ électrique.

3. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA CHAÎNE SUR LA POLARISABILITE

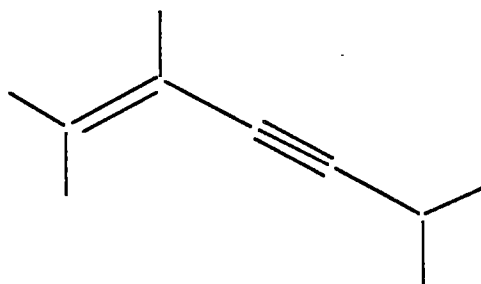
En réalité, nous n'avons pas encore tiré tous les enseignements de la figure 3.4 représentant l'évolution de la polarisabilité des premiers oligomères de polyène et polyène. Nous n'avons pas encore analysé l'influence de la nature du motif sur la polarisabilité qui, comme le montre clairement la figure 3.4 (et la table correspondante 3.5) n'est pas du tout négligeable.

De manière intuitive, on pourrait s'attendre à ce que la chaîne formée de l'alternance de simples et de triples liaisons soit plus polarisable que celle où se succèdent simples et doubles liaisons. En effet, sur base du nombre d'électrons π , le polyène devrait montrer une polarisabilité supérieure à celle du polyène puisque ce dernier compte deux électrons π de moins que le premier système. En poussant plus loin encore l'argument, considérant le polyène comme formé de deux systèmes de conjugaison indépendants (situés dans deux plans perpendiculaires), ce type d'oligomère devrait être deux fois plus polarisable que le polyène qui ne possède qu'un seul système de délocalisation.

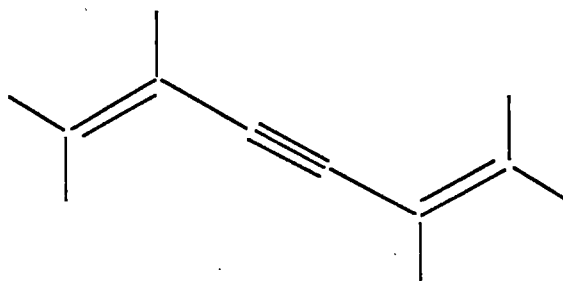
Or, les résultats de nos calculs vont à l'opposé de ces prévisions. On constate en effet que la polarisabilité longitudinale du polyène, équivalente à celle du polyène dans le cas du monomère, croît plus rapidement lorsque la taille de la chaîne augmente. Il s'avère donc que la délocalisation des électrons est plus importante dans un polyène que dans un polyène.

Le squelette hydrocarboné des polydiacétylènes peut être considéré comme résultant de la juxtaposition d'entités polyéniques d'une part, et d'entités polyéniques d'autre part. Vu le succès qu'ont ces composés en optique non linéaire, il est intéressant d'observer si la polarisabilité d'un oligomère de polydiacétylène correspond ou non à la valeur moyennée sur le polyène et le polyène correspondants. Les valeurs de polarisabilité longitudinale de trois oligomères de polydiacétylène (figure 4.2) sont présentées à la table 4.8. Sont également incluses dans cette table les valeurs des polyènes et polyènes de même nombre d'atomes de carbone.

Vinylacétylène



Hexadiène-1,5-yne-3



Décatriène-1,5,9-diyne-3,7

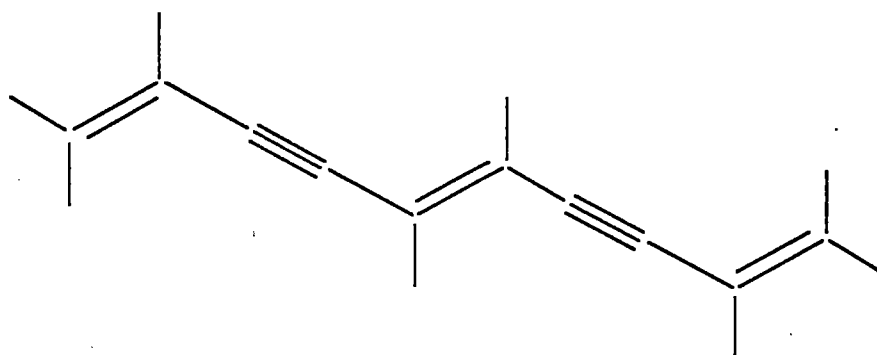


Figure 4.2: Oligomères de polydiacétylène étudiés pour leur polarisabilité longitudinale.

Table 4.8: Polarisabilités longitudinales du vinylacétylène, du hexadiène-1,5-yne-3 et du décatriène-1,5,9-diyne-3,7, calculées en base STO-3G ainsi que les valeurs des polyènes et polyynes de nombre de carbones correspondant. Toutes les données sont exprimées en unités atomiques.

Nombre d'atomes de carbone	Molécule	$\alpha_{//}$
4	Vinylacétylène	44.647
	Butadiène	47.851
	Butadiyne	50.683
6	Hexadiène-1,5-yne-3	85.302
	Hexatriène	104.126
	Hexatriyne	91.118
10	Décatriène-1,5,9-diyne-3,7	183.690
	Décapentaène	217.261
	Décapentayne	206.688

Il est intéressant de noter que le vinylacétylène possède une polarisabilité longitudinale plus élevée que la somme des contributions de l'éthylène et de l'acétylène (pour ces dernières valeurs, voir table 3.5). Elle est cependant légèrement inférieure à celle du butadiène et du butadiyne. La différence est plus marquée pour le composé suivant, le hexadiène-1,5-yne-3, pour lequel $\alpha_{//}$ (85.302 u.a.) est notablement inférieure à celle de l'hexatriène (104.126 u.a.) ou à celle du polyène correspondant (91.118 u.a.). Le dernier composé, contenant dix atomes de carbone, montre également une valeur peu élevée (183.690 u.a.), se rapprochant de celle de l'octatétraène (174.56 u.a., cfr. table 3.5) qui possède pourtant deux carbones de moins.

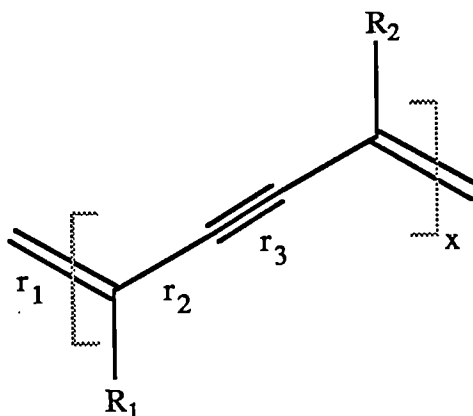
Il apparaît donc que le mélange d'unités éthyléniques et acétyléniques conduit à une polarisabilité inférieure à celles affichées par les composés purs. On en déduit que plus le composé est homogène, plus il est polarisable. Cette règle permet aussi d'expliquer la supériorité observée pour les polyènes par rapport aux polyynes. En effet, si l'on considère la différence entre les longueurs des liaisons simples et doubles pour les polyènes, simples et triples pour les polyynes (encore appelée dans les deux cas degré d'alternance Δr), on constate que les triples liaisons sont plus isolées spatialement (et donc électroniquement) que ne le sont les doubles liaisons. Par exemple, dans les composés à huit atomes de carbone, le degré d'alternance au centre de la molécule est de 0.09 Å pour l'octatétraène et de 0.2 Å pour l'octatétrayne. On conçoit aisément que le passage d'électrons à travers ces liaisons sous l'influence du champ électrique soit favorisé dans un polyène par rapport au polyène.

Le résultat de nos calculs est par ailleurs confirmé par certaines mesures expérimentales. Il faut savoir que si les polyènes (et le polymère correspondant, le polyacétylène) sont expérimentalement et théoriquement étudiés depuis très longtemps (on en trouve notamment dans la nature, pensons au β -carotène ou au résorcinol), les polyynes le sont peut-être moins. Toutefois, un certain nombre de travaux ont été réalisés, surtout depuis qu'on les soupçonne d'être un constituant de la poussière interstellaire [IV.20]. Récemment, plusieurs travaux de synthèses d'oligomères et de polymères à température ambiante de polyène ont été publiés [IV.21,IV.22] (les précédentes synthèses réclamaient des températures de l'ordre de 3000 K). Existente également des études théoriques de structure [IV.23,IV.24] et de propriétés électroniques des chaînes infinies [IV.25,IV.26], prédisant une plus grande stabilité pour la structure alternante du polyène

(...-C $\equiv$ C-C $\equiv$ C-...) que pour la structure régulière appelée cumulénique (...=C=C=C=C=...). Plus intéressantes pour nous sont les mesures d'absorption optique réalisées sur des oligomères de polyènes et de polyynes substitués aux deux extrémités par des groupements phényles [IV.25]. Elles montrent que la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) est de 3600 Å pour le diphénylhexatriène et vaut environ 2600 Å pour le diphénylhexatriyne. Cela équivaut à des énergies de transition optique ΔE respectivement de 3.5 eV et de 4.8 eV. En admettant que l'énergie de transition optique est proportionnelle au degré de délocalisation dans la chaîne (la délocalisation maximale étant obtenue dans le cas métallique, $\Delta E = 0$) [IV.27], on aboutit à la même conclusion.

En outre, un des principaux enseignements que nous tirons de cette analyse est l'extrême sensibilité de la polarisabilité vis-à-vis de la géométrie du système. C'est pourquoi le reste de notre travail sur les applications concerne l'étude d'une part de l'influence de la structure sur les propriétés électriques, et d'autre part de certains moyens de contrôle de la géométrie qui puissent être utilisés pour concevoir un composé susceptible d'application pratique.

Table 4.9: Longueurs de liaison (en Å) de quelques polydiacétylènes déterminées expérimentalement (PTS, THD, TCDU, BPG) [IV.28] et théoriquement (PDA et PBT) [IV.30].



Nom usuel	$R_1 = R_2$	r_1	r_2	r_3
PTS	$-\text{CH}_2\text{OSO}\phi\text{CH}_3$	1.356	1.428	1.191
THD	$-\text{CH}_2\text{N}\phi_2$	1.359	1.426	1.205
TCDU	$-(\text{CH}_2)_4\text{OCONH}\phi$	1.46	1.38	1.17
BPG	$-\phi\text{OCO}(\text{CH}_2)_3\text{COO}\phi$	1.42	1.38	1.29
PDA	H	1.321	1.425	1.194
PBT	H	1.444	1.319	1.248

4. INFLUENCE DE LA GEOMETRIE SUR LA POLARISABILITE

A. Les polydiacétylènes

Lors de la présentation générale des polydiacétylènes (chapitre I), nous avons vu qu'ils sont caractérisés par la présence de radicaux (R_1 et R_2) qui sont greffés sur le squelette hydrocarboné et dont la nature rend possible la cristallisation du monomère. Or il s'avère que suivant ces radicaux et donc suivant l'empilement cristallin, la chaîne de polydiacétylène subit des contraintes qui lui induisent une géométrie particulière, correspondant tantôt à une structure acétylénique, tantôt à une structure butatriénique (voir figure 1.21). A la table 4.9 figurent quelques exemples de polydiacétylènes avec leur géométrie déterminée de façon expérimentale.

D'une manière générale, la structure acétylénique est considérée comme étant la plus courante. Cela ressort tout d'abord des études de détermination cristallographiques (table 4.9) desquelles la seule conclusion qui puisse être tirée est l'occurrence d'une structure polymérique de type ènyne (i.e. acétylénique) (PTS et THD). Les déterminations conduisant à des structures de type plutôt butatriénique (TCDU, BPG) souffrent de faiblesses soit au niveau de la qualité du polymère obtenu, soit concernant la mesure cristallographique elle-même [IV.28].

D'autre part, les études du processus de polymérisation indiquent qu'au début, les chaînes de polydiacétylène adoptent une structure plutôt butatriénique, mais qu'il se produit une transition de phase structurale vers la configuration acétylénique lorsque la longueur de la molécule dépasse 7 à 8 unités [IV.29].

D'un autre côté, des calculs théoriques montrent que la structure acétylénique optimisée (PDA), qui est proche de la structure du PTS (cfr. table 4.9) est plus stable de 0.5 eV par unité que la structure butatriénique (PBT) [IV.30]. Au contraire du polyacétylène pour lequel les deux formes

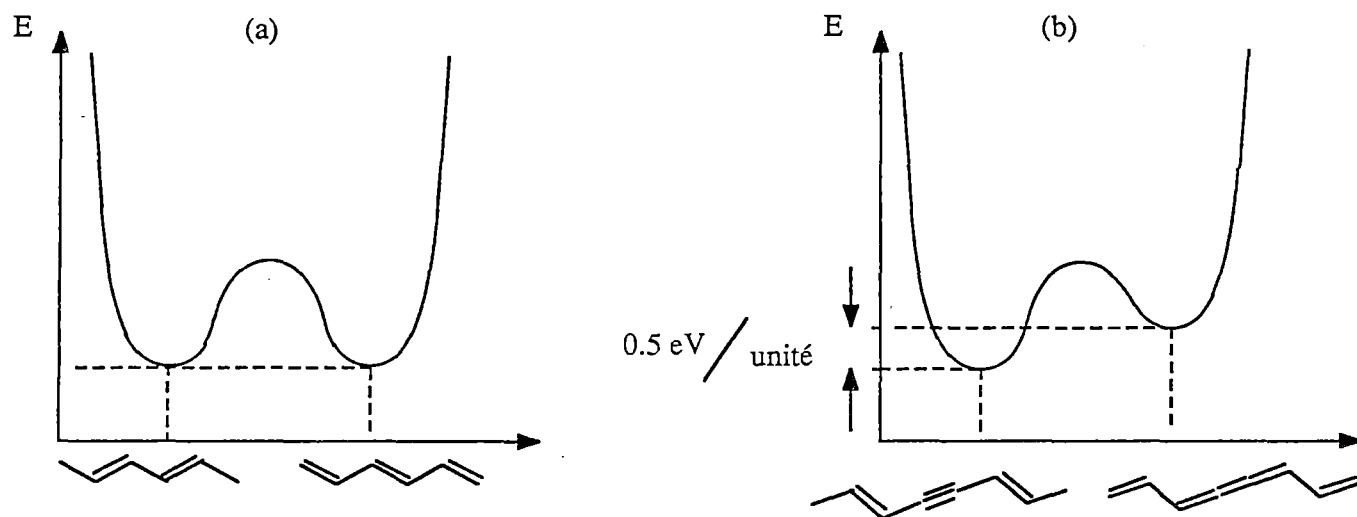


Figure 4.3: Courbe d'énergie totale d'une chaîne infinie de polyacétylène (a) et de polydiacétylène. Comparaison des différences de stabilité entre les deux formes de résonance.

Table 4.10: Polarisabilités longitudinales ($\alpha_{//}$) d'un oligomère de polydiacétylène calculées en méthode FF-STO-3G pour quatre géométries différentes. Les données sont exprimées en unités atomiques.

Structure	$\alpha_{//}$
PDA	183.7
PTS	205.5
TCDU	302.7
PBT	412.4

de résonance ont la même énergie, il existe donc une différence de stabilité entre les deux structures mésomères du polydiacétylène (voir figure 4.3).

Par ailleurs, la structure TCDU, si elle est géométriquement plus proche d'une structure cumulénique, reste, électroniquement parlant, de type acétylénique [IV.31]. Cependant, l'énergie de transition optique (ΔE) calculée pour ce composé étant inférieure à celle de la forme acétylénique, au contraire de ce qui est observé expérimentalement [IV.31], il est plus que probable que la structure déterminée pour le TCDU ne corresponde pas à la réalité.

D'un point de vue optique non linéaire, il est acquis depuis les premières mesures faites sur les polydiacétylènes que le PTS possède une susceptibilité cubique d'un ordre de grandeur supérieure à celle du TCDU [IV.32]. Par des calculs de polarisabilité, nous avons voulu tester si cette différence pouvait être mise à l'actif du changement de géométrie entre les deux formes. Pour ce faire, nous avons choisi un oligomère de polydiacétylène contenant 10 atomes de carbone (voir figure 4.2) et quatre géométries différentes: celles adoptées par le PTS et le TCDU ainsi que celles déterminées théoriquement (PDA et PBT). Remarquons que cet oligomère (et d'autres) a été synthétisé récemment [IV.33]. Les polarisabilités longitudinales des quatre composés sont rassemblées à la table 4.10 [IV.34].

La conclusion évidente est que la polarisabilité augmente fortement lorsque l'on passe de la forme acétylénique vers la forme butatriénique. Si cette observation est en parfait accord avec nos conclusions précédentes, à savoir que plus un système est homogène, plus sa polarisabilité est élevée, elle est par contre en totale opposition avec les mesures de $\chi^{(3)}$ effectuées sur le PTS et le TCDU. On peut imaginer deux explications à cette discordance. Soit nos calculs n'ont aucune valeur, même qualitative, soit la géométrie du TCDU ne correspond pas à la structure réelle des chaînes présentes dans ce matériau, auquel cas les valeurs de la table 4.10 confirment les résultats d'énergie de transition optique.

Finalement, tout récemment a été proposée une autre structure expérimentale pour le TCDU qui ne montre plus de caractère butatriénique ($r_1 = 1.40 \text{ \AA}$, $r_2 = 1.435 \text{ \AA}$ et $r_3 = 1.177 \text{ \AA}$) [IV.35], signe de la confiance toute relative qui doit être accordée aux mesures cristallographiques sur ce

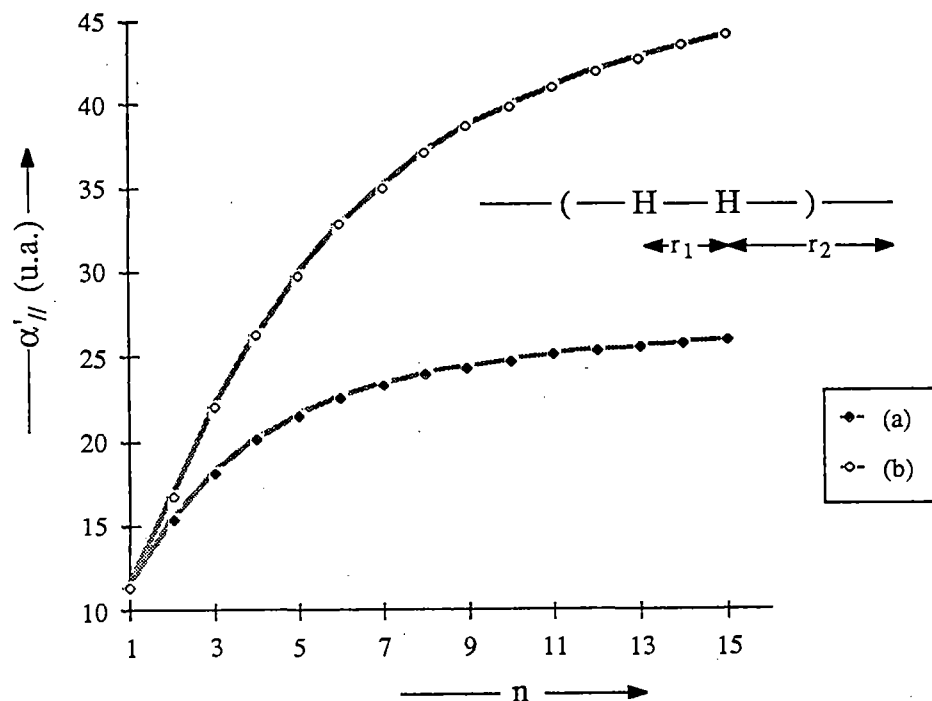


Figure 4.4: Evolution de la polarisabilité longitudinale par cellule ($\alpha'_{||}$) de chaînes de molécules d'hydrogène de taille croissante pour deux géométries différentes: a) $r_1 = 2$ u.a. et $r_2 = 3$ u.a. b) $r_1 = 2$ u.a. et $r_2 = 2.5$ u.a.

