

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix -Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

**CENTRE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCE, TECHNOLOGIE ET
GEOSCIENCES**

**UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN
PHYSIQUE ET APPLICATIONS**

B.P 812 Yaoundé

Email: crfd_stg@ uy1.uninet.cm



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace -Work -Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

**POSTGRADUATE SCHOOL FOR
SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCE**

**RESEARCH AND POSTGRADUATE
TRAINING UNIT FOR PHYSICS
AND APPLICATIONS**

P.O. BOX 812 Yaoundé

Email: crfd_stg@ uy1.uninet.cm

**LABORATOIRE DE MECANIQUE, MATERIAUX ET STRUCTURES
MECHANICS, MATERIALS AND STRUCTURE LABORATORY**

THESE DE DOCTORAT/PHD

***Etude Hartree-Fock et DFT des propriétés électroniques et
d'optique non-linéaire de la 2-styrylquinoléine fonctionnalisée au
Méthacrylate de Méthyle***

Thèse présentée en vue de l'obtention du Doctorat/PhD en Physique

Option : Sciences des Matériaux

Par

NOUDEM Patrick

Matricule : 07W733

Master en Physique option Sciences des Matériaux

Sous la supervision de :



FOUEJIO David, Chargé de Cours

Université de Yaoundé 1

ZEKENG Serge Sylvain, Professeur

Université de Yaoundé 1

Année académique : 2022-2023

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix -Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

**CENTRE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCE, TECHNOLOGIE ET
GEOSCIENCES**

**UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN
PHYSIQUE ET APPLICATIONS**

B.P 812 Yaoundé

Email: crfd_stg@ uy1.uninet.cm



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace -Work -Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

**POSTGRADUATE SCHOOL FOR
SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCE**

**RESEARCH AND POSTGRADUATE
TRAINING UNIT FOR PHYSICS
AND APPLICATIONS**

P.O. BOX 812 Yaoundé

Email: crfd_stg@ uy1.uninet.cm

LABORATOIRE DE MECANIQUE, MATERIAUX ET STRUCTURES
MECHANICS, MATERIALS AND STRUCTURE LABORATORY

THESE DE DOCTORAT/PHD

***Etude Hartree-Fock et DFT des propriétés électroniques et
d'optique non-linéaire de la 2-styrylquinoléine fonctionnalisée au
Méthacrylate de Méthyle***

Thèse présentée en vue de l'obtention du Doctorat/PhD en Physique

Option : Sciences des Matériaux

Par

NOUDEM Patrick

Matricule : 07W733

Master en Physique option Sciences des Matériaux

Sous la supervision de :

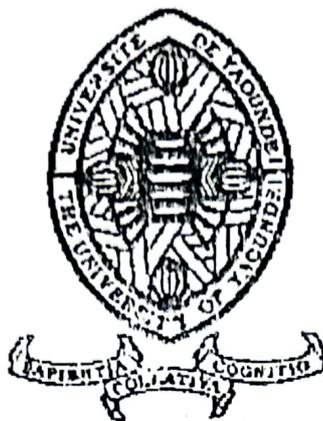
FOUEJIO David, Chargé de Cours

Université de Yaoundé 1

ZEKENG Serge Sylvain, Professeur

Université de Yaoundé 1

Année académique : 2022-2023



DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DEPARTMENT OF PHYSICS

ATTESTATION DE CORRECTION DE LA THÈSE DE DOCTORAT/Ph.D

Nous, Professeur NANA ENGO Serge Guy et Professeur NDJAKA Jean-Marie Bienvenu, respectivement Examinateur et Président du jury de la Thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur NOUDEM Patrick, Matricule 07W733, préparée sous la direction du Docteur FOUEJIO David et du Professeur ZEIKENG Serge Sylvain, intitulée : « Etude Hartree-Fock et DFT des propriétés électroniques et d'optique non-linéaire de la 2-styrylquinoléine fonctionnalisée au Méthacrylate de Méthyle », soutenue le Lundi, 12 Juin 2022, en vue de l'obtention du grade de Docteur/Ph.D en Physique, Spécialité Mécanique, Matériaux et Structure, Option Sciences des Matériaux, attestons que toutes les corrections demandées par le jury de soutenance ont été effectuées.