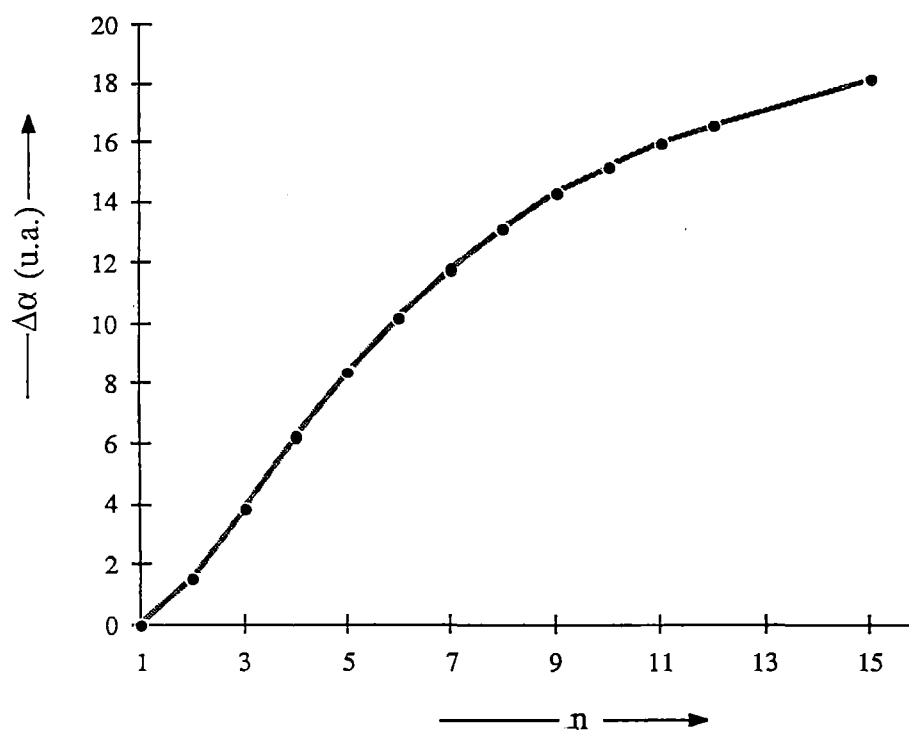


Figure 4.5: Evolution de l'accroissement de polarisabilité par cellule ($\Delta\alpha$) induit par une réduction de moitié du degré d'alternance Δr , en fonction du nombre de cellules (n).

composé. Les mêmes auteurs expliquent le déplacement de l'énergie de transition optique (ΔE) du TCDU vers le bleu (par rapport au PTS) en invoquant les contraintes imposées par les groupements latéraux (R_1 et R_2). Ils montrent par calcul que ces substituants n'induisent pas de changement fondamental sur la structure du squelette hydrocarboné (en tout cas pas de transition d'une forme vers une autre) mais provoquent une faible redistribution des charges le long de ce squelette qui induit à son tour un accroissement de ΔE .

Outre le fait que nos calculs doivent être considérés comme une technique à part entière, au même titre que les méthodes expérimentales, pour la compréhension de phénomènes complexes, cette étude sur les polydiacétylènes confirme l'influence dramatique qu'a la géométrie d'un système sur sa polarisabilité. Elle montre tout l'intérêt qu'il y aurait à pouvoir agir sur la géométrie des chaînes organiques pour en modifier les propriétés électroniques et notamment, les (hyper)polarisabilités.

B. Influence du degré d'alternance sur la polarisabilité de chaînes de taille croissante

Nous venons de rencontrer un exemple précis où le contrôle de la structure de la chaîne constitue un facteur à exploiter pour l'amélioration des propriétés optiques non linéaires d'un composé. Au paragraphe 3, nous avons vu comment la taille de la molécule influence la polarisabilité. Il est donc logique d'observer à présent quel effet provoque une variation de géométrie sur l'évolution de la réponse du système en fonction de sa taille.

Dans un premier temps, nous avons repris le cas des chaînes de molécules d'hydrogène. La figure 4.4 illustre le changement d'évolution de la polarisabilité longitudinale par cellule-unité lorsque la distance entre les différentes cellules est réduite de 3 à 2.5 u.a., soit une réduction du degré d'alternance (Δr) de 50 %.

On observe non seulement un accroissement considérable de $\alpha'_{//}$ lorsque la chaîne devient plus régulière, mais aussi une augmentation de la taille de la molécule pour laquelle apparaît la

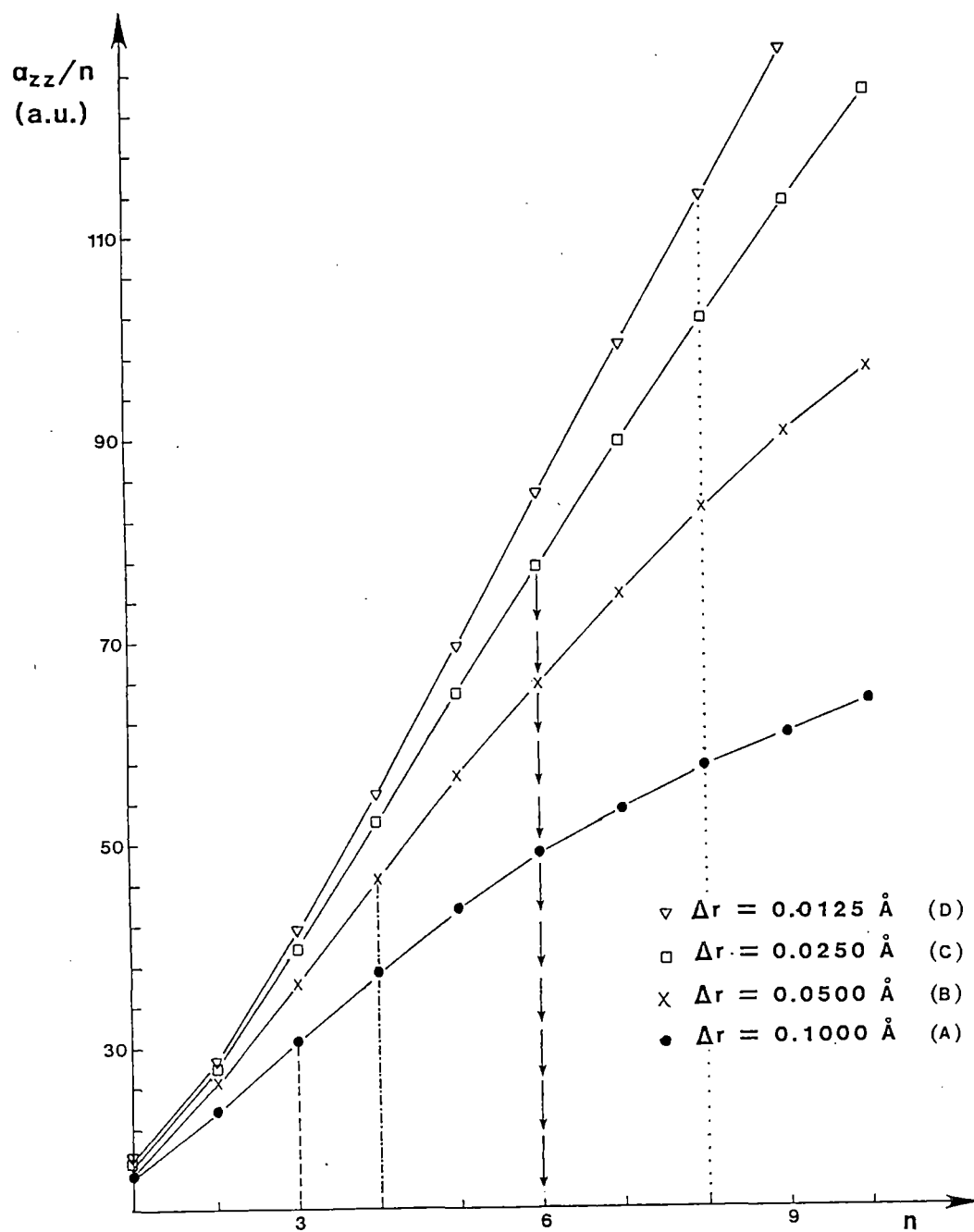
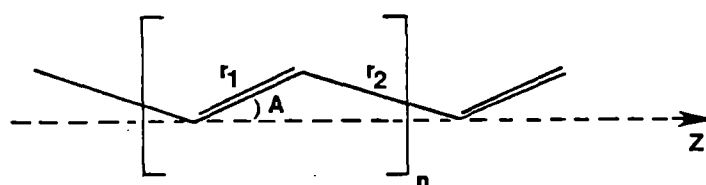


Figure 4.6: Evolution de la polarisabilité longitudinale par cellule-unité ($\alpha'_{||}$) des polyènes en fonction du nombre de cellules n dans quatre géométries différentes.

saturation de la polarisabilité. Autrement dit, l'accroissement de polarisabilité $\Delta\alpha$ dû à la réduction du degré d'alternance Δr n'est pas une constante en fonction de la taille du système (voir figure 4.5).

Afin d'apporter plus de réalisme à notre étude, nous avons réalisé le même type de calcul sur la famille des polyènes. La polarisabilité par cellule unité a été évaluée pour des oligomères contenant de une à dix cellules (-CH=CH-). Les différentes structures adoptées sont décrites à la table 4.11. La première correspond à la géométrie optimisée sur la chaîne infinie par Karpfen [IV.36]. Le degré d'alternance y est de 0.1   , très proche de la valeur expérimentale (0.08 à) [IV.14]. La géométrie initiale a ensuite été modifiée trois fois, de façon à réduire successivement Δr d'un facteur 2 tout en conservant la longueur totale des chaînes, afin de pouvoir aisément distinguer les effets de taille et de géométrie.

Table 4.11: Géométries utilisées lors du calcul de la polarisabilité longitudinale des polyènes de taille croissante ($\Delta r = r_1 - r_2$). Les distances sont exprimées en   , les angles en degrés.



Géométrie	r_1	r_2	A	Δr
A	1.346	1.446	28.4	0.1
B	1.371	1.421	27.9	0.05
C	1.3885	1.4085	27.6	0.025
D	1.38975	1.40225	27.5	0.0125

Les courbes d'évolution de la polarisabilité longitudinale par cellule-unité ($\alpha'_{//}$) en fonction de la taille sont reprises à la figure 4.6. Contrairement aux chaînes de molécules d'hydrogène, les courbes montrent au départ une inflexion qui correspond au comportement parabolique prédit par la

théorie de l'électron libre (voir paragraphe 2 de ce chapitre). Au-delà d'un certain nombre de cellules, ce caractère s'estompe pour finalement faire place à un régime de saturation. On constate également que l'allure de la courbe dépend sensiblement du degré d'alternance.

La table 4.12 permet de mesurer l'ampleur de ces différentes observations. Sont compilées dans cette table, pour chaque géométrie:

- $\alpha'_{//}$: la polarisabilité longitudinale divisée par le nombre total de cellules.
- $\Delta\alpha_n$: la différence entre les polarisabilités des polyènes à n et $(n - 1)$ cellules.

Table 4.12: Polarisation longitudinale par cellule ($\alpha'_{//}$) des polyènes en fonction de la longueur de la chaîne et de la géométrie; $\Delta\alpha_n = \alpha'_{//}(n) - \alpha'_{//}(n-1)$. Toutes les valeurs sont exprimées en unités atomiques.

	A		B		C		D	
n	$\alpha'_{//}$	$\Delta\alpha_n$	$\alpha'_{//}$	$\Delta\alpha_n$	$\alpha'_{//}$	$\Delta\alpha_n$	$\alpha'_{//}$	$\Delta\alpha_n$
1	17.34	-	17.91	-	18.20	-	18.34	-
2	23.52	6.2	26.34	8.4	27.91	9.7	28.73	10.4
3	30.70	7.2	36.33	10.0	39.57	11.7	41.34	12.6
4	37.34	6.6	46.50	10.2	52.03	12.5	55.09	13.8
5	43.45	6.1	56.46	10.0	64.75	12.7	69.40	14.3
6	49.08	5.6	65.95	9.5	77.50	12.8	84.29	14.9
7	53.31	4.2	74.82	8.9	89.72	12.2	98.99	14.7
8	57.34	4.0	83.02	8.2	101.86	12.1	113.90	14.9
9	60.73	3.4	90.39	7.4	113.57	11.7	128.36	14.5
10	64.04	3.3	96.87	6.5	124.25	10.7	142.39	14.0

Comme le laissait entrevoir la figure 4.6, $\Delta\alpha_n$ augmente avec n , puis, au-delà d'une certaine valeur de n (appelée $n_{\max}$), décroît: c'est la traduction numérique du point d'inflexion observé sur le graphique. De plus, on constate que $n_{\max}$ augmente lorsque le degré d'alternance diminue (voir table 4.13).

Table 4.13: Valeurs de $n_{\max}$ en fonction du degré d'alternance Δr (en Å) pour les polyènes.

Δr	$n_{\max}$
0.1	3
0.05	4
0.025	6
0.0125	8

Finalement, on retrouve un certain accord entre nos résultats et les prévisions des méthodes de l'électron libre et de Hückel. On peut supposer en effet que, dans le cas d'une chaîne parfaitement régulière, possédant un degré d'alternance nul, $n_{\max}$ tend vers l'infini et que la polarisabilité par cellule-unité évolue comme une parabole, sans saturation, en fonction de la longueur de la chaîne. A partir de ces observations, $n_{\max}$ peut être considéré comme une mesure approximative de la délocalisation électronique le long du squelette carboné, ou encore comme le libre parcours moyen des électrons dans la chaîne.

Il est intéressant de faire remarquer que des chercheurs de ICI, ayant pris connaissance de nos travaux sur la polarisabilité des polyènes, ont calculé la première hyperpolarisabilité β de polyènes substitués par un groupement attracteur d'électrons ($-\text{NO}_2$) d'une part, et par un groupement donneur d'électrons d'autre part ($\text{Me}_2\text{N}-$) (afin de rompre la centrosymétrie). La courbe qu'ils obtiennent pour l'hyperpolarisabilité par unité de volume est tout à fait semblable à notre figure 4.6 [IV.37]. C'est une manifestation supplémentaire du bien-fondé de notre étude des potentialités en optique non linéaire par le calcul de polarisabilité.

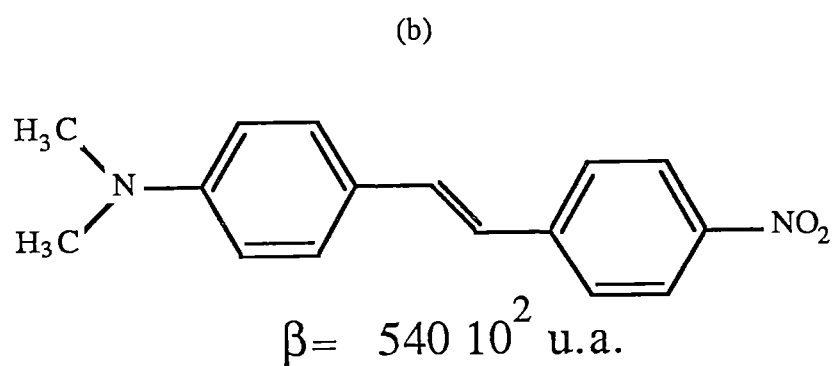
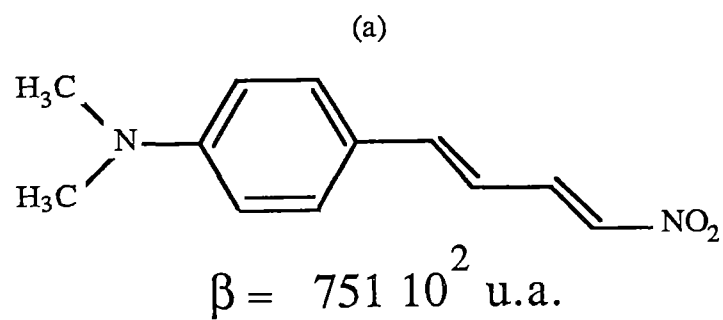


Figure 4.7: Première hyperpolarisabilité β du (diméthyle-aminophényle)-nitrobutadiène (a) et du diméthyle-amino-nitrostilbène (b) mesurée par génération de deuxième harmonique sous champ [IV.38].

Nous avons utilisé ici les polyènes comme système modèle pour mettre en évidence un phénomène particulier. Il faut savoir que l'intérêt des polyènes ne s'arrête pas là, bien au contraire. L'évolution de la polarisabilité telle qu'elle est représentée à la figure 4.6 montre que ces systèmes sont intrinsèquement plus polarisables que les polyparaphénylènes ($-\text{[}\phi\text{]}_n-$) par exemple. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer l'hyperpolarisabilité β mesurée par génération d'harmonique sous champ d'un phénylbutadiène (figure 4.7a) et celle d'un stilbène (figure 4.7b) [IV.38]. On constate que la substitution d'une double liaison par un groupement phényle conduit à une réduction sensible de la non-linéarité du deuxième ordre. Les polyènes (substitués ou non) sont donc à considérer comme des candidats sérieux pour les applications en optique non linéaire.

En conclusion, rappelons que, plus que par les différentes valeurs numériques, nous sommes intéressés par les tendances qui se dégagent des résultats de nos calculs. La méthode et la base ont d'ailleurs été choisies dans ce contexte. Dès lors, les principaux enseignements que nous tirons de notre étude est la haute sensibilité de la polarisabilité vis-à-vis des changements structuraux induits sur la chaîne. Cette observation suggère la possibilité d'augmenter non seulement α , mais surtout les hyperpolarisabilités β et γ en jouant sur des modifications de géométrie provoquées soit chimiquement (par substitution, dopage, synthèse de structures modifiées), soit physiquement (en imposant des forces extérieures par l'agencement cristallin).

La dernière partie de cet ouvrage traite de nos tentatives dans cette direction. Nous n'avons abordé que le problème des modifications de géométries induites par voie chimique. D'autres travaux sur l'influence des interactions intermoléculaires (par ponts hydrogène notamment) sont également menés au Laboratoire [IV.39].

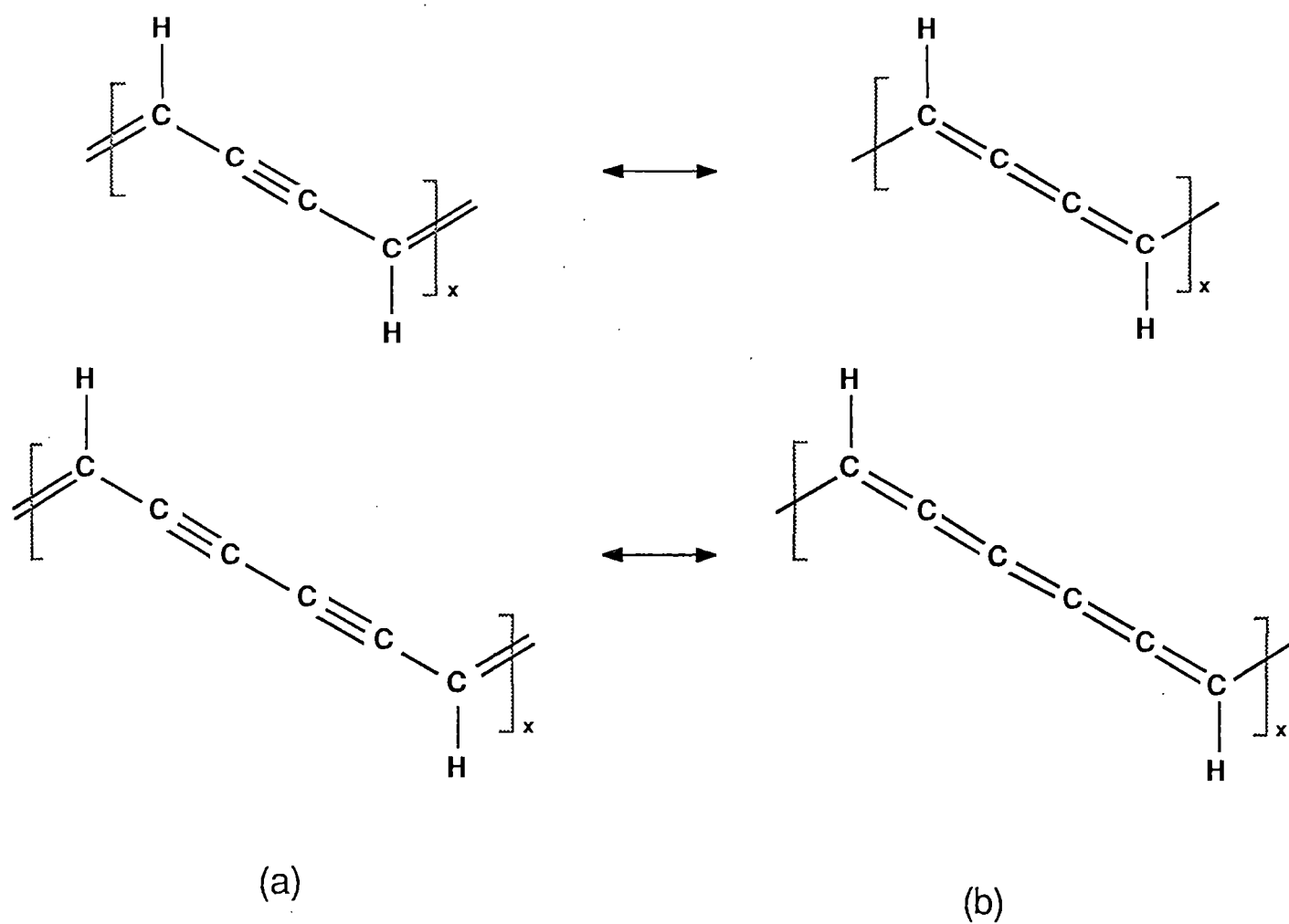


Figure 4.8: Structures de résonance de chaînes cumuléniques à nombre pair d'atomes de carbone ($k = 4$ et $k = 6$).

5. TENTATIVES DE CONTROLE DE LA GEOMETRIE DES CHAINES CONJUGUEES

A. Les polycumulènes

Une des conclusions de l'étude du paragraphe précédent sur les polydiacétylènes est que la structure butatriénique est plus polarisable que la forme acétylénique. Il y a donc tout intérêt à rechercher des moyens d'induire dans ces chaînes une structure de type cumulénique plutôt qu'une structure alternante.

D'une certaine manière, un polydiacétylène de forme butatriénique n'est rien d'autre qu'un système polycumulénique $R_1R_2-(C_k)_x-R_3R_4$, pour lequel k est égal à 4. Il s'avère que les polycumulènes peuvent être divisés en deux classes distinctes suivant la parité de k . Pour une valeur de k paire, c'est-à-dire pour un nombre pair d'atomes de carbone dans une cellule, il existe deux structures de résonance **a** et **b**, comme indiquées dans la figure 4.8. Nous avons vu que, si **a** est plus stable énergétiquement parlant, **b** est plus polarisable.

D'autre part, il est impossible d'écrire des formes de résonance telles que **a** et **b** pour les chaînes cumuléniques à nombre impair de carbones. Elles ne présentent donc pas l'indésirable alternance de liaisons, du moins pour des petites valeurs de k . En effet, nous avons déjà mentionné le fait que pour de très longues chaînes cumuléniques (k tendant vers l'infini), la structure alternante polyynique est plus stable [IV.24]. On peut dès lors s'attendre à ce qu'il en soit de même pour des oligomères à valeur de k élevée, quelle que soit sa parité.

Etant donné ces observations, il nous a semblé qu'une étude plus systématique des premiers oligomères de polycumulènes était intéressante à réaliser. De plus, elle ne constitue pas un jeu purement académique. Sans revenir sur les polydiacétylènes, signalons que la géométrie expérimentale des cumulènes comprenant jusqu'à six atomes de carbone a été rapportée récemment [IV.40]. Le dimère de l'allène, appelé diallène, $H-(C=C=C)_2-H$, a été synthétisé à partir d'allenyl-

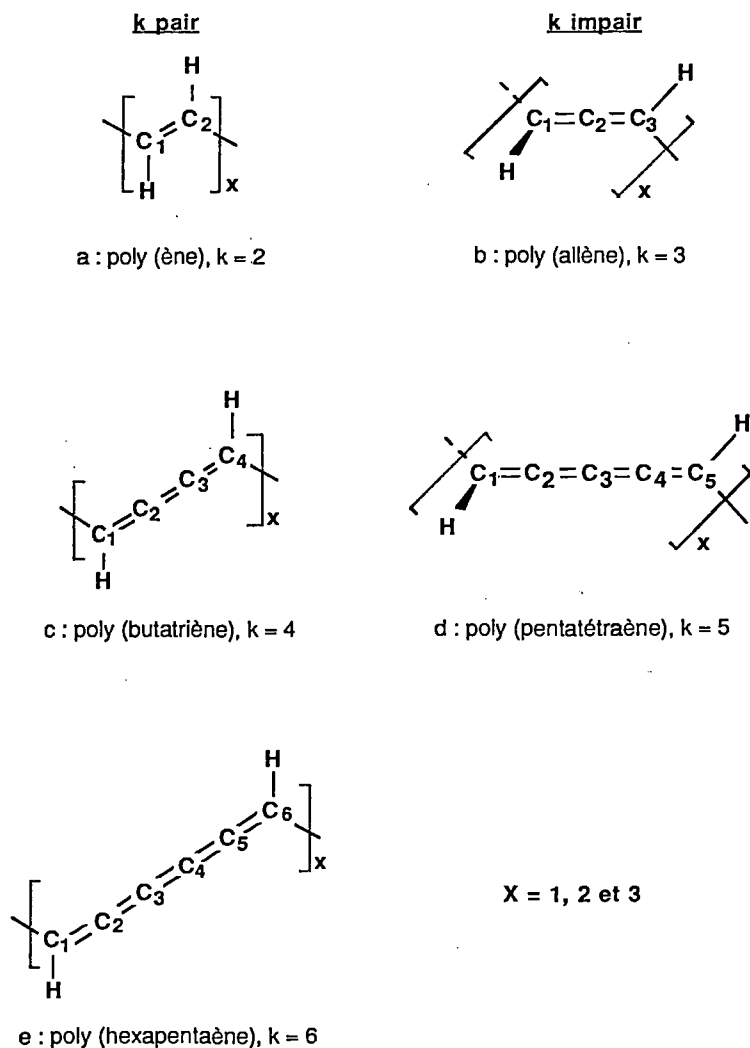


Figure 4.9: Structure moléculaire des cinq séries de polycumulènes choisis pour notre étude.

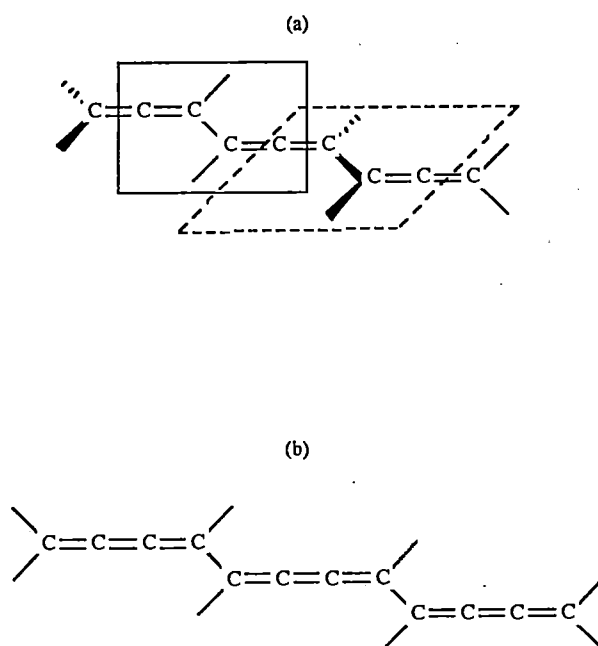


Figure 4.10: Représentation stéréochimique (a) du triallène (k impair) et (b) du tributatriène (k pair), illustrant les différentes organisations des chaînes suivant la valeur de k.

zinc et de dérivés propargyles [IV.41]. Des chaînes linéaires de carbone, connues sous le nom générique de polycarbynes, ont été observées dans le graphite traité à des températures élevées (>2600 K) [IV.42].

Les différents systèmes choisis pour notre investigation sont schématisés à la figure 4.9. Ce sont les structures oligomériques construites à partir de cinq unités de base possédant un nombre k d'atomes de carbone croissant: (a) $-\text{CH}=\text{CH}-$, (b) $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$, (c) $-\text{CH}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}-$, (d) $-\text{CH}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}-$, et (e) $-\text{CH}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}-$: par convention, ils sont appelés respectivement poly(ène), poly(allène), poly(butatriène), poly(pentatétraène) et poly(hexapentaène). Ce choix nous permet de suivre la dépendance de la relaxation de géométrie dans la cellule centrale par rapport au nombre d'unités connectées, mais aussi d'observer l'importance de la réorganisation électronique au niveau des liaisons C-C reliant les différentes unités entre elles.

Signalons que l'organisation spatiale de la chaîne oligomérique dépend fortement du nombre k d'atomes de carbone des cellules-unités, comme illustré à la figure 4.10. Quand les unités contiennent un nombre pair d'atomes de carbone (2, 4 et 6), la chaîne peut en principe croître dans un même plan. Au contraire, quand ce nombre est impair (3 et 5), pour des raisons de stéréochimie, seulement deux cellules consécutives sont situées dans le même plan. Dans ce cas, l'unité suivante est localisée dans un plan orthogonal au précédent (cfr. figure 4.10). Dans nos calculs, nous avons considéré les molécules dans une conformation complètement étirée, sans rotation irrégulière autour des liaisons simple C-C.

Un des buts de notre étude est de mettre en évidence la nature et l'extension des relaxations géométriques qui accompagnent l'accroissement de la longueur de la cellule-unité d'une part, de la taille de la chaîne d'autre part. Par conséquent, la première étape de notre calcul a consisté en la prédiction par optimisation de géométrie d'une structure plausible pour l'ensemble des systèmes envisagés. Ensuite, nous avons quantifié l'étendue des réajustements par le calcul des populations de recouvrement et finalement, nous avons observé quelle est l'incidence de ces changements sur la polarisabilité.

a) Géométries et populations de recouvrement π

Les géométries (distances de liaison et angles de valence) des composés présentés à la figure 4.9 ont été complètement optimisées. Toutefois, pour des raisons de clarté, seuls les paramètres structuraux de réel intérêt pour notre étude, c'est-à-dire les distances des liaisons C=C et C-C, figurent à la table 4.14. Dans le cas des dimères, les cellules étant reliées par une symétrie d'inversion, nous n'avons repris que les paramètres correspondant à l'une d'entre elles. Les données structurales concernant les trimères ont été volontairement réduites aux valeurs des cellules centrales. Les résultats expérimentaux disponibles [IV.40] sont également portés dans la table.

Quelques systèmes considérés ici ont également été étudiés théoriquement par d'autres auteurs (notamment les polyènes) [IV.43,IV.44], mais le plus souvent avec des bases de fonctions différentes de la nôtre. La comparaison avec nos valeurs montre les caractéristiques décrites dans l'introduction de ce chapitre et n'apporte aucun élément neuf. Par ailleurs, la confrontation de nos résultats théoriques avec les données expérimentales (voir table 4.10) prouve également la bonne tenue de la base STO-3G: comme prévu, les longueurs de liaison calculées sont environ 0.02 Å plus courtes que les mêmes longueurs mesurées, mais les tendances sont toujours respectées. On peut donc s'attendre à ce que les changements structuraux survenant dans les plus longues unités ou dans les dimères et trimères soient prédits avec le même niveau de qualité.

Les molécules à nombre pair d'atomes de carbone sont le siège, au sein de chaque cellule, de relaxations structurales plus importantes que les molécules à k impair. Par exemple, dans le cas de la série butatriène, dibutatriène et tributatriène ($k = 4$), il est évident que la tendance des plus longues chaînes est d'adopter une structure de type polyène ($-C\equiv C-$) $_k$, comme prédit par les calculs de Karpfen sur le polymère infini [IV.24]. Cette agrégation en séquences alternantes de doubles et triples liaisons est beaucoup moins prononcée pour $k = 3$ et 5. Les différences dans les relaxations géométriques peuvent être quantifiées par le degré d'alternance, Δr , que nous définissons ici comme la plus grande différence entre deux liaisons adjacentes à l'intérieur d'une unité monomérique. Dans le cas des trimères, nous avons appliqué la définition aux liaisons de la cellule centrale. Les valeurs ainsi calculées sont présentées à la table 4.15. Dans les trimères de butatriène et d'hexapentaène ($k = 4$ et 6), Δr est 0.02 Å plus grand que dans le tripentatétraène ($k = 5$).

Table 4.14: Distances de liaison carbone-carbone (en Å) optimisées et expérimentales (entre parenthèses) [IV.40] pour les cinq séries de polycumulènes présentées à la figure 4.9. Pour les trimères ($x = 3$), les données sont celles correspondant à la cellule centrale.

H-[-C ₁ H=C ₂ H-] _x -H			H-[-C ₁ H=C ₂ =C ₃ H-] _x -H						
x	R _{C1=C2}	R _{C-C}	R _{C1=C2}	R _{C2=C3}	R _{C-C}				
1	1.3060 (1.339)		1.2879 (1.305)	1.2879 (1.305)					
2	1.3134	1.4892	1.2869	1.2951	1.4956				
3	1.3220	1.4849	1.2939	1.2939	1.4967				
H-[-C ₁ H=C ₂ =C ₃ =C ₄ H-] _x -H					H-[-C ₁ H=C ₂ =C ₃ =C ₄ =C ₅ H-] _x -H				
x	R _{C1=C2}	R _{C2=C3}	R _{C3=C4}	R _{C-C}	R _{C1=C2}	R _{C2=C3}	R _{C3=C4}	R _{C4=C5}	R _{C-C}
1	1.2958 (1.328)	1.2564 (1.256)	1.2958 (1.328)		1.2946 (1.315)	1.2634 (1.276)	1.2634 (1.276)	1.2946 (1.315)	
2	1.2984	1.2525	1.3072	1.4833	1.2939	1.2660	1.2594	1.3056	1.4844
3	1.3113	1.2473	1.3113	1.4794	1.3049	1.2619	1.2619	1.3049	1.4848
H-[-C ₁ H=C ₂ =C ₃ =C ₄ =C ₅ =C ₆ H-] _x -H									
x	R _{C1=C2}	R _{C2=C3}	R _{C3=C4}	R _{C4=C5}	R _{C5=C6}	R _{C-C}			
1	1.2972 (1.329)	1.2591 (1.259)	1.2729 (1.299)	1.2591 (1.259)	1.2972 (1.329)				
2	1.2987	1.2570	1.2772	1.2528	1.3115	1.4767			
3	1.3146	1.2493	1.2832	1.2493	1.3146	1.4736			

Table 4.15: Degré d'alternance Δr (en Å) (défini comme la plus grande différence entre deux liaisons adjacentes au sein d'une unité monomérique) dans les séries de cumulènes représentés à la figure 4.9.

		k				
		3	5		4	6
x	1	0.000	0.032		0.040	0.038
	2	0.008	0.046		0.055	0.059
	3	0.000	0.042		0.064	0.066

D'autre part, les changements structuraux survenant au niveau des liaisons simples connectant les unités monomériques entre elles ne sont pas négligeables non plus. La table 4.14 montre que, pour le même degré d'oligomérisation, toutes ces liaisons C-C diminuent lorsque k augmente, mais à des vitesses différentes. De façon générale, les liaisons C-C sont plus courtes lorsque k est pair. Entre autres, cela conduit à une différence de plus de 0.01 Å entre les liaisons simples dans le tripentatétraène ($k = 5$, $x = 3$) et celles du trimère de l'hexapentaène ($k = 6$, $x = 3$). Ce comportement géométrique différent résulte en une meilleure conjugaison entre les unités dans le cas des oligomères basés sur des structures cumuléniques ayant un nombre pair d'atomes de carbone.

Vu que l'accroissement de polarisabilité dépend fortement de la qualité de la conjugaison le long du squelette hydrocarboné, la valeur de α dans ces composés va être le résultat de la balance entre deux effets compétitifs: d'un côté, la conjugaison réelle dans chaque unité monomérique et d'un autre côté, la possibilité pour les électrons π de passer d'une cellule à l'autre à travers les liaisons simples.

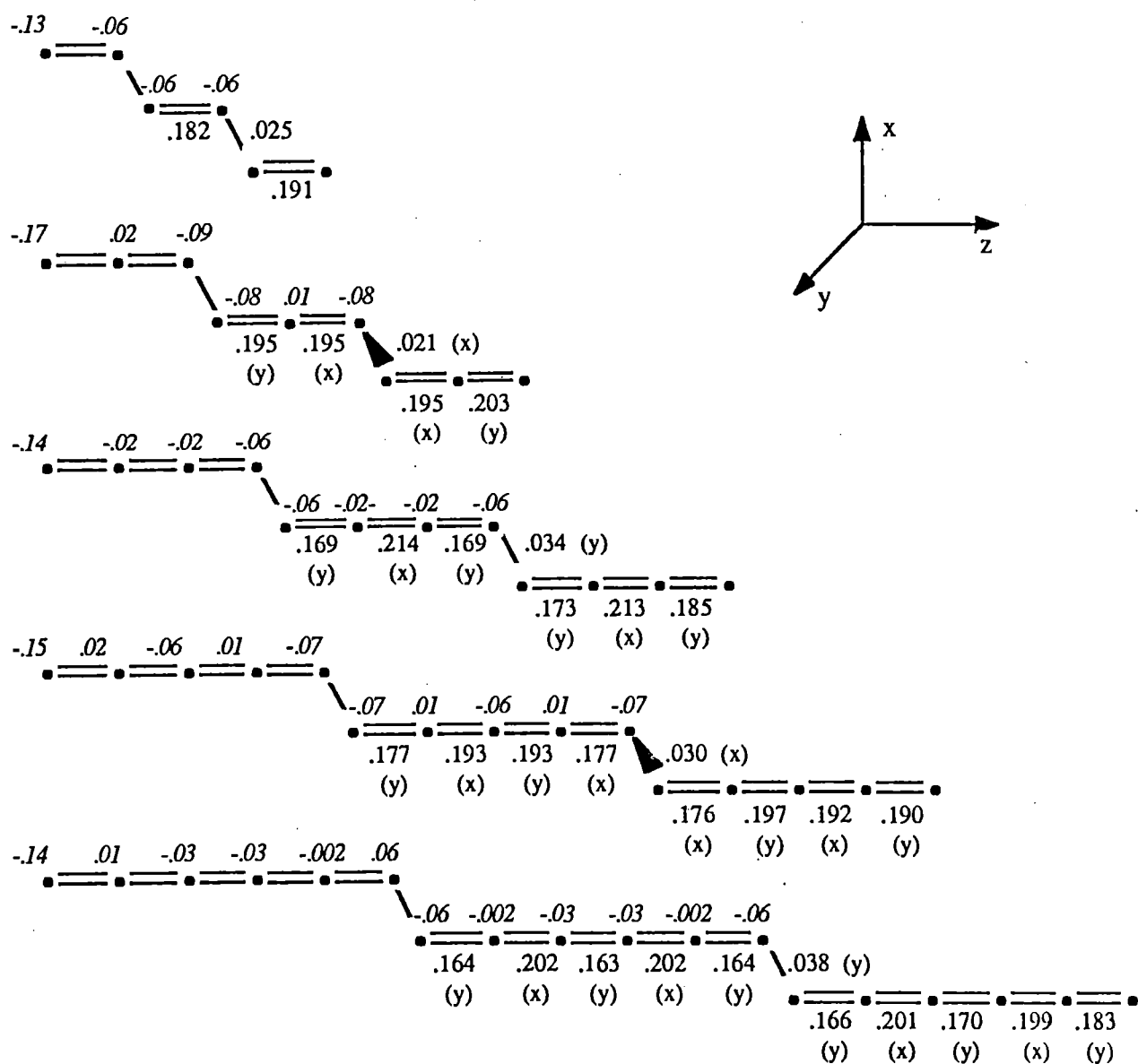


Figure 4.11: Populations de recouvrement π et charges atomiques nettes (en italique) pour les cinq trimères de polycumulènes; (x) et (y) indiquent l'orientation du système π pour chaque liaison C-C.

L'ampleur des réorganisations électroniques accompagnant la dimérisation et la trimérisation peut également être mesurée à partir des indices de charge de Mulliken. Ici, nous considérons les valeurs de charges atomiques nettes et des populations de recouvrement π pour les trimères (voir figure 4.11). Comme attendu, l'évolution des populations de recouvrement π suit celle des distances de liaisons C-C le long du squelette carboné.

La distribution de la densité électronique π mesurée par les populations de recouvrement correspondantes montre une plus grande homogénéité à l'intérieur des unités possédant un nombre impair de carbones ($k = 3$ et 5). D'autre part, la population π est plus importante sur les liaisons simples reliant les cellules à nombre pair d'atomes de carbone ($k = 2, 4$ et 6). Notons également une légère différence dans l'évolution des charges atomiques nettes. Dans le cadre de l'analyse de Mulliken, les systèmes à k pair voient tous leurs carbones chargés négativement tandis qu'une alternance de signe est observée pour les structures cumuléniques à valeur de k impaire.