En foi de quoi, la présente attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé le 19 JUIN 2023

Examinateur



Le Chef de Département de Physique

Le Président du jury

Pr NANA ENGO Serge Guy

Pr NDJAKA Jean-Marie Bienvenu

Pr NDJAKA Jean-Marie Bienvenu

DEDICACE

Je dédie cette thèse :

- A ma maman **NGUEDIA Colette**, qui n'a jamais cessé de m'encourager et de me soutenir de façon multiforme pour la réalisation d'un parcours universitaire de type long, qui aura été semé d'énormes embûches et difficultés mais que nous avons su traverser jusqu'ici.
- A mon **feu papa TSAFACK Pierre**, pour l'énorme sacrifice qu'il a consenti le long de son séjour sur terre pour mon éducation et pour la promotion de la transmission des connaissances scolaires à des milliers de jeunes Camerounais.

Que ce travail soit vu comme une transformation en une entité réelle de ces nombreuses années que vous avez consacrées à m'encourager et à miser dans un projet qui jadis fut virtuel. Que cette thèse de Doctorat/PhD couronne vos soutiens et encouragements inconditionnels durant toutes ces années.

REMERCIEMENTS

« **A tout seigneur tout honneur** » dit la maxime, nous rendons grâce au Seigneur **Dieu Tout-Puissant** pour avoir donné la santé aux uns et aux autres, les opportunités, la force, l'intelligence et les moyens pour mener à bout ce travail : Seigneur à toi toute la gloire, nous te disons merci.

La réalisation d'une thèse est la résultante d'un ensemble de contributions multiformes hormis celle de l'auteur principal. Qu'il nous soit permis ici de dire merci à certains de ces acteurs directs et indirects ayant fortement contribué à la production, la défense et l'amélioration de ce travail de thèse. Je tiens à remercier le personnel administratif et académique de l'Université de Yaoundé 1, de façon non exhaustive nous exprimons notre gratitude :

- Au **Recteur de l'Université de Yaoundé 1**, le Professeur **SOSSO Aurélien Maurice** qui a donné une chance à ce travail d'être réalisé et défendu.
- Au **Doyen de la Faculté des Sciences**, le Professeur **TCHOUANKEU Jean Claude** dont l'établissement sous sa responsabilité a offert l'opportunité à ce travail d'être réalisé.
- Au **Chef de Département de Physique et Chef du Laboratoire de la spécialité Sciences des Matériaux**, le Professeur **NDJAKA Jean-Marie Bienvenu**.
- Au **Coordonnateur du Centre de Recherche et de Formation Doctorale en Sciences, Technologie et Géosciences (CRFD/ STG)** : le Professeur **PEGNYEMB Dieudonné** pour la supervision de la conformité et des procédures administratives liées à la thèse.
- Au **Coordonnateur de l'Unité de Recherche et de Formation Doctorale en Physique et Applications (URFD/ PA)** : le Professeur **OWONO OWONO Luc Calvin** pour la supervision des procédures académiques et administratives liées à la thèse.
- Au **Superviseur de thèse**, le Professeur **ZEKENG Serge Sylvain**, qui a bien voulu mettre toute son expertise et sa rigueur scientifique acquise durant ces années au service de la Physique à la supervision de ce travail, malgré ses nombreuses sollicitations.
- Au **Directeur de thèse**, le Docteur **FOUEJIO David**, qui m'a offert l'opportunité d'effectuer ce travail de doctorat après celui de master auprès de lui, il m'a accueilli et à soigneusement veillé à la réalisation de ce travail dans la rigueur et la précision qui le caractérisent et ce en dépit de ses nombreuses occupations.