La conclusion principale de ces résultats est que les relaxations géométriques survenant dans les polycumulènes conduisent à deux effets opposés sur la conjugaison. Premièrement, l'évolution plus rapide des doubles liaisons intracellulaires vers des séquences de simples et triples liaisons induit une conjugaison moins importante dans les unités à k pair. Deuxièmement, les changements de longueur des simples liaisons reliant les unités augmente de façon plus efficiente la conjugaison entre ces mêmes unités. Le résultat de ces deux effets sur la polarisation est difficile à prévoir par de simples arguments. Le calcul direct sur ces systèmes dans leur géométrie d'équilibre est en fait le seul moyen de prédiction de leur polarisabilité.

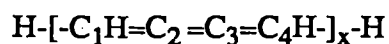
b) Polarisabilités

La polarisabilité moyenne α de tous les systèmes, calculée en méthode du champ fini, est donnée à la table 4.16. La logique aurait voulu que soit présentée la composante longitudinale plutôt que la valeur moyenne. Cependant, en raison de la disposition spatiale différente adoptée par les deux types de polycumulènes (voir figure 4.10), il nous semble plus approprié de comparer une propriété indépendante de l'orientation choisie (comme la valeur moyenne α). Dans le but de considérer le problème sous différentes perspectives et d'établir des relations générales entre α et la structure des composés, les rapports de α avec quatre paramètres naturels des systèmes moléculaires ont été ajoutés à cette table. Ces paramètres sont le nombre d'électrons n_e , d'électrons π , n_π , d'atomes de carbone (n_C) et la longueur vectorielle du squelette carboné L_C définie comme la plus grande distance C-C dans la molécule.

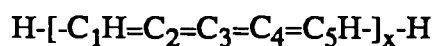
Les différents comportements observés au niveau de l'évolution de la géométrie pendant l'oligomérisation sont également apparents dans les valeurs de polarisabilité. La polarisabilité moyenne des oligomères basés sur des monomères contenant un nombre pair de carbones ($k = 2, 4$ et 6) augmente plus rapidement que celle des structures à k impair. Par exemple, l'accroissement relatif de α dans la séquence monomère, dimère et trimère est plus grand pour $k = 4$ (1.00, 3.02 et 6.12) que pour $k = 5$ (1.00, 3.09 et 5.95). L'effet est encore plus frappant si l'on compare les séries suivantes (i.e. pour $k = 5$ et 6). Ceci reflète non seulement la non-additivité de la polarisabilité dans les premiers termes de la séquence oligomérique, mais aussi la meilleure conjugaison inhérente aux oligomères construits à partir d'unités cumuléniques à nombre pair d'atomes de carbone.

Table 4.16: Polarisabilité moyenne (α), et ses rapports avec le nombre d'électrons (n_e), d'électrons π (n_π), d'atomes de carbone (n_C), et avec la longueur vectorielle du squelette carboné (L_C), pour les cinq séries de polycumulènes (α en u.a., L_C en Å). Les chiffres en italique correspondent aux valeurs de α et de ces rapports divisées par la première donnée de chaque colonne.

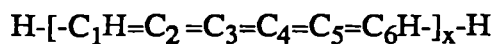
H-[-C ₁ H=C ₂ H-] _x -H									
x	α	n_e	α/n_e	n_π	α/n_π	n_C	α/n_C	L_C	α/L_C
1	10.74 <i>1</i>	16 <i>1</i>	0.67 <i>1</i>	2 <i>1</i>	5.37 <i>1</i>	2 <i>1</i>	5.37 <i>1</i>	1.31 <i>1</i>	8.20 <i>1</i>
2	25.15 <i>2.34</i>	30 <i>1.88</i>	0.84 <i>1.25</i>	4 <i>2</i>	6.29 <i>1.17</i>	4 <i>2</i>	6.29 <i>1.17</i>	3.67 <i>2.80</i>	6.85 <i>0.84</i>
3	43.93 <i>4.09</i>	44 <i>2.75</i>	1.00 <i>1.49</i>	6 <i>3</i>	7.32 <i>1.36</i>	6 <i>3</i>	7.32 <i>1.36</i>	6.13 <i>4.68</i>	7.17 <i>7.17</i>
H-[-C ₁ H=C ₂ =C ₃ H-] _x -H									
x	α	n_e	α/n_e	n_π	α/n_π	n_C	α/n_C	L_C	α/L_C
1	18.17 <i>1</i>	22 <i>1</i>	0.83 <i>1</i>	4 <i>1</i>	4.54 <i>1</i>	3 <i>1</i>	6.06 <i>1</i>	2.58 <i>1</i>	7.04 <i>1</i>
2	46.08 <i>2.54</i>	42 <i>1.91</i>	1.10 <i>1.32</i>	8 <i>2</i>	5.76 <i>1.27</i>	6 <i>2</i>	7.68 <i>1.27</i>	6.12 <i>2.37</i>	7.53 <i>1.07</i>
3	79.88 <i>4.40</i>	62 <i>2.82</i>	1.29 <i>1.55</i>	12 <i>3</i>	6.66 <i>1.47</i>	9 <i>3</i>	8.88 <i>1.47</i>	9.58 <i>3.71</i>	8.34 <i>1.18</i>



x	α	n_e	α/n_e	n_π	α/n_π	n_C	α/n_C	L_C	α/L_C
1	30.19 1	28 1	1.08 1	6 1	5.03 1	4 1	7.55 1	3.85 1	7.84 1
2	91.11 3.02	54 1.93	1.69 1.56	12 2	7.59 1.51	8 2	11.39 1.51	8.62 2.24	10.57 1.35
3	184.85 6.12	80 2.86	2.31 2.14	18 3	10.27 2.04	12 3	15.40 2.04	13.45 3.49	13.74 1.75



x	α	n_e	α/n_e	n_π	α/n_π	n_C	α/n_C	L_C	α/L_C
1	44.83 1	34 1	1.32 1	8 1	5.60 1	5 1	8.97 1	5.12 1	8.75 1
2	138.61 3.09	66 1.94	2.10 1.56	16 2	8.66 1.55	10 2	13.86 1.55	11.14 2.18	12.44 1.42
3	266.61 5.95	98 2.88	2.72 2.13	24 3	11.11 1.98	15 3	17.77 1.98	17.12 3.34	15.57 1.78



x	α	n_e	α/n_e	n_π	α/n_π	n_C	α/n_C	L_C	α/L_C
1 1	65.57 1	40 1	1.64 1	10 1	6.56 1	6 1	10.93 1	6.39 1	10.26
2	229.47 3.50	78 1.95	2.94 1.79	20 2	11.47 1.75	12 2	19.12 1.75	13.67 2.14	16.79 1.64
3	508.57 7.76	116 2.90	43.8 2.67	30 3	16.95 2.58	18 3	28.25 2.58	20.98 3.28	24.24 2.36

A présent, analysons certains points en détail. Il est intéressant de comparer l'accroissement de polarisabilité du monomère au dimère ($x = 1 \rightarrow x = 2$) avec celui calculé entre le dimère et le trimère ($x = 2 \rightarrow x = 3$). Le cas des structures polyéniques mis à part, cette augmentation de polarisabilité de même que les différents rapports contenus dans la table 4.16 sont systématiquement supérieurs pour les composés à k pair. On comprend mieux ce phénomène en considérant à nouveau la géométrie de ces systèmes. Pour les cumulènes à k pair, la conjugaison entre les unités monomériques, c'est-à-dire à travers les liaisons simples, agit dans un même plan pour tout l'oligomère, tandis que lorsque k est impair, il y a succession de rotations et de déplacements des plans de conjugaison (voir figures 4.10 et 4.11). Une telle différence dans l'accroissement de polarisabilité lors de l'extension de la chaîne indique à nouveau la grande sensibilité de α vis-à-vis des détails de géométrie qui, à leur tour, déterminent la façon dont la conjugaison est relayée d'un segment à un autre.

Il est utile d'analyser les tendances des rapports de α par les paramètres introduits précédemment. Considérons l'hexatriène ($k = 2, x = 3$), le diallène ($k = 3, x = 2$) et l'hexapentaène ($k = 6, x = 1$). Ces composés contiennent le même nombre d'atomes de carbone ($n_C = 6$). Le premier système est un trimère et est typique de la structure polyénique, le deuxième est un dimère qui contient une liaison C-C entre deux cumulènes à k impair, et le dernier système est une structure complètement cumulénique à k pair. Les valeurs de nombre total d'électrons n_e , de nombre d'électrons π , n_π , et la longueur du squelette carboné, L_C , sont respectivement pour l'hexatriène, le diallène et l'hexapentaène: $n_e = 44, 42, 40$, $n_\pi = 6, 8, 10$ et $L_C = 6.13, 6.12$ et 6.39 Å. Excepté pour le nombre d'électrons π , ces différents paramètres sont tout à fait comparables. La plus grande valeur de polarisabilité est prédite pour l'hexapentaène (65.57 u.a.), suivi par le diallène (46.08 u.a.) et l'hexatriène (43.93 u.a.). Le même ordre est maintenu si ces valeurs sont divisées par le nombre total d'électrons (1.64, 1.10 et 1.00) ou par la longueur totale (10.26, 7.53 et 7.17). Par contre, la séquence est modifiée si la polarisabilité est normalisée par rapport au nombre d'électrons π ; dans ce cas, l'hexatriène (7.32) précède l'hexapentaène (6.56) et le diallène (5.76). Cependant, ces derniers chiffres peuvent induire quelque peu en erreur par le fait que le nombre total d'électrons étant différent dans les trois composés, les contributions à la polarisabilité provenant des électrons sigma et de cœur n'y sont pas identiques.

A ce stade, il est instructif de relier formellement ces résultats obtenus en méthode du champ fini à l'expression de la polarisabilité en théorie des perturbations (voir équation 3.159). Pour un modèle à deux niveaux (où seul l'état excité de plus basse énergie d'élément de matrice dipole de transition non nul est considéré dans la sommation), cette expression devient:

$$(4.10) \quad \alpha = -2 \frac{|\langle 0 | \mu | 1 \rangle|^2}{E_0 - E_1}$$

Ce modèle, qui est valable si l'état excité 1 est situé à une énergie notablement inférieure à celle des autres états excités, a été fréquemment utilisé pour l'analyse des origines de l'hyperpolarisabilité β dans les composés organiques à transfert de charge [IV.5]. A partir de l'équation (4.10), on constate qu'une plus grande polarisabilité peut résulter soit d'un plus grand numérateur (i.e. d'un plus grand moment dipolaire de transition, soit d'un plus petit dénominateur (ou d'une plus petite énergie de première transition optique ΔE).

Lors des calculs en méthode du champ fini, les éléments de matrice de dipole de transition ne sont pas disponibles. Toutefois, une approximation de l'énergie de transition ΔE peut être obtenue en prenant la différence entre l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (ϵ_{LUMO}) et l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (ϵ_{HOMO}) (voir équation (2.85)). Nous avons déjà émis toutes les réserves concernant la signification physique réelle de cette approximation en méthode de Hartree-Fock *ab initio* (voir chapitre II). Dans le cadre d'études qualitatives, on peut toutefois supposer que les tendances concernant ΔE sont prises en compte par cette approximation.

La table 4.17 reprend les valeurs de ϵ_{HOMO} , de ϵ_{LUMO} et de ΔE pour l'ensemble des composés traités dans cette étude. Les changements prédits pour ΔE en fonction du degré d'oligomérisation sont cohérents avec les relaxations géométriques. Par exemple, il ressort de la table que le saut de ΔE accompagnant l'oligomérisation est comparativement plus important pour $k = 2$ que pour $k = 4$, ce dernier étant lui-même plus marqué que pour $k = 6$. De même, la stéréochimie propre aux cumulènes impairs ($k = 3$ et 5) se reflète entièrement dans l'évolution de ΔE qui reste pratiquement constant lorsque x passe de 2 à 3.

Table 4.17: Energies de la plus haute orbitale moléculaire occupée (ϵ_{HOMO}), de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (ϵ_{LUMO}), de la première transition optique ΔE ($= \epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}$) pour les cinq séries de polycumulènes $\text{H}_2\text{[-C}_k\text{-]}_x\text{-H}_2$ ($k = 2$ à 6) en fonction de x . Les valeurs sont exprimées en eV.

x	k	2	3	4	5	6
1	ϵ_{HOMO}	-9.129	-8.799	-7.408	-7.239	-6.495
	ϵ_{LUMO}	8.934	8.665	5.695	5.793	4.232
	ΔE	18.063	17.464	13.103	13.032	10.727
2	ϵ_{HOMO}	-7.516	-7.119	-5.999	-5.858	-5.293
	ϵ_{LUMO}	6.965	6.891	4.121	4.270	2.893
	ΔE	14.481	14.010	10.120	10.128	8.126
3	ϵ_{HOMO}	-6.680	-7.118	-5.348	-5.900	-4.761
	ϵ_{LUMO}	6.002	6.785	3.393	4.222	2.286
	ΔE	12.682	13.903	8.741	10.122	7.047

Table 4.18: Polarisabilité moyenne α (en u.a.), énergie de première transition optique ΔE (en eV) et inverse de cette énergie (ΔE^{-1}) pour les trois composés en C_6 : l'hexatriène $H-[-CH=CH-]_3-H$ (A), le diallène $H-[-CH=C=CH-]_2-H$ (B) et l'hexapentaène $CH_2=C=C=C=C=CH_2$ (C).

	α	ΔE	ΔE^{-1}
A	43.93 1	12.68	0.07886 1
B	46.08 1.05	14.01	0.07138 0.91
C	65.57 1.49	10.73	0.09320 1.18

Afin de comparer les évolutions respectives de la polarisabilité et de l'énergie de transition optique, nous reprenons à la table 4.18 les valeurs de polarisabilité moyenne, d'énergie de transition ΔE et de l'inverse de cette énergie ΔE^{-1} pour les trois composés contenant six atomes de carbone: l'hexatriène (A), le diallène (B) et l'hexapentaène (C).

On constate que de façon générale, l'accroissement de polarisabilité ne peut pas être mis au compte d'une diminution de ΔE (ou d'une augmentation de ΔE^{-1}). Au contraire, le passage de l'hexatriène (A) au diallène (B) s'accompagne d'une augmentation à la fois de α et de ΔE . La plus haute polarisabilité de B doit donc être attribuée à une valeur plus élevée du moment dipolaire de transition. Il en va de même si l'on compare l'hexatriène à l'hexapentaène pour lequel l'augmentation de l'inverse de ΔE ne peut justifier à elle seule la polarisabilité plus élevée.

Il est évident qu'une telle analyse devrait être entreprise sur base de résultats de calcul beaucoup plus fiables pour pouvoir donner lieu à des conclusions définitives. Toutefois, ces résultats ont le mérite de montrer que la plus haute polarisabilité des cumulènes par rapport aux polyènes de même taille ne s'accompagne pas spécialement d'une diminution correspondante de l'énergie de transition optique et donc, par le fait même, de la zone de transparence du matériau. Cette observation peut se révéler extrêmement importante lors de l'élaboration d'un composé susceptible d'application en optique non linéaire.

c) Conclusion

Les calculs que nous avons entrepris sur les monomères, dimères et trimères de cumulènes ont été effectués en vue d'identifier quel type d'arrangements moléculaires des fonctions cumuléniques produit la plus haute polarisabilité intrinsèque. Les principaux résultats sont les suivants:

- i) Lorsque le nombre x d'unités cumuléniques augmente, les composés correspondant à des valeurs de k paires tendent à se relâcher plus rapidement en une structure de type polyne que ceux à k impair.
- ii) Dans les premiers oligomères, les distances de liaison carbone-carbone entre les unités cumuléniques à k pair ont tendance à être plus courtes qu'entre celles à k impair.
- iii) Le résultat de ces changements de géométrie est d'induire une plus haute polarisabilité dans les oligomères construits sur des unités à nombre pair d'atomes de carbone.

Les présents résultats peuvent être utilisés pour l'élaboration de nouvelles structures caractérisées par une polarisabilité élevée. Vu les relations qui peuvent exister entre la polarisabilité et les hyperpolarisabilités (relations (4.2-4.3)), la préparation de systèmes incorporant des unités cumuléniques basées sur un nombre pair d'atomes de carbone devrait être envisagée, d'autant plus qu'il semble que l'accroissement de polarisabilité auquel elles donnent lieu ne s'accompagne pas d'une réduction importante de la région de transparence du matériau.

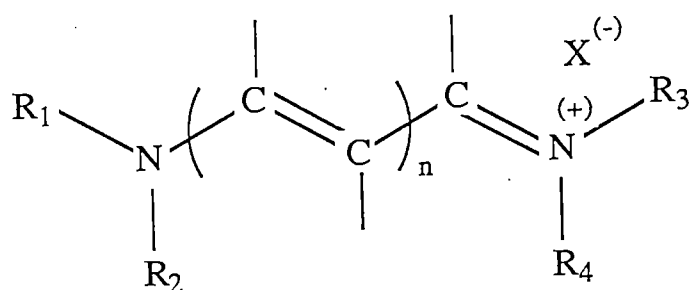


Figure 4.12: Structure générale des cyanines.

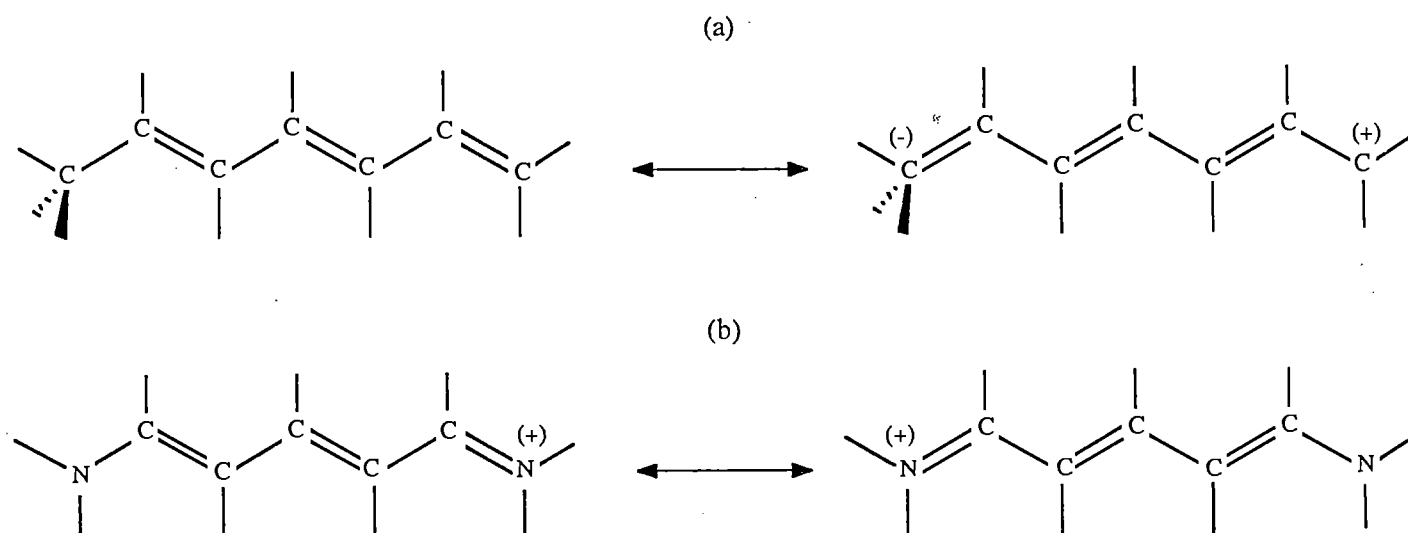


Figure 4.13: Structures limites de résonance du méthyle-1-hexatriène (a) et de la cyanine correspondante (b).

B) Les cyanines

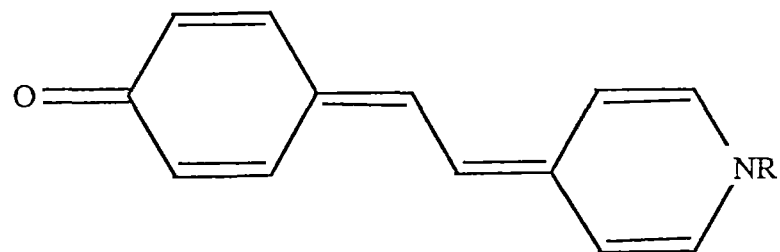
Les calculs sur les oligomères de polydiacétylène ont montré que l'introduction d'une triple liaison dans un système polyénique conduit à une diminution substantielle de la polarisabilité, même si la liaison $C\equiv C$ possède deux électrons π de plus qu'une liaison double $C=C$. Ce comportement a été attribué au fait qu'une triple liaison est sensiblement plus courte qu'une double et donne lieu à une alternance structurale plus importante, elle-même responsable d'une diminution de la conjugaison. Il est donc intéressant de trouver un moyen d'allonger une triple liaison afin de réduire l'alternance de liaison et de profiter dès lors des deux électrons π supplémentaires. C'est pourquoi nous avons abordé l'étude des cyanines acétyléniques.

Les cyanines ne sont pas à proprement parler des matériaux nouveaux. Bien qu'à l'heure actuelle elles soient encore extrêmement utilisées en chimie des colorants, leur étude tant théorique que pratique remonte à de nombreuses années [IV.25,IV.45]. La structure générale de ces molécules, connues également sous le nom de polyméthines [IV.46], est représentée à la figure 4.12.

Pour comprendre leur caractéristique, imaginons le composé purement hydrocarboné isoélectronique à la cyanine composée de deux doubles liaisons $C=C$. Cette molécule, le méthyle-1-hexatriène, possède deux structures limites de résonance (voir figure 4.13a) dont une est fortement déstabilisée par rapport à l'autre; c'est une manière d'expliquer l'alternance des liaisons dans les polyènes finis.

Par contre, les formes mésomères de la cyanine correspondante (figure 4.13b) sont absolument identiques et donc ont exactement le même poids dans la structure réelle. C'est pourquoi on considère généralement que les cyanines ne présentent pas d'alternance de liaison [IV.6,IV.25,IV.46]. En fait, il faut être plus restrictif. En pratique, les atomes d'azote des cyanines portent des substituants (voir figure 4.12). Dès lors, il y a réelle équivalence entre les deux formes limites si la cyanine est entièrement symétrique, c'est-à-dire si $R_1 = R_3$ et $R_2 = R_4$.

(a)



(b)

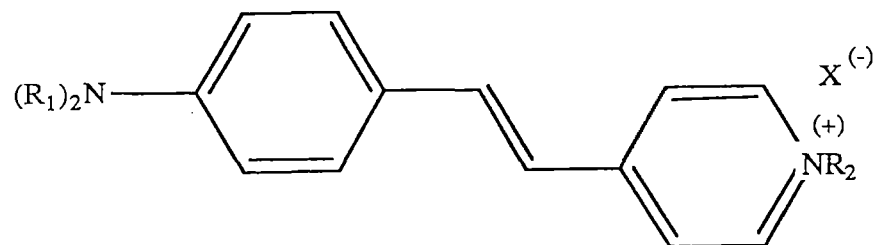


Figure 4.14: Structure chimique des mérocyanines (a) et des hémicyanines (b).

Cette équivalence entre les deux structures limites de résonance des cyanines se traduit, entre autres, par une énergie d'absorption optique ΔE inférieure à celle des polyènes correspondants. La table 4.19 contient les énergies de première transition optique de quelques cyanines et polyènes [IV.25].

Table 4.19: Energies de transition ΔE des cyanines $\text{Me}_2\text{N}^+=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_{x-1}-\text{NMe}_2$ et des polyènes $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_x-\text{H}$ pour $x = 2, 3$ et 4 . Les valeurs sont exprimées en eV.

x	Cyanine	Polyène
2	4.02	5.72
3	3.03	4.63
4	2.43	4.08

L'extrapolation de ces résultats pour une cyanine infiniment longue ont porté à croire qu'un tel système aurait un ΔE égal à zéro, et donc présenterait un caractère métallique [IV.6]. Nous n'en sommes pas encore là puisque les cyanines contenant plus de six doubles liaisons ne sont pas stables.

Les cyanines ont déjà fait l'objet d'étude pour leur hyperpolarisabilité [IV.6, IV.47]. Notamment, il a été montré par la théorie de l'électron libre [IV.6] que la polarisabilité des cyanines, en supposant toutes les liaisons égales, est un ordre de grandeur supérieure à celle des polyènes et que leur hyperpolarisabilité γ s'accroît plus rapidement avec la taille de la chaîne que celle prédite pour le polyacétylène. Signalons d'autre part que des composés proches des cyanines, les méro- et les hémicyanines (voir figure 4.14), sont étudiées pour leur hyperpolarisabilité β [IV.48]. Une de leurs caractéristiques est la possibilité d'en faire des couches de Langmuir-Blodgett alternantes de ces deux types de composés et d'obtenir ainsi de très fortes non-linéarités [IV.48].

L'objet de notre étude est l'influence de l'inclusion d'une ou plusieurs liaisons triples $C\equiv C$ sur la géométrie et la polarisabilité de ces systèmes. Pour la réaliser, nous avons été amenés à optimiser la géométrie de cyanines polyéniques (encore appelées carbocyanines) et ensuite d'en calculer la polarisabilité pour la comparer avec celle des cyanines acétyléniques de même taille. Or il s'est avéré que les résultats de géométrie obtenus montrent des comportements différents de ceux généralement admis. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous présentons de manière séparée notre travail sur la structure des cyanines polyéniques.

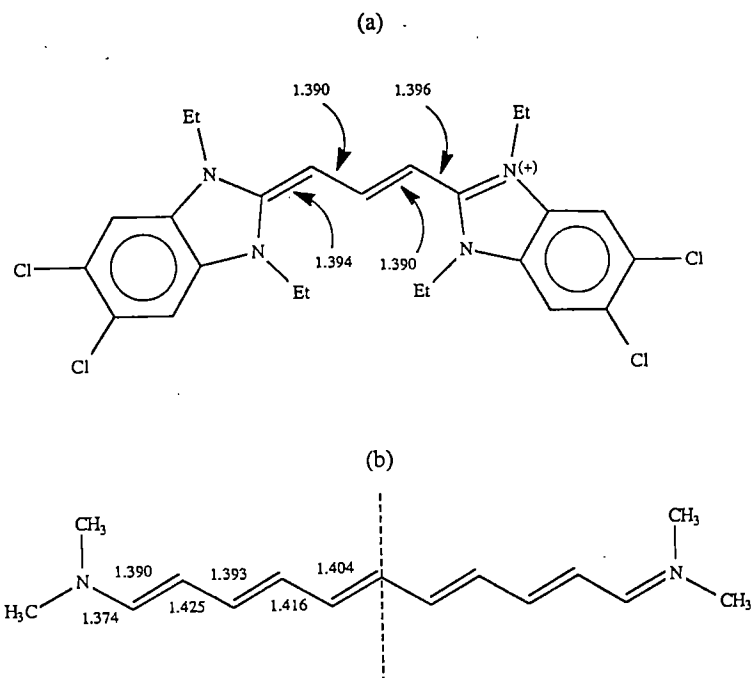


Figure 4.15: Longueurs de liaison déterminées (a) par diffraction de rayons X [IV.49] et (b) par optimisation de géométrie [IV.50] de deux carbocyanines.

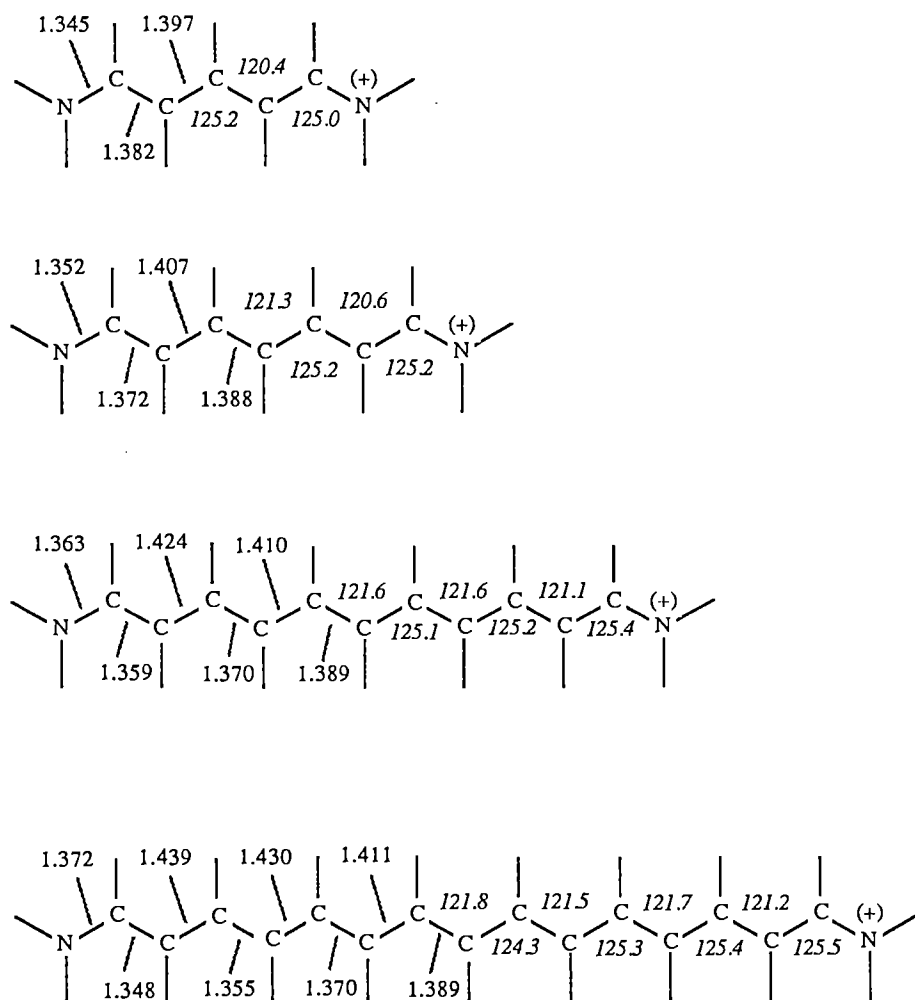


Figure 4.16: Longueurs de liaison et angles de valence déterminés par optimisation de géométrie en base STO-3G pour quatre carbocyanines de taille croissante.

a) Les carbocyanines

Il a déjà été fait allusion au fait que les carbocyanines ne présenteraient pas d'alternance de liaison. Les études cristallographiques abondent dans ce sens. Nous reprenons à la figure 4.15a les résultats obtenus sur la tétrachloro-tétraéthyl-benzimidazolocarboxyanine [IV.49]. Ils montrent en effet que les liaisons de la chaîne sont très proches l'une de l'autre (autour de 1.395 Å).

D'autre part, l'optimisation théorique, au moyen d'une méthode semi-empirique, d'une carbocyanine composée de six doubles liaisons a été récemment publiée [IV.50] (voir figure 4.15b). Curieusement, les auteurs attribuent la légère alternance dans les liaisons C-C à une défaillance de leur méthode, sans pousser plus loin leur investigation.

Ajoutons que l'optimisation complète d'une cyanine comprenant deux doubles liaisons a été obtenue récemment au niveau *ab initio* en base STO-3G [IV.51].

Pour notre part, nous avons optimisé complètement la géométrie de quatre carbocyanines de taille croissante. Nous avons repris à la figure 4.16 les distances C-C et C-N et les angles de valence pour chaque système. La conclusion principale de ces résultats est qu'ils ne montrent pas d'égénéralisation des liaisons. Si les quatre liaisons carbone-carbone du premier système sont proches les unes des autres (1.397 Å et 1.382 Å), à mesure que la chaîne croît, l'alternance réapparaît pour atteindre finalement près de 0.09 Å dans la dernière cyanine traitée. Cependant, le degré d'alternance n'est pas constant tout le long de la chaîne carbonée. Au contraire, il est maximum aux extrémités (0.09 Å) pour diminuer et même s'annuler au centre de la molécule. On s'aperçoit qu'en fait, ce comportement est simplement commandé par la symétrie du système puisqu'il existe un plan de symétrie passant par l'atome de carbone central. Il est donc logique que les premières liaisons de part et d'autre de ce plan soient identiques (1.389 Å pour la cyanine la plus longue) et que les deux atomes d'azote terminaux se retrouvent exactement dans le même environnement chimique.

Cette évolution est à mettre en rapport avec celle observée dans les polyènes à nombre impair d'atomes de carbone. Dans ce type de systèmes (voir figure 4.17), le défaut structural causé

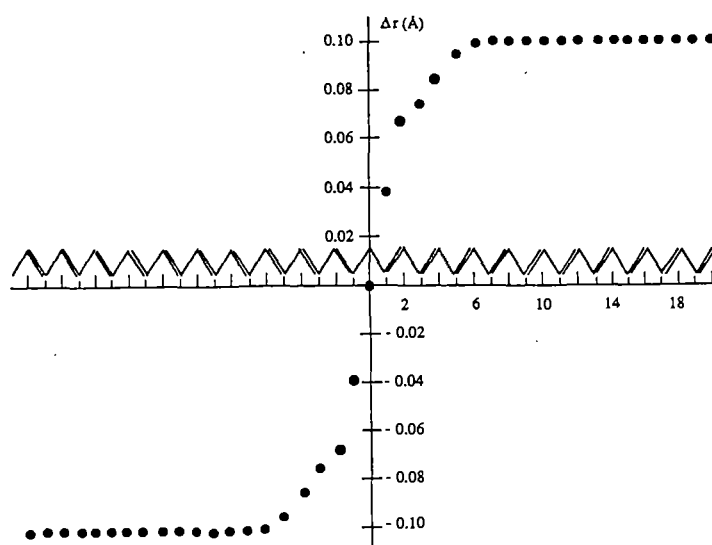


Figure 4.17: Evolution du degré d'alternance Δr d'une chaîne de polyène à nombre impair de carbones, c'est-à-dire en présence d'un défaut radicalaire au centre de la chaîne, telle qu'elle a été calculée en méthode semi-empirique [IV.52].

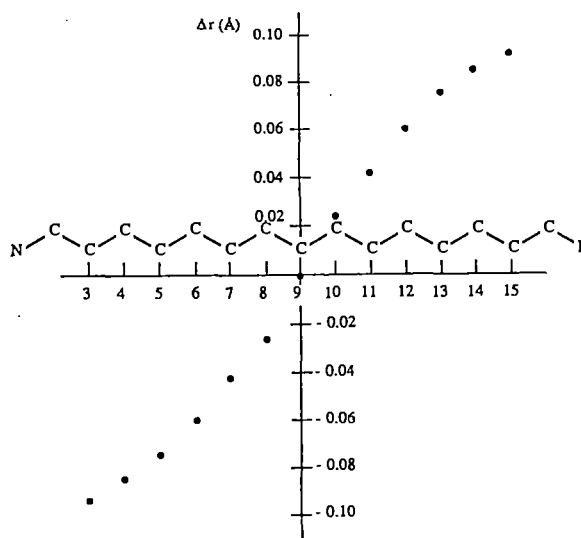


Figure 4.18: Evolution du degré d'alternance des liaisons d'une carbocyanine comprenant 15 atomes de carbone, telle qu'elle est calculée en méthode de Hartree-Fock *ab initio* (base STO-3G).

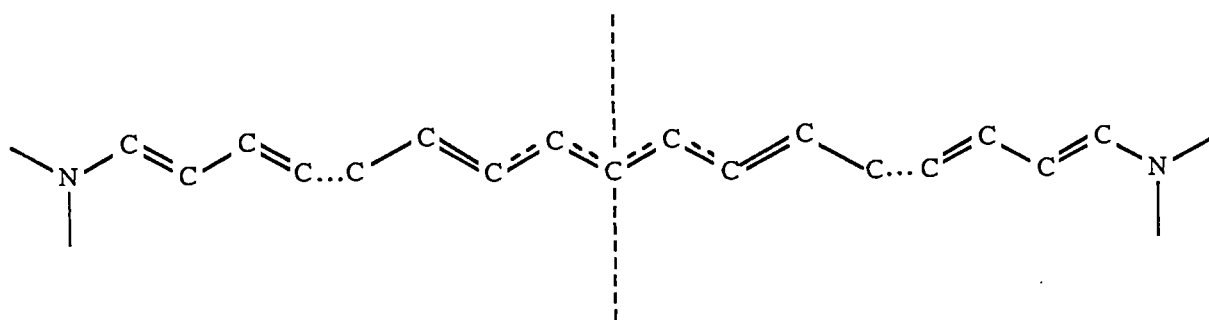


Figure 4.19: Représentation schématique de la structure géométrique d'une carbocyanine.

par la présence d'un atome de carbone radicalaire au centre de la chaîne est délocalisé sur plusieurs liaisons de part et d'autre du centre de la chaîne [IV.52]. Cela a pour effet de donner une courbe du degré d'alternance Δr en fonction de la longueur du polyène en forme de S (en réalité, en forme de tangente hyperbolique) [IV.52] (figure 4.17).

Ce défaut, qui couvre quelques atomes de carbone, est souvent considéré comme ayant les caractéristiques d'un soliton, c'est-à-dire d'une excitation pouvant se déplacer sans perte d'énergie [IV.53] et est à la base des interprétations des phénomènes de conduction électrique ou, comme nous l'avons vu au chapitre II, des hautes non-linéarités dans ces matériaux. Les solitons dans les polyènes représentent également une voie possible vers l'électronique moléculaire [IV.54,IV.55].

Il est important de réaliser qu'une carbocyanine constitue une simple variante d'un polyène à nombre impair d'atomes de carbone, la différence essentielle résidant dans le fait que les polyènes impairs n'existent pas en pratique (excepté peut-être dans le polyacétylène, suite à des réticulations entre chaînes). La figure 4.18 représente l'évolution du degré d'alternance des liaisons (Δr) de la plus longue des cyanines (figure 4.16) en fonction de la position sur la chaîne.

Il suit qu'une longue chaîne de carbocyanine est divisée en trois régions distinctes. Les deux extrémités où l'alternance est telle qu'on la retrouve dans les polyènes et la région centrale dans laquelle l'alternance des liaisons diminue et s'annule (voir figure 4.19). La détermination de l'étendue de cette région (qui n'est pas à proprement parler un défaut comme dans le polyène), nécessiterait le calcul sur une chaîne plus longue.

Remarquons qu'il est impossible d'imaginer une cyanine infinie (et donc de réaliser un calcul polymérique) en raison de la présence des deux atomes d'azote terminaux qui doivent être présents pour donner à ce type de molécule son caractère particulier.

Nous reviendrons plus loin sur la polarisabilité moyenne des cyanines. Toutefois, en guise de comparaison des carbocyanines et des polyènes, nous avons calculé la polarisabilité longitudinale de la première molécule représentée à la figure 4.16 (= 155.2 u.a.) et l'avons comparée à celle de l'octatétraène (140.4 u.a.) optimisé dans les mêmes conditions [IV.56]. En termes de polarisabilité

par électron, cela donne 2.93 u.a. pour la cyanine et 2.42 u.a. pour l'octatétraène, ce qui démontre la supériorité de la cyanine.

Concluons en précisant que ce travail ne constitue qu'un premier pas dans l'étude des carbocyanines. Il reste notamment à observer quel est l'impact de ce type de géométrie sur la structure électronique de ces matériaux. Mais ce problème ne rentre pas dans le cadre de notre thèse.

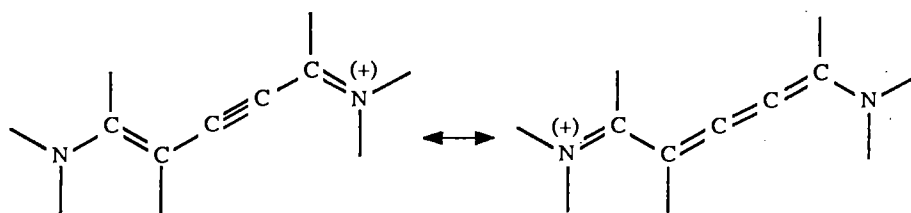


Figure 4.20: Structures limites de résonance d'une cyanine acétylénique.

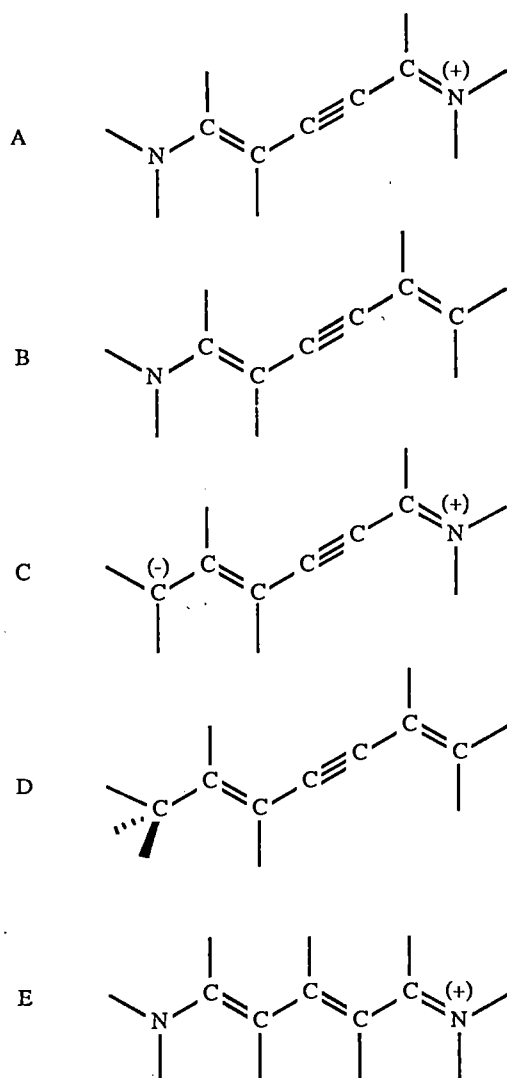


Figure 4.21: Cyanines choisies pour la première série de calculs.

b) Les cyanines acétyléniques

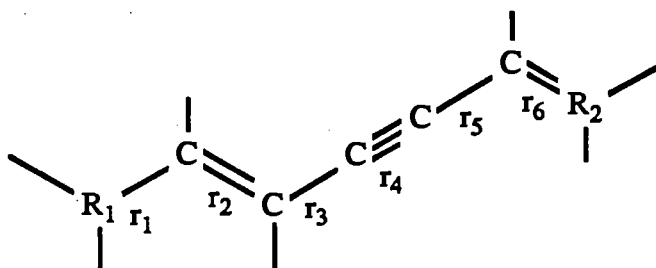
Notre but initial est de mesurer l'effet de l'introduction d'une liaison triple dans une cyanine sur sa délocalisation. A notre connaissance, la première synthèse de cyanine acétylénique a été réalisée par Mee *et al.* [IV.57-IV.59]. En résumé, ils ont observé un déplacement hypsochrome (vers le bleu) de l'énergie de première transition optique ΔE par rapport aux carbocyanines correspondantes. Ils expliquent ce déplacement par le fait que l'introduction d'une triple liaison induit à une distribution électronique asymétrique.

En réalité, les structures limites de résonance d'une cyanine acétylénique (voir figure 4.20) ne sont plus équivalentes comme dans le cas d'une cyanine polyénique. La première est proche de la structure acétylénique d'un polydiacétylène tandis que la seconde correspond à la structure butatriénique. La deuxième des formes étant la plus polarisable, la question est de savoir quel est le poids de chacune de ces structures dans le composé réel.

Utilisant à nouveau la base STO-3G, nous avons optimisé la géométrie et calculé la polarisabilité de deux séries de molécules.

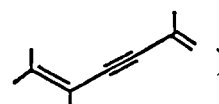
1) La première (figure 4.21) comprend la cyanine acétylénique la plus simple (A), possédant une double et une triple liaison, trois molécules isoélectroniques (B-D) différant de A uniquement par la nature des bouts de chaîne, et finalement la carbocyanine correspondante (E). La table 4.20 reprend les distances de liaisons optimisées sur les quatre premières molécules ainsi que les valeurs expérimentales déterminées sur la cyanine acétylénique [IV.60]. Le résultat de l'optimisation de géométrie de la carbocyanine a déjà été présentée à la figure 4.16.

Table 4.20: Distances de liaisons optimisées pour les 4 premières structures (A-D) et expérimentales pour une cyanine acétylénique [IV.60].



	R ₁	R ₂	r ₁ (Å)	r ₂ (Å)	r ₃ (Å)	r ₄ (Å)	r ₅ (Å)	r ₆ (Å)
A	NH ₂	NH ₂ ⁺	1.351	1.373	1.389	1.208	1.371	1.335
exp.			1.370	1.386	1.376	1.212	1.394	1.356
B	NH ₂	CH ₂	1.395	1.329	1.444	1.178	1.451	1.316
C	CH ₂	NH ₂	1.315	1.483	1.309	1.246	1.308	1.400
D	CH ₃	CH ₂	1.519	1.319	1.452	1.177	1.453	1.316

Nos calculs montrent que le groupement chromophore (c'est-à-dire



adopte différentes structures suivant la nature des groupements R₁ et R₂:

- le système A (la cyanine acétylénique) prend une structure intermédiaire entre les formes complètement acétylénique et butatriénique, avec une seule liaison réellement plus courte que les autres (1.208 Å) (remarquons le bon accord avec les données expérimentales). Cela signifie que les deux formes de résonance (figure 4.20) ont approximativement le même poids dans la structure réelle.

- les systèmes B et D, qui résultent de la substitution dans A respectivement des groupements NH₂⁺ (B) et NH₂ (C) par un CH₂, montrent des géométries tout à fait typiques de la

forme acétylénique avec la succession d'une double (1.329 Å, 1.319 Å), d'une simple (1.444 Å, 1.452 Å), d'une triple (1.178 Å, 1.177 Å) (très proche de la distance de la triple liaison de l'acétylène optimisée dans la même base, 1.168 Å [IV.7]), à nouveau d'une simple (1.451 Å, 1.453 Å) et d'une double liaison (1.316 Å, 1.316 Å).

- la molécule C, au contraire, adopte clairement une configuration butatriénique (succession d'une double, 1.315 Å, d'une simple, 1.483 Å, de trois doubles, 1.309 Å, 1.246 Å, 1.308 Å, et d'une simple liaison, 1.400 Å). L'apparition d'une telle structure est liée à la présence d'un CH₂ comme R₁, forçant r₁ à être une liaison double, l'atome de carbone de ce groupement étant hybridé sp².

La triple liaison incluse dans la cyanine (A) subit effectivement un allongement par rapport aux liaisons équivalentes des autres molécules (B et D) (1.208 Å pour 1.178 Å et 1.177 Å). Il s'agit à présent de déterminer l'effet de cet allongement sur la polarisabilité.

La table 4.21 reprend les valeurs de polarisabilités calculées par la méthode du champ fini sur les structures optimisées.

Table 4.21: Polarizabilités moyennes (α), divisées par le nombre d'électron (α/e^-) et énergie de première transition optique (ΔE) des structures optimisées A-E calculées en méthode du champ fini en base STO-3G.

Structure	α (u.a.)	Nombre d'e ⁻	α/e^- (u.a.)	ΔE (eV)
A	68.25	50	1.36	9.7
B	46.36	50	0.93	12.7
C	63.67	50	1.27	10.8
D	46.07	50	0.92	13.3
E	73.30	52	1.41	9.7

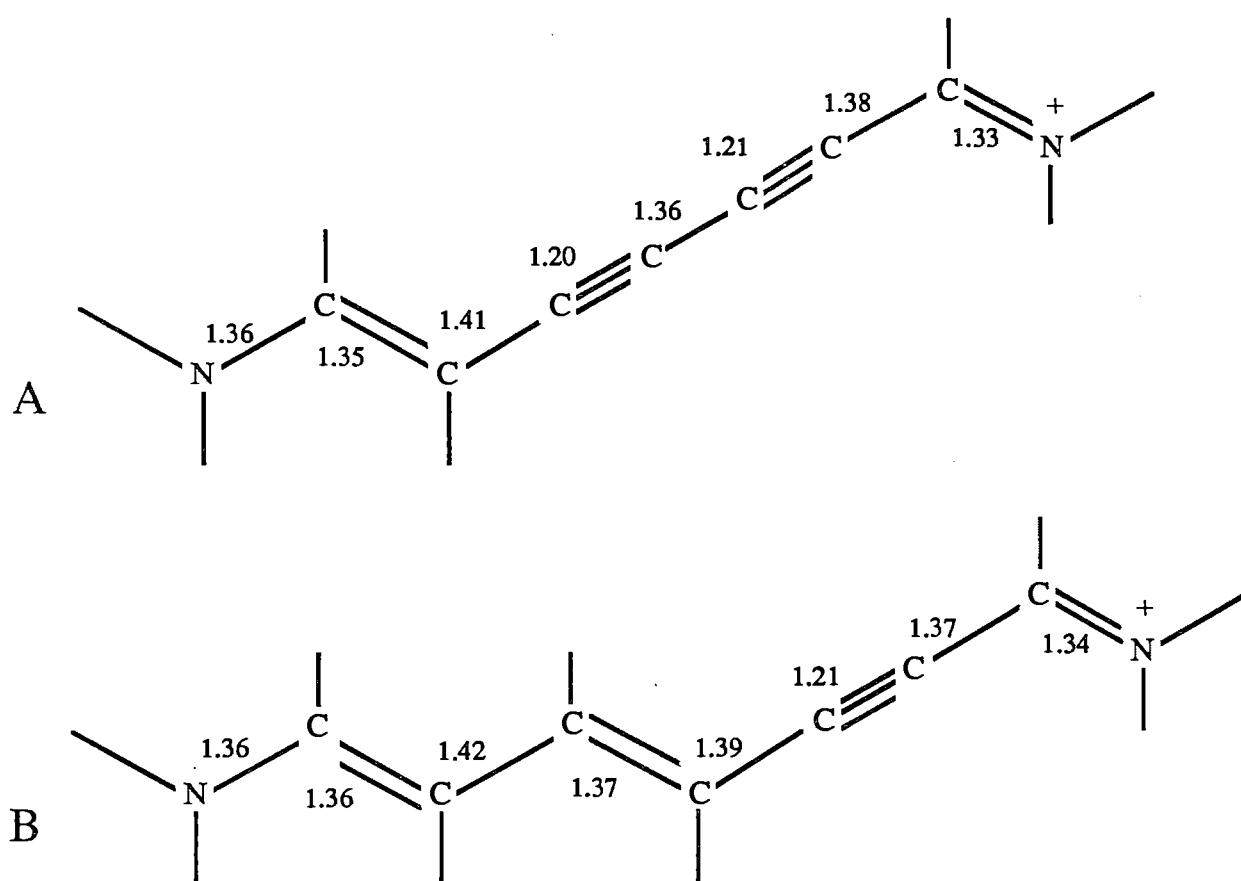


Figure 4.22: Distances de liaison optimisées de deux cyanines acétyléniques différentes. Les valeurs sont données en Å.

Nous observons que la polarisabilité maximale est obtenue pour la carbocyanine (E) et ensuite pour la cyanine acétylénique (A) qui, comme cela a été dit précédemment, possède une structure intermédiaire entre les formes alternante (acétylénique) et régulière (butatriénique). Après viennent la structure C (qui adopte une géométrie butatriénique) et finalement les deux formes acétyléniques B et D. L'allongement de la liaison $C\equiv C$ observé dans la cyanine conduit à une polarisabilité nettement supérieure à celle des molécules isoélectroniques (B et D). Il est intéressant de constater que, si la forme butatriénique (C) est plus polarisable que la forme alternante acétylénique (B ou D), la table 4.21 montre qu'une structure intermédiaire (A) est encore plus favorable.

Concernant l'énergie de transition ΔE , nous la calculons moins élevée dans le cas de la molécule A que dans ceux des systèmes C, B et D. Ce comportement est à mettre à l'actif des liaisons r_2 et r_6 qui sont sensiblement plus courtes en A (1.373 Å et 1.335 Å) qu'en C (1.483 Å et 1.400 Å) et permettent dès lors une délocalisation plus efficace sur toute la molécule.

2) Nous avons choisi deux autres composés afin de déterminer l'influence de l'addition d'une liaison supplémentaire (double ou triple) sur la géométrie et sur la polarisabilité d'une cyanine acétylénique. La figure 4.22 montre les deux systèmes envisagés avec leurs distances de liaisons optimisées tandis que la table 4.22 reprend les polarisabilités et les énergies de première transition optique correspondantes.

Table 4.22: Polarités moyennes (α), divisées par le nombre d'électrons (α/e^-) et énergies de première transition optique (ΔE) des structures optimisées A et B calculées en méthode du champ fini en base STO-3G.

Structure	α (u.a.)	Nombre d'e ⁻	α/e^- (u.a.)	$\Delta E(eV)$
A	105.74	62	1.71	8.1
B	118.55	64	1.91	8.3

En ce qui concerne les géométries, peu de changements sont à signaler par rapport à la cyanine acétylénique initiale. Cela signifie que la deuxième liaison $C\equiv C$ subit également un allongement.

Les résultats de la table 4.22 nous enseignent qu'il est plus favorable, du point de vue de la polarisabilité, d'ajouter une double liaison plutôt qu'une triple. De plus, l'addition d'une double liaison conduit pratiquement au même abaissement de l'énergie de première transition optique que ne le fait l'allongement de la molécule d'une liaison acétylénique.



Figure 4.23: Exemples de cyanines comportant un groupement cyclique.

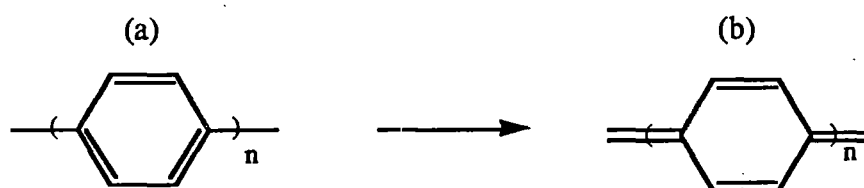


Figure 4.24: Représentation du polyparaphénylène sous forme aromatique (a) et sous forme quinoïde (b).

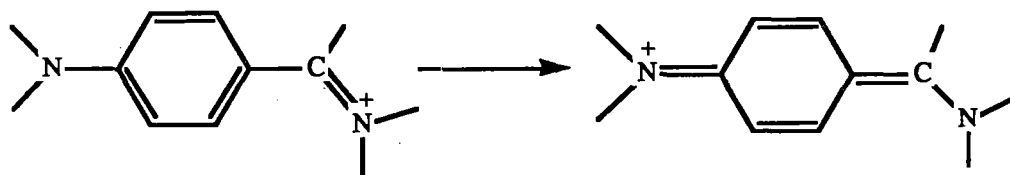


Figure 4.25: Formes limites de résonance d'une cyanine incluant un cycle benzénique.

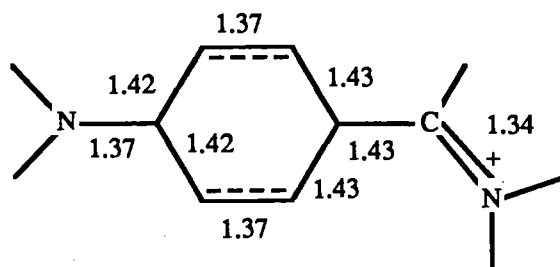


Figure 4.26: Distances de liaison d'une cyanine benzénique optimisées en base STO-3G. Les valeurs sont exprimées en Å.

c) Conclusions

De l'ensemble de nos calculs sur les cyanines, il ressort que l'inclusion d'une triple liaison dans le groupement chromophore l'allonge et donc la rend plus polarisable. Toutefois, le système purement polyénique reste le plus avantageux. Dans tous les cas, le principe de la cyanine s'est révélé être un moyen efficace de modulation de la géométrie de différents groupements.

Comme extension à ce travail, on peut imaginer construire encore d'autres cyanines, notamment en y insérant des cycles (figure 4.23).

Prenons un exemple pour montrer la motivation de cette étude. Nous savons [IV.37,IV.38] que les oligomères du polyparaphénylène  ne sont pas très polarisables par le fait que chacun des cycles tend à conserver un caractère aromatique, limitant fortement la délocalisation entre les cycles benzéniques. Ce comportement est traduit par la présence d'un angle de torsion d'environ 40° entre deux cycles successifs [IV.61].

Cependant, il a été établi par Garito [IV.62] qu'une non-linéarité supérieure peut être obtenue en forçant les cycles à adopter une structure quinoïde plutôt qu'aromatique. On est donc en droit de se demander quelle serait la réponse du polyparaphénylène pour lequel les cycles adopteraient une forme quinoïde plutôt qu'une forme benzénoïde (figure 4.24). Or dans une des formes de résonance d'une cyanine comprenant un cycle benzénique, ce dernier est représenté sous forme quinoïde (figure 4.25).

A nouveau la question est de savoir quel est le poids de chaque forme dans la structure réelle. Nous avons réalisé l'optimisation de géométrie des distances de liaisons de la molécule représentée à la figure 4.25 (voir figure 4.26). Les résultats montrent effectivement une structure à caractère quinoïdal avec deux "doubles liaisons" (1.37 Å, 1.35 Å) et quatre liaisons "simples" (1.42 Å, 1.43 Å).

Il se confirme donc que, dans la mesure où elles sont réalisables pratiquement, l'utilisation de cyanines doit être considérée comme un moyen de contrôle de la géométrie des systèmes organiques en vue de l'obtention de non-linéarités encore plus performantes.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

De nos jours, le chimiste théoricien est confronté à deux réalités dont l'accomodement peut parfois s'avérer difficile. On peut considérer cette difficulté comme la rançon du succès de la chimie quantique. La première réalité est la nécessité d'analyser les théories existantes, d'en imaginer de nouvelles, de les adapter en méthodes de calcul sur ordinateur, bref, de réaliser l'étude formelle indispensable au développement et au progrès de la chimie théorique. Notre chapitre III résume le travail que nous avons effectué dans cette voie. La conclusion principale que nous tirons de ce chapitre est que les méthodes de calcul telles qu'elles existent actuellement ne sont pas aptes à fournir des hyperpolarisabilités d'une précision suffisante pour l'application aux problèmes pratiques. Pour notre part, nous avons éclairci certains problèmes inhérents à deux méthodes particulières en les replongeant dans le contexte général de la théorie de Hartree-Fock perturbée. Nous avons ensuite profité des résultats de cette analyse pour proposer diverses possibilités d'améliorations: d'une part, les bases "Electric-Field-Variant" très prometteuses pour une description plus complète de la perturbation du nuage électronique par un champ électrique et d'autre part, la méthode d'amélioration des orbitales virtuelles (IVO) qui s'avère être un bon compromis entre les théories de Hartree-Fock couplée et non couplée.

Une telle analyse formelle est absolument indispensable. Pourtant, tout le monde sera d'accord pour dire que les expérimentateurs n'ont que faire de ces travaux et attendent autre chose des chimistes théoriciens. Il faut cependant être conscient que si les calculs sont capables aujourd'hui d'expliquer et de prédire des propriétés structurales, électroniques voire thermodynamiques, c'est grâce aux études de fond qui ont été réalisées ces cinquante dernières

années sur ces différentes méthodes, et que dès lors, l'évaluation d'une nouvelle propriété (comme les hyperpolarisabilités) doit nécessairement passer par une phase de non-productivité.

Nous-mêmes, profitant de l'expérience acquise pour la détermination de structures géométriques et de polarisabilités, nous avons pu produire des résultats plus concrets (chapitre IV). Ayant établi l'extrême influence de la géométrie et de la longueur de chaîne sur la réponse électrique d'un matériau, nous avons exposé des tentatives d'ajustement de ces paramètres afin d'exalter la polarisabilité de différentes chaînes organiques conjuguées: polyènes, polyynes, polydiacétylènes, polycumulènes et enfin cyanines.

Nous désirons insister non seulement sur l'importance de chacun des deux aspects du travail d'un chimiste théoricien (formalisme et applications), mais aussi sur la nécessité de pratiquer l'un et l'autre, ou du moins de les garder tous les deux continuellement à l'esprit, l'un ne pouvant être dissocié de l'autre, afin d'éviter des interprétations abusives ou des élucubrations sans avenir. C'est à ce niveau que réside l'ambiguïté de notre travail qu'un enthousiasme débordant risque de faire oublier.

Pour clore ce travail, présentons à présent quelques perspectives concernant tant l'aspect calculatoire que le domaine des applications.

A plusieurs reprises dans notre exposé, est apparue la nécessité de disposer d'états excités de bonne qualité. Premièrement, ils interviennent dans les formules de perturbations statiques, ensuite sont indispensables pour la détermination de la dispersion des hyperpolarisabilités en fonction des fréquences et enfin, en relation avec ce dernier point, ils déterminent une des propriétés importantes d'un matériau: son domaine de transparence. C'est pourquoi il nous semble qu'un effort particulier doit être fait pour développer des méthodes de calcul des états excités des molécules et des polymères. Il va de soi que de telles méthodes devront impliquer la prise en compte de la corrélation électronique.

La présente étude ne concerne, nous l'avons dit, que les propriétés moléculaires ou microscopiques. Toutefois, la chimie théorique a également un rôle à jouer dans la l'élaboration

d'un matériau à l'échelle macroscopique. D'une part, par le calcul de géométries, il est possible de prédire l'influence de l'association de plusieurs molécules (par ponts hydrogène par exemple) sur la structure de chaque composante et donc d'en déduire l'effet sur les (hyper)polarisabilités. On peut également construire des systèmes incluant des groupements fortement non linéaires et par calcul, déterminer ceux pour lesquels l'arrangement de ces groupements est le plus favorable. D'autre part, les processus de représentation graphique des molécules permettent la visualisation de la structure hypothétique de composés non synthétisés et de déterminer a priori les molécules les plus prometteuses. Le développement dans ces deux orientations apportera également de nombreuses informations aux expérimentateurs.

Finalement, l'élaboration de méthodes de calcul des états excités permettront le calcul des énergies de transition optique des molécules, des polymères et des solides (dans ces deux derniers cas, on parle aussi d'énergie de bande interdite) et à nouveau de jouer sur différents paramètres (substitution, longueur de chaîne,...) pour élaborer les matériaux aux zones de transparence ou aux régions de résonance (avec le rayonnement laser incident) désirées.

Terminons en rappelant que tous ces développements ne seront accomplis que si on permet à des chercheurs de les réaliser. Gageons que les autorités publiques et privées prendront encore davantage conscience des enjeux que représentent ces domaines de pointe et faciliteront le financement des recherches qui y sont associées mais aussi les chercheurs, en leur laissant le temps "de s'asseoir avant la construction".

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre I

[I.1] citons entre autres:

- a) P.N. Butcher, *Nonlinear Optical Phenomena*, Ohio State Univ. Eng. Publ. (1965).
- b) N. Bloembergen, *Nonlinear Optics* (Benjamin, New York, 1965).
- c) A.D. Buckingham et B.J. Orr, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 21, 195 (1967).
- d) C. Flytzanis, *Theory of Nonlinear Optical Susceptibilities*, dans *Quantum Electronics: a Treatise*, édité par H. Rabin et C.L. Tang (Acad. Press, 1975), vol 1 (Nonlinear Optics) -- Part A, p. 9.
- e) A. Yariv, *Quantum Electronics* (Wiley, New York, 1975).
- f) Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).

[I.2] I. Tarassov, *Bases physiques de l'Electronique Quantique* (Mir, Moscou, 1979).

[I.3] J. Wilson et J.F.B. Hawkes, *Optoelectronics: An Introduction*, Prentice-Hall International Series in Optoelectronics, édité par P.J. Dean (Prentice-Hall, 1983).

[I.4] A. Hinchliffe et R.W. Munn, *Molecular Electromagnetism* (Wiley, 1985).

[I.5] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters et G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* 7, 118 (1961).

[I.6] J. Jerphagnon et D. Chemla, *La Recherche* 9, 121 (1978).

[I.7] G.I. Stegeman et C. Liao, *Appl. Opt.* 22, 2518 (1983).

[I.8] J.A. Giordmaine et R.C. Miller, *Phys. Rev. Lett.* 14, 973 (1965).

[I.9] R. Fischer et M. Schubert, *Annal. Phys.* 43, 455 (1986).

[I.10] J.P. Hermann, Thèse de doctorat, Université de Paris-sud, Orsay (1974).

[I.11] F. Kajzar et J. Messier, *Phys. Rev. A* 32, 2352 (1985).

[I.12] E. Abraham, C. Seaton et D. Smith, *Pour la Science* (Avril 1983), p. 85.

[I.13] A.M. Glass, *Science* 226, 657 (1984).

- [I.14] S. Laval, *Revue Phys. Appl.* **19**, 77 (1984).
- [I.15] S.D. Smith, *Acta Phys. Australia* **56**, 75 (1984).
- [I.16] C.R. Giuliano, *Physics Today* (Avril 1981), p. 27.
- [I.17] M.D. Levenson et K. Chiang, *IBM J. Res. Develop.*, **26**, 160 (1982).
- [I.18] D.M. Pepper, *Scientific American* **254**, 56 (1986).
- [I.19] R.S. Stephen, R.L. McCrory et J.M. Soures, *Scientific American* **255**, 60 (1986).
- [I.20] a. B.F. Levine et C.G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **63**, 2666 (1975).
 b. B.F. Levine, *Dielectr. Relat. Mol. Processes* **3**, 73 (1977).
- [I.21] J.F. Ward et D.S. Elliott, *J. Chem. Phys.* **69**, 5438 (1978).
- [I.22] A. Pantinakis, K.J. Dean et A.D. Buckingham, *Chem. Phys. Lett.* **120**, 135 (1985).
- [I.23] J.L. Oudar et H. Le Person, *Opt. Commun.* **15**, 258 (1975).
- [I.24] A. Dulic et C. Flytzanis, *Opt. Commun.* **25**, 402 (1978).
- [I.25] B.F. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **37**, 516 (1976).
- [I.26] B.F. Levine et C.G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **66**, 1070 (1977).
- [I.27] J.L. Oudar et D.S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **66**, 2664 (1977).
- [I.28] J.L. Oudar, D.S. Chemla et E. Batifol, *J. Chem. Phys.* **67**, 1626 (1977).
- [I.29] J.F. Ward et C.K. Miller, *Phys. Rev. A* **19**, 826 (1979).
- [I.30] J.W. Dudley II et J.F. Ward, *J. Chem. Phys.* **82**, 4673 (1985).
- [I.31] A.D. Buckingham et B.J. Orr, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **21**, 195 (1967).
- [I.32] J. Zyss et J.L. Oudar, *Phys. Rev. A* **26**, 2028 (1982).
- [I.33] a. J.L. Brédas, B. Thémans et J.M. André, *Phys. Rev. B* **26**, 6000 (1982).
 b. J.L. Brédas, B. Thémans et J.M. André, *Phys. Rev. B* **27**, 7827 (1983).
- [I.34] R.C. Alferness, *Science* **234**, 825 (1986).
- [I.35] C.S. Willand et A.C. Albrecht, *Opt. Commun.* **57**, 146 (1986).
- [I.36] *Excitonic Optical Nonlinearities*, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2** (7) (1985), ed. D.S. Chemla.
- [I.37] B.L. Davydov, L.D. Derkacheva, V.V. Dubina, M.E. Zhabotinskii, V.F. Zolin, L.G. Koraneva et M.A. Samokhina, *JETP Letters* **12**, 16 (1970).
- [I.38] J. Jerphagnon, *IEEE J. Quantum Electron.* **7**, 42 (1971).
- [I.39] C. Flytzanis, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series n° 233, édité par D.J. Williams (Washington 1983), p. 167.

- [I.40] *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series n° 233, édité par D.J. Williams, (Washington 1983).
- [I.41] *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Quantum Electronics - Principles and Applications Series, édité par D.S Chemla et J. Zyss (Acad. Press, New York, 1987).
- [I.42] A.F. Garito, K.D. Singer et C.C. Teng, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series n° 233, édité par D.J. Williams, (Washington 1983) p.1 et références incluses.
- [I.43] G.R. Meredith, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series n° 233, édité par D.J. Williams, (Washington 1983) p. 27 et références incluses.
- [I.44] R.J. Twieg et K. Jain, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series n° 233, édité par D.J. Williams, (Washington 1983) p. 57 et références incluses.
- [I.45] J. Badan, R. Hierle, A. Périquaud et J. Zyss, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series n° 233, édité par D.J. Williams, (Washington 1983) p. 81 et références incluses.
- [I.46] D.S. Chemla, J.L. Oudar et J. Zyss, *L'écho des recherches* n° 103, p. 3 (1981).
- [I.47] J.F. Nicoud et R.J. Twieg, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Quantum Electronics - Principles and Applications Series, édité par D.S Chemla et J. Zyss (Acad. Press, New York, 1987), vol. 2, p. 255 et références incluses.
- [I.48] M.J. Rosker et C.L. Tang, *J. Opt. Soc. Amer. B* 2, 691 (1985).
- [I.49] J. Zyss et G. Berthier, *J. Chem. Phys.* 77, 3635 (1982).
- [I.50] S.J. Lalama, K.D. Singer, A.F. Garito et K.N. Desai, *Appl. Phys. Lett.* 39, 940 (1981).
- [I.51] A.F. Garito, C.C. Teng, K.Y. Wong et O. Zammani-Khamiri, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 106, 219 (1984).
- [I.52] Y. Wang et D.F. Eaton, *Chem. Phys. Lett.* 120, 441 (1985).
- [I.53] Y. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 126, 209 (1986).
- [I.54] G.R. Meredith, J.G. VanDusen et D.J. Williams, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series n° 233, édité par D.J. Williams, (Washington 1983) p. 109 et références incluses.

- [I.55] G.R. Meredith, D.J. Williams, S.N. Fishman, E.S. Goldburt et V.A. Krongauz, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series n° 233, édité par D.J. Williams, (Washington 1983) p. 135 et références incluses.
- [I.56] M. Schott et G. Wegner, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Quantum Electronics - Principles and Applications Series, édité par D.S Chemla et J. Zyss (Acad. Press, New York, 1987), vol. 2, p. 3 et références incluses.
- [I.57] C. Sauteret, J.P. Hermann, R. Frey, F. Pradère, J. Ducuing, R.H. Baughman et R.R. Chance, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 956 (1976).
- [I.58] F. Kajzar et J. Messier, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Quantum Electronics - Principles and Applications Series, édité par D.S Chemla et J. Zyss (Acad. Press, New York, 1987), vol. 2, p. 51 et références incluses.
- [I.59] G.M. Carter, Y.J. Chen, M.F. Rubner, D.J. Sandman, M.K. Thakur et S.K. Tripathy, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Quantum Electronics - Principles and Applications Series, édité par D.S Chemla et J. Zyss (Acad. Press, New York, 1987), vol. 2, p. 85 et références incluses.
- [I.60] A.J. Heeger, *Polym. J.* **17**, 201 (1985).
- [I.61] A.J. Heeger, D. Moses et M. Sinclair, *Synth. Met.* **15**, 95 (1986).
- [I.62] M. Sinclair, D. Moses, A.J. Heeger, K. Vilhelmsson, B. Valk et M. Salour, *Solid State Commun.* **61**, 221 (1987).
- [I.63] B.I. Greene, J. Orenstein, R.R. Millard et L.R. Williams, AT&T Bell Laboratories Technical Memorandum (1986).
- [I.64] J.P. Hermann, D. Ricard et J. Ducuing, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 178 (1973).
- [I.65] J.P. Hermann et J. Ducuing, *J. Appl. Phys.* **45**, 5100 (1974).
- [I.66] J. Etchepare, G. Grillon, A. Migus, J.L. Martin et G. Hamoniaux, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 406 (1983).
- [I.67] *Research on Nonlinear Optical Materials: an Assessment*, *Appl. Opt.* **26**, 211 (1987).
- [I.68] J. Zyss, *J. Chem. Phys.* **70**, 3333 (1979).
- [I.69] J. Zyss, *J. Chem. Phys.* **70**, 3341 (1979).
- [I.70] J. Zyss, *J. Chem. Phys.* **71**, 909 (1979).
- [I.71] S.J. Lalama et A.F. Garito, *Phys. Rev. A* **20**, 1179 (1979).
- [I.72] C.C. Teng et A.F. Garito, *Phys. Rev. B* **28**, 6766 (1983).

- [I.73] V.J. Docherty, D. Pugh et J.O. Morley, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 81, 1179 (1985).
- [I.74] J.O. Morley, N. Higgins, Communication privée.
- [I.75] D. Li, T.J. Marks et M.A. Ratner, Chem. Phys. Lett. 131, 370 (1986).
- [I.76] H.F. Hameka, J. Chem. Phys. 67, 2935 (1977).
- [I.77] E.F. McIntyre et H.F. Hameka, J. Chem. Phys. 68, 3481 (1978).
- [I.78] E.F. McIntyre et H.F. Hameka, J. Chem. Phys. 68, 5534 (1978).
- [I.79] E.F. McIntyre et H.F. Hameka, J. Chem. Phys. 69, 4814 (1978).
- [I.80] E.F. McIntyre et H.F. Hameka, J. Chem. Phys. 70, 2215 (1979).
- [I.81] O. Zamani-Khamiri et H.F. Hameka, J. Chem. Phys. 71, 1607 (1979).
- [I.82] C.A. Nicolaides, M. Papadopoulos et J. Waite, Theoret. Chim. Acta 61, 427 (1982).
- [I.83] M.G. Papadopoulos, J. Waite et C.A. Nicolaides, J. Chem. Phys. 77, 2527 (1982).
- [I.84] J. Waite et M.G. Papadopoulos, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 81, 433 (1985).
- [I.85] J. Waite, M.G. Papadopoulos et C.A. Nicolaides, J. Chem. Phys. 77, 2536 (1982).
- [I.86] J. Waite et M.G. Papadopoulos, J. Comput. Chem. 4, 578 (1983).
- [I.87] J. Waite et M.G. Papadopoulos, J. Org. Chem. 49, 3837 (1984).
- [I.88] J. Waite et M.G. Papadopoulos, J. Mol. Struct. Theochem 108, 247 (1984).
- [I.89] J. Waite et M.G. Papadopoulos, Z. Naturforsch. 40 a, 142 (1985).
- [I.90] J. Waite et M.G. Papadopoulos, Z. Naturforsch. 40 a, 1140 (1985).
- [I.91] J. Waite et M.G. Papadopoulos, J. Phys. Chem. 89, 2291 (1985).
- [I.92] J. Waite et M.G. Papadopoulos, J. Chem. Phys. 80, 3503 (1984).
- [I.93] J. Waite et M.G. Papadopoulos, Can. J. Chem. 62, 1736 (1984).
- [I.94] J. Waite et M.G. Papadopoulos, J. Chem. Phys. 82, 1427 (1985).
- [I.95] M.G. Papadopoulos et J. Waite, J. Chem. Phys. 82, 1435 (1985).
- [I.96] M.G. Papadopoulos et J. Waite, J. Phys. Chem. 90, 5491 (1986).
- [I.97] J. Waite et M.G. Papadopoulos, J. Chem. Phys. 83, 4047 (1985).
- [I.98] K.C. Rustagi et J. Ducuing, Opt. Commun. 10, 258 (1974).
- [I.99] Y.N. Genkin et P.M. Mednis, English Transl. Soviet Phys. JETP 27, 609 (1968).
- [I.100] G.P. Agrawal et C. Flytzanis, Chem. Phys. Lett. 44, 366 (1976).
- [I.101] C. Cojan, G.P. Agrawal et C. Flytzanis, Phys. Rev. B 15, 909 (1977).
- [I.102] G.P. Agrawal, Phys. Rev. B 17, 776 (1978).

Chapitre II

- [II.1] Pour écrire ce chapitre, nous nous sommes basés sur
- W. Kauzmann, *Quantum Chemistry, An Introduction* (Acad. Press, New York, 1957).
 - A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Macmillan, New York, 1982).
 - W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer et J.A Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Wiley, New York, 1986).
- [II.2] E. Schrödinger, Ann. Physik 79, 361 (1926).
- [II.3] M. Born et J. Oppenheimer, Ann. Physik 84, 571 (1927).
- [II.5] B. Douglas, D.H. McDaniel et J.J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry* (Wiley, New York, 1983).
- [II.6] J.C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929).
- [II.7] D.H. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci. 24, 328 (1928).
- [II.8] V. Fock, Z. Physik 61, 126 (1930).
- [II.9] a. G. Berthier, M. Defranceschi, J. Navaza, M. Suard et G. Tsoucaris, J. Mol. Struct. (Theochem) 120, 343 (1985).
- b. M. Defranceschi et J. Delhalle, Phys. Rev. B 34, 5862 (1986).
- [II.10] C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- [II.11] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955).
- [II.12] W.J. Hehre, R.F. Stewart et J.A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969).
- [II.13] R. Ditchfield, W.J. Hehre et J.A. Pople, J. Chem. Phys. 54, 724 (1971).
- [II.14] P.C. Hariharan et J.A. Pople, Theor. Chim. Acta 28, 213 (1973).
- [II.15] J.S. Binkley, M.J. Frish, D.J. Defrees, K. Raghavachari, R.A. Whiteside, H.B. Schlegel, E.M. Fluder et J.A Pople, *Gaussian 82* (Carnegie-Melon University, 1981).

Chapitre III

- [III.1] A.D. McLean et M. Yoshimine, J. Chem. Phys. 47, 1927 (1967).
- [III.2] P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, New York, 1983).
- [III.3] H.D. Cohen et C.C.J. Roothaan, J. Chem. Phys. 43, S34 (1965).
- [III.4] J.A. Pople, L.W. McIver et N.S. Ostlund, J. Chem. Phys. 49, 2960 (1968).
- [III.5] H.J. Werner et W. Meyer, Molec. Phys. 31, 855 (1976).
- [III.6] H.J. Werner et W. Meyer, Phys. Rev. A 13, 13 (1976).
- [III.7] J.E. Gready, G.B. Backskey et N.S. Hush, Chem. Phys. 22, 141 (1977).
- [III.8] a. J. Zyss, J. Chem. Phys. 70, 3333 (1979).
 b. J. Zyss, J. Chem. Phys. 70, 3341 (1979).
 c. J. Zyss, J. Chem. Phys. 71, 909 (1979).
- [III.9] G.D. Zeiss, W.R. Scott, N. Suzuki, D.P. Chong et S.R. Langhoff, Mol. Phys. 37, 1543 (1979).
- [III.10] A. Chablo et A. Hinchliffe, Chem. Phys. Lett. 72, 149 (1980).
- [III.11] J. Zyss et G. Berthier, J. Chem. Phys. 77, 3635 (1982).
- [III.12] J.G.C.M. Van Duijneveldt - Van Den Rijdt et F.B. Van Duijneveldt, J. Mol. Struct. (Theochem) 89, 185 (1982).
- [III.13] G.H.F. Dierksen et A.J. Sadlej, Chem. Phys. 96, 17 (1985) et références inclues.
- [III.14] D.M. Bishop et S.A. Solunac, Chem. Phys. Lett. 122, 567 (1985).
- [III.15] C. Pouchan et D.M. Bishop, Phys. Rev. A 29, 1 (1984).
- [III.16] D.M. Bishop et C. Pouchan, J. Chem. Phys. 80, 789 (1984).
- [III.17] G. Maroulis et D.M. Bishop, Chem. Phys. 96, 409 (1985).
- [III.18] D.M. Bishop, M. Chaillet, C. Larrieu et C. Pouchan, Phys. Rev. A 31, 2785 (1985).
- [III.19] D.M. Bishop et G. Maroulis, J. Chem. Phys. 82, 2380 (1985).
- [III.20] G. Maroulis et D.M. Bishop, J. Phys. B 18, 3653 (1985).
- [III.21] G. Maroulis et D.M. Bishop, Chem. Phys. Lett. 114, 182 (1985).
- [III.22] H. Rutishauser, Numer. Mathematik. 5, 48 (1963).
- [III.23] P.A. Christiansen et E.A. McCullough Jr., Chem. Phys. Lett. 51, 468 (1977).

- [III.24] P.A. Christiansen et E.A. McCullough Jr., Chem. Phys. Lett. 63, 570 (1979).
- [III.25] R.D. Amos et J.H. Williams, Chem. Phys. Lett. 66, 471 (1979).
- [III.26] G.H.F. Diercksen et A.J. Sadlej, J. Chem. Phys. 75, 1253 (1981).
- [III.27] J. Almlöf et K. Faegri Jr., J. Chem. Phys. 79, 2284 (1983).
- [III.28] S. Liu et C.E. Dykstra, Chem. Phys. Lett. 119, 407 (1985).
- [III.29] F. Mota et J.J. Pérez, J. Mol. Struct. (Theochem) 120, 365 (1985).
- [III.30] H. Sekino et R.J. Bartlett, J. Chem. Phys. 84, 2726 (1986).
- [III.31] J.M. Schulman et D.N. Kaufman, J. Chem. Phys. 53, 477 (1970).
- [III.32] G.W. Hills et W.J. Jones, Faraday Trans. II 71, 812 (1975).
- [III.33] V.P. Bodart, J. Delhalle, J.M. André et J. Zyss, Can.J. Chem. 63, 1631 (1985).
- [III.34] H.C. Allen et E.K. Phylar, J. Am. Chem. Soc. 80, 2673 (1958).
- [III.35] A. Almenningen, O. Bastiansen et M. Traettenberg, Acta Chem. Scand. 12, 1221 (1958).
- [III.36] M. Traettenberg, Acta Chem. Scand. 22, 628 (1968).
- [III.37] J.L. Ducan, I.J. Wright et D. Van Lerberke, J. Mol. Spectrosc. 42, 463 (1972).
- [III.38] J.H. Callomon et B.P. Stoichaff, Can. J. Phys. 35, 373 (1957).
- [III.39] G. Maroulis et D.M. Bishop, Chem. Phys. Lett. 128, 462 (1986).
- [III.40] R. Moccia, Chem. Phys. Lett. 5, 260 (1970).
- [III.41] J.A. Hudis et R. Ditchfield, Chem. Phys. 86, 455 (1984).
- [III.42] A.J. Sadlej, Chem. Phys. Lett. 47, 50 (1977).
- [III.43] A.J. Sadlej, Theoret. Chim. Acta 47, 205 (1978).
- [III.44] A.J. Sadlej, Mol. Phys. 34, 731 (1977).
- [III.45] J.L. Dodds, R. McWeeny et A.J. Sadlej, Mol. Phys. 34, 1779 (1977).
- [III.46] K. Szalewicz, L. Adamowicz et A.J. Sadlej, Chem. Phys. Lett. 61, 548 (1979).
- [III.47] B.O. Roos et A.J. Sadlej, Chem. Phys. 94, 43 (1985).
- [III.48] W. Kauzmann, *Quantum Chemistry: An Introduction* (Acad. Press, New York, 1957).
- [III.49] R.E. Stanton, J. Chem. Phys. 36, 1298 (1962).
- [III.50] C.A. Coulson, Mol. Phys. 20, 687 (1971).
- [III.51] A.C. Hurley, Proc. Roy. Soc. A 226, 179 (1954).
- [III.52] G.G. Hall, Philosophical Magazine 6, 249 (1961).
- [III.53] P. Pulay, dans *Modern Theoretical Chemistry*, éd. H.F. Schaeffer III (Plenum, New York, 1977) vol. 2.

- [III.54] D.F. Tuan, J. Chem. Phys. 51, 607 (1969).
- [III.55] J.P. Vigneron, Ferstkörperprobleme 25, 195 (1985).
- [III.56] A.A. Frost, J. Chem. Phys. 47, 3707 (1967).
- [III.57] J.M. André, M.E. Lambert-Gérard et C. Lamotte, Bull. Soc. Chim. Belg. 85, 745 (1976).
- [III.58] J.M. André et J.L. Brédas, Chem. Phys. 10, 367 (1977).
- [III.59] J.L. Brédas, Thèse de doctorat, FNNDP Namur (1979).
- [III.60] G. Hennico, Mémoire de Licence, FNNDP Namur (1985).
- [III.61] R.E. Christoffersen, Adv. Quantum Chem. 6, 333 (1972).
- [III.62] N.J. Bridge et A.D. Buckingham, J. Chem. Phys. 40, 2733 (1964).
- [III.63] W. Kolos et L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 46, 1426 (1967).
- [III.64] V. Mizrahi et D.P. Shelton, Phys. Rev. A 32, 3454 (1985).
- [III.65] M. Jaszunski et B.O. Roos, Mol. Phys. 52, 1209 (1984).
- [III.66] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1976).
- [III.67] J.M. André, Adv. Quantum Chem. 12, 65 (1980).
- [III.68] J.N. Churchill, Am. J. Phys. 46, 539 (1978).
- [III.69] J.N. Churchill et F.E. Holmstrom, Am. J. Phys. 50, 848 (1982).
- [III.70] J.N. Churchill et F.E. Holmstrom, Phys. Scripta 27, 91 (1983).
- [III.71] J.N. Churchill et F.E. Holmstrom, Physica B 123, 1 (1983).
- [III.72] K. Kunc et R. Resta, Phys. Rev. Lett. 51, 686 (1983).
- [III.73] R. Resta et K. Kunc, Phys. Rev. B 34, 7146 (1986).
- [III.74] M. Kertesz, J. Joller et A. Azman, Phys. Rev. B 19, 2034 (1979).
- [III.75] A. Karpfen, Can. J. Chem. 63, 809 (1985).
- [III.76] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Macmillan, New York, 1982).
- [III.77] E.U. Condon et G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge Univ. Press, 1970).
- [III.78] J.G. Fripiat, C. Barbier, V.P. Bodart et J.M. André, J. Comput. Chem. 7, 756 (1986).
- [III.79] J.M. André, C. Barbier, V. Bodart et J. Delhalle, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Quantum Electronics - Principles and Applications Series, édité par D.S. Chemla et J. Zyss (Acad. Press, New York, 1987), vol. 2, p. 137.
- [III.80] C. Barbier, communication personnelle.
- [III.81] Y.N. Genkin et P.M. Mednis, English Transl. Soviet Phys. JETP 27, 609 (1968).

- [III.82] C. Flytzanis, *Theory of Nonlinear Optical Susceptibilities*, dans *Quantum Electronics: a Treatise*, édité par H. Rabin et C.L. Tang (Acad. Press, 1975), vol 1 (Nonlinear Optics) -- Part A, p. 9.
- [III.83] A. Dalgarno, *Adv. Phys.* 11, 281 (1962).
- [III.84] R.M. Stevens, R.M. Pitzer et W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 38, 550 (1963).
- [III.85] P.W. Langhoff, M. Carplus et R.P. Hurst, *J. Chem. Phys.* 44, 505 (1966).
- [III.86] T.C. Caves et M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 50, 3649 (1969).
- [III.87] R. McWeeny, *Phys. Rev.* 126, 1028 (1962).
- [III.88] G. Diercksen et R. McWeeny, *J. Chem. Phys.* 44, 3554 (1966).
- [III.89] K. Thomsen et P. Swanstrøm, *Mol. Phys.* 26, 735 (1973).
- [III.90] K. Thomsen et P. Swanstrøm, *Mol. Phys.* 26, 751 (1973).
- [III.91] R.F. Stewart et B.C. Webster, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 69, 1685 (1973).
- [III.92] R.F. Stewart et B.C. Webster, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 70, 524 (1974).
- [III.93] R.F. Stewart, *Mol. Phys.* 27, 779 (1974).
- [III.94] E.N. Svendsen et H.F. Hameka, *J. Chem. Phys.* 62, 2760 (1975).
- [III.95] C.E. Dykstra et P.G. Jasien, *Chem. Phys. Lett.* 109, 388 (1984).
- [III.96] P. Lazzeretti et R. Zanasi, *J. Chem. Phys.* 74, 5216 (1981).
- [III.97] D.J. Swanton, G.B. Bacskay et N.S. Hush, *Chem. Phys.* 83, 69 (1984).
- [III.98] G.B. Bacskay, S. Saebø et P.R. Taylor, *Chem. Phys.* 90, 215 (1984).
- [III.99] S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher Jr. et D.P. Chong, *J. Chem. Phys.* 78, 5287 (1983).
- [III.100] A. Gupta, H.P. Roy et P.K. Mukherjee, *Int. J. Quantum Chem.* 2, 1 (1975).
- [III.101] H. Fukui, H. Yoshida et K. Miura, *J. Chem. Phys.* 74, 6988 (1981).
- [III.102] P. Lazzeretti et J.A. Tossell, *J. Phys. Chem.* 91, 800 (1987).
- [III.103] J.O. Hirshfelder, W.B. Brown et S.T. Epstein, *Adv. Quantum Chem.* 1, 255 (1964).
- [III.104] D.F.T Tuan, *Chem. Phys. Lett.* 7, 115 (1970).
- [III.105] A.T. Amos, *J. Chem. Phys.* 52, 603 (1970).
- [III.106] H. Nakatsuji et J.I. Musher, *J. Chem. Phys.* 61, 3737 (1974).
- [III.107] A. Sadlej, *J. Chem. Phys.* 75, 320 (1981).
- [III.108] H.P. Kelly, *Phys. Rev.* 25A, 6 (1967).
- [III.109] J.I. Musher, *J. Chem. Phys.* 46, 369 (1967).
- [III.110] J.M. Schulman et J.I. Musher, *J. Chem. Phys.* 49, 4845 (1968).

- [III.111] C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- [III.112] R. Ditchfield, N.S. Ostlund, J.N. Murrell et M.A. Turpin, Mol. Phys. 18, 433 (1970).
- [III.113] S. Huzinaga et C. Arnau, Phys. Rev. A 1, 1285 (1970).
- [III.114] H.P. Kelly, Phys. Rev. 131, 684 (1963).
- [III.115] W.J. Hunt et W.A. Goddard III Chem. Phys. Lett. 3, 414 (1969).
- [III.116] S. Huzinaga et C. Arnau, J. Chem. Phys. 54, 1948 (1971).
- [III.117] T.C. Collins, A.B. Kunz et P.W. Deutsch, Phys. Rev. A 16, 1034 (1974).
- [III.118] S. Huzinaga et K. Hirao, J. Chem. Phys. 66, 2157 (1977).
- [III.119] H.J. Silverstone et M.L. Yin, J. Chem. Phys. 49, 2026 (1968).
- [III.120] A.T. Amos, J.I. Musher et H.G. F. Roberts, Chem. Phys. Lett. 4, 93 (1969).
- [III.121] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 61, 3728 (1974).
- [III.122] V.J. Docherty, D. Pugh et J.O. Morley, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 81, 1179 (1985).
- [III.123] K. Hirao, J. Chem. Phys. 61, 3247 (1974).
- [III.124] A. Unsöld, Z. Phys. 43, 563 (1927).
- [III.125] J.C. Slater et J.G. Kirkwood, Phys. Rev. 37, 682 (1931).
- [III.126] A.D.J. Haymet et D.W. Oxtoby, J. Chem. Phys. 77, 2466(1982).
- [III.127] F. Mulder, M. Van Hemert, P.E.S. Wormer et A. van der Avoird, Theoret. Chim. Acta 46, 39 (1977).
- [III.128] F. Mulder, G. Van Dijk et C. Huiszoon, Mol. Phys. 38, 577 (1979).
- [III.129] C. Huiszoon, Mol. Phys. 58, 865 (1986).
- [III.130] M.B. Chen et R.G. Parr, Int. J. Quantum Chem. 27, 731 (1985).
- [III.131] G.D. Purvis III et R.J. Bartlett, Phys. Rev. 23, 1594 (1981) et références inclues.
- [III.132] D.J. Malik et C.F. Dykstra, J. Chem. Phys. 83, 6307 (1985).
- [III.133] D.M. Bishop, J. Pipin et J.H. Siverman, Mol. Phys. 59, 165 (1986).
- [III.134] D.M. Bishop et S.A Solunac, Phys. Rev. Lett. 55, 1986 (1985).
- [III.135] J.N. Silverman et D.M. Bishop, Phys. Rev. A 34, 5142 (1986).

Chapitre IV

- [IV.1] C. Flytzanis, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Quantum Electronics - Principles and Applications Series, édité par D.S. Chemla et J. Zyss (Acad. Press, New York, 1987), vol. 2, p. 121.
- [IV.2] A. Yariv, *Quantum Electronics* (Wiley, New York, 1975).
- [IV.3] C. Flytzanis et J. Ducuing, Phys. Rev. 178, 1218 (1969).
- [IV.4] B.L. Davydov, L.D. Derkacheva, V.V. Dunina, M.E. Zhabotinskii, V.F. Zolin, L.G. Koreneva et M.A. Samokhina, JETP Letters 12, 16 (1970).
- [IV.5] J. Zyss et D.S. Chemla, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Quantum Electronics - Principles and Applications Series, édité par D.S. Chemla et J. Zyss (Acad. Press, New York, 1987), vol. 1, p. 23.
- [IV.6] K.C. Rustagi et J. Ducuing, Opt. Commun. 10, 258 (1974).
- [IV.7] E. Heilbronner et H. Bock, *The HMO-Model and its Application* (Wiley, Londres, 1976).
- [IV.8] W.J. Hehre, L. Radom, P. v.R.Schleyer et J.A. Pople, *Ab Initio Orbital Theory* (Wiley, New York, 1986).
- [IV.9] J.P. Hermann, Thèse de doctorat, Université de Paris-syd, Centre d'Orsay (1974).
- [IV.10] J.P. Hermann et J. Ducuing, J. Appl. Phys. 45, 5100 (1974).
- [IV.11] P.L. Davies, Trans. Farad. Soc. 48, 789 (1952).
- [IV.12] H.F. Hameka, J. Chem. Phys. 67, 2935 (1977).
- [IV.13] P. Lambin, résultats non publiés (1985).
- [IV.14] C.S Yannoni et T.C. Clarke, Phys. Rev. Lett. 51, 1191 (1983).
- [IV.15] E.F. McIntyre et H.F. Hameka, J. Chem. Phys. 68, 3484 (1978).
- [IV.16] E.F. McIntyre et H.F. Hameka, J. Chem. Phys. 68, 5534 (1978).
- [IV.17] J. Zyss, J. Chem. Phys. 70, 3333 (1979).
- [IV.18] E.N. Svendsen, T. Stroyer-Hansen et H.F. Hameka, Chem. Phys. Lett. 54, 217 (1978).
- [IV.19] B.F. Levine et C.G. Bethea, J. Chem. Phys. 63, 2666 (1975).
- [IV.20] A.G. Whittaker, E.J. Watts, R.S Lewis et E. Sanders, Science 209, 1512 (1980).
- [IV.21] S.C. Shim et T.S. Lee, Bull. Korean Chem. Soc. 7, 357 (1986).

- [IV.22] K. Akagi, M. Nishiguchi, H. Shirakawa, Y. Furukawa et I. Harada, *Synth. Met.* **17**, 557 (1987).
- [IV.23] M. Kertesz, J. Koller et A. Azman, *J. Chem. Phys.* **68**, 2779 (1978).
- [IV.24] A. Karpfen, *J. Phys. C* **12**, 3227 (1979).
- [IV.25] H.H. Jaffé et M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy* (Wiley, New York, 1962).
- [IV.26] M.J. Rice, S.R. Phillpot, A.R. Bishop et D.K. Campbell, *Phys. Rev. B* **34**, 4139 (1986).
- [IV.27] J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **82**, 3808 (1985).
- [IV.28] M. Schott et G. Wegner, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Quantum Electronics - Principles and Applications Series, édité par D.S. Chemla et J. Zyss (Avad. Press, New York, 1987), vol. 2, p. 3.
- [IV.29] H. Sixl, dans *Polydiacetylenes, Synthesis, Structure and Electronic Properties*, NATO ASI Series **102** (Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985) p. 41.
- [IV.30] A. Karpfen, *J. Phys. C* **13**, 5673 (1980).
- [IV.31] J.L.Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, G. Nicolas et Ph. Durand, *J. Chem. Phys.* **75**, 255 (1981).
- [IV.32] C. Sauteret, J.P. Hermann, R. Frey, F. Pradère, J. Ducuing, R.H. Baughman et R.R. Chance, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 056 (1976).
- [IV.33] F. Wudl et S.P. Bitler, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4685 (1986).
- [IV.34] V.P. Bodart, J. Delhalle, J.M. André et J. Zyss, dans *Polydiacetylenes, Synthesis, Structure and Electronic Properties*, NATO ASI Series **102** (Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985) p. 125.
- [IV.35] H. Eckardt, D.S Boudreaux et R.R. Chance, *J. Chem. Phys.* **87**, 4116 (1986).
- [IV.36] A. Karpfen et J. Petkov, *Theor. Chim. Acta* **53**, 65 (1979).
- [IV.37] J.O. Morley, communication personnelle.
- [IV.38] J.F. Nicoud et R.J. Twieg, dans *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Quantum Electronics - Principles and Applications Series, édité par D.S. Chemla et J. Zyss (Avad. Press, New York, 1987), vol. 2, p. 255.
- [IV.39] M. Dory, J. Delhalle, communication personnelle.
- [IV.40] H. Irgartinger et W. Götzmann, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **25**, 340 (1986).

- [IV.41] K. Ruitenberg, R. Kleijn, C.J. Elsevier, J. Meijer et P. Vermeer, *Tetrahedron Lett.* 22, 1451 (1981).
- [IV.42] R.B. Heimann, J. Kleiman et N.M. Salansky, *Nature* 306, 164 (1983).
- [IV.43] W.J. Hehre et J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6941 (1975).
- [IV.44] C.W. Bock, P. George et M. Trachtman, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 109, 1 (1984).
- [IV.45] H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* 16, 840 (1948).
- [IV.46] S. Dähne et F. Moldenhauer, *Prog. Phys. Org. Chem.* 15, 1 (1985).
- [IV.47] C. Cojan, Thèse de doctorat, Université de Paris-sud, Centre d'Orsay (1977).
- [IV.48] I.R. Girling, N.A. Cade, P.V. Kolinsky, J.D. earls, G.H. Cross et I.R. Peterson, *Thin Solid Films* 132, 101 (1985).
- [IV.49] D.L. Smith et H.R. Luss, *Acta Cryst.* B28, 2793 (1972).
- [IV.50] R.W. Bigelow et H.J. Freund, *Chem. Phys.* 107, 159 (1986).
- [IV.51] J. Baudet, L. Crajcar et G. Berthier, *Comptes Rendus Acad. Sciences Paris* 299, 149 (1984).
- [IV.52] a. D.S. Boudreaux, R.R. Chance, J.L. Brédas et R. Silbey, *Phys. Rev. B* 28, 6927 (1983).
- b. R.R. Chance, D.S. Boudreaux, J.L. Brédas et R. Silbey, *Phys. Rev. B* 27, 1440 (1983).
- [IV.53] W.P. Su, J.R. Schrieffer et A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 42, 1698 (1979).
- [IV.54] S. Roth, *Z. Phys. B* 64, 25 (1986).
- [IV.55] W. Göhring, S. Roth et M. Hanack, *Synth. Met.* 17, 259 (1987).
- [IV.56] E. Younang, J. Delhalle et J.M. André, *New J. Chem.* 11, 403 (1987).
- [IV.57] J.D. Mee, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4712 (1974).
- [IV.58] J.D. Mee, *J. Org. Chem.* 42, 1035 (1977).
- [IV.59] J.D. Mee et D.M. Sturmer, *J. Org. Chem.* 42, 1041 (1977).
- [IV.60] D.G. Smith et H.R. Luss, *Acta Cryst.* B31, 402 (1975).
- [IV.61] J.L. Brédas, B. Thémans et J.M. André, *Phys. Rev. B* 26, 6000 (1982).
- [IV.62] A.F. Garito, C.C. Teng, K.Y. Wong et O. Zammani-Khamiri, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 106, 219 (1984).

ANNEXE

Liste des publications relatives à ce travail

1. "Prediction of Longitudinal Electric Polarizabilities of Conjugated Chain Molecules by Scaling of Ab Initio Calculations"
V.P. Bodart, J. Delhalle, J.M. André et J. Zyss,
Can. J. Chem. 63, 1631-1634 (1985).
2. "Structural Dependence of the Longitudinal Electric Polarizability of Finite Polyene Chains: an Ab Initio Study"
V.P. Bodart, J. Delhalle, J.M. André et J. Zyss,
dans "Polydiacetylenes: Synthesis, Structure and Electronic Properties" édité par D. Bloor et R.R. Chance (Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1984), pp. 125-134.
3. "Ab Initio Study of the Influence of Molecular Structure on the Static Polarizability of Conjugated Chains"
V.P. Bodart, J. Delhalle et J.M. André,
dans "Electronic Properties of Polymers and Related Compounds" édité par H. Kuzmany, M. Mehring et S. Roth, (Springer Series in Solid State Sciences, Springer Verlag, Berlin, 1985), vol. 63, pp. 148-151.
4. "Equilibrium Geometry and Longitudinal Electric Polarizability of Allene, Diallylene, and Triallene: An Ab Initio Study"
J. Delhalle, V.P. Bodart, M. Dory et J.M. André,
Int. J. Quantum Chem. S19, 313-321 (1986).
5. "Calculations of First- and Second-Order Non-Linear Molecular Hyperpolarizabilities by perturbation methods: 1. An Efficient Method for Evaluating Time-Independent Hyperpolarizabilities"
J.G. Fripiat, C. Barbier, V.P. Bodart et J.M. André,
J. Comput. Chem. 7, 756 (1986).
6. "Trends in Calculations of Polarizabilities and Hyperpolarizabilities of Long Molecules"
J.M. André, C. Barbier, V.P. Bodart et J. Delhalle,
dans "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", édité par D.S. Chemla et J. Zyss (Acad. Press, New York, 1987) vol. 2, pp 137-158.
7. "Finite Hydrocarbon Chains Incorporating Cumulenenic Structures. Prediction by Ab Initio calculations of their equilibrium geometry and electric polarizability"
V.P. Bodart, J. Delhalle, M. Dory, J.G. Fripiat et J.M. André,
J. Opt. Soc. Am. B. 4, 1047 (1987).