Nous adressons nos remerciements sincères et marquons notre profonde gratitude à tous les membres du jury qui ont accepté de faire valoir leur expertise à l'évaluation et à la valorisation de ce travail de thèse aux côtés du Superviseur et du Directeur de thèse plus haut cités ; depuis la présentation et l'audition, sans oublier l'expertise, il s'agit notamment du :

- **Pr NDJAKA Jean-Marie Bienvenu**, Professeur à l'Université de Yaoundé 1, **Président du jury**
- **Pr ESSIMBI ZOBO Bernard**, Professeur à l'Université de Yaoundé 1, **Membre du jury**
- **Pr NANA ENGO Serge Guy**, Professeur à l'Université de Yaoundé 1, **Membre du jury**
- **Pr TCHOFFO Martin**, Professeur à l'Université de Dschang, **Membre du jury**
- **Pr WAKATA Annie Sylvie**, Maître de Conférences à l'Université de Yaoundé 1, **Membre du jury**

Nous tirons aussi une marque de reconnaissance à tous les **Enseignants du Département de Physique (UY1)** qui m'ont sorti de l'ignorance scientifique de façon progressive par l'ensemble de leurs connaissances à moi transmises et ce depuis la licence 1. De façon non exhaustive nous évoquons le : **Pr MANGUELLE DICOUM Eliézer**, **Pr OWONO ATEBA Pierre**, **Pr KOFANE Timoléon crépin**, **Pr NKANKAM KAMGA François**, **Pr MBANE BIOUELE César**, **Pr EKOBENA FOUDA Henri Paul**, feu **Pr OBOUNOU Marcel**, **Pr TCHAWOUA Clément**, **Pr BEN BOLIE Germain Hubert**, **Dr MAGA**, **Pr NDOP Joseph**, **Pr NDJANDJOCK NOUCK Philippe**, **Pr PEMHA ELKANA** , **Pr EYEBE FOUDA Jean Sire**, **Dr WOULACHE Rosalie laure**, **Pr DJUIDJE KENMOE Germaine**, **Pr NANA MBENDJO Blaise Roméo**, **Pr SAIDOU**, **Pr WAKATA Annie Sylvie**, **Dr TCHOFFO Fidèle**, **Dr EDONGUE Hervais**, **Pr MBONO SAMBA Yves Christian**.

Nous témoignons toute notre gratitude à deux Enseignants de la thématique de recherche DFT au Cameroun, sur les simulations quantiques avec le code Gaussian et les collaborations scientifiques avec eux, il s'agit notamment du :

- **Professeur TCHANGNWA NYA Fridolin**, Chef de Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Maroua.
- **Professeur GEH Wilson EJUH**, Enseignant à l'IUT Fotso victor de Bandjoun et à Polytechnique de Bamenda.

Nous tenons au travers de ces quelques lignes dire merci de façon exceptionnelle à des Enseignants nous ayant guidé le long du parcours par la qualité de leurs visions de la science, la richesse des échanges avec eux et les innombrables conseils, humblement nous voulons dire merci :

- Au **Professeur KOFANE Timoléon crépin**, ancien Chef de Département de Physique de l'Université de Yaoundé 1.

- Au **Professeur NSANGOU Mama**, Enseignant au Département de Physique de l'ENS Maroua.
- Au **Professeur NZENGWA Robert**, ancien Doyen de la Faculté de Génie Industriel de l'Université de Douala (Ex-FGI) désormais ENSPD.

Arriver à cette phase d'études universitaires a vu un ensemble de contributions en termes d'enseignements et d'initiations à la recherche autres que celles reçues de l'Université de Yaoundé 1, mais ayant elles aussi contribué à affiner et améliorer nos capacités à mener un travail de recherche.

À cet égard nous tenons à rendre la gratitude :

- Au **Professeur DOKA YAMIGNO**, Directeur de l'Ecole des Mines et Pétroles de Kaélé, qui fut mon encadreur du DIPES 2. A lui et à tous les Enseignants des Départements de Physique et de Chimie de l'ENS Maroua nous disons merci pour les Enseignements et la rigueur dans le travail.
- Au **Professeur MALWE Hubert**, qui fut sous le contrôle de l'encadreur principal, le premier à guider mes pas lors de mon initiation à la recherche. Pour la qualité des discussions scientifiques et conseils reçus auprès de lui, j'adresse mon merci ainsi qu'aux Enseignants du Département de physique de l'Université de Maroua.
- Au **Professeur AMBA Jean Chills**, Chef de Division des Affaires Académiques, de la Recherche et de la Coopération à l'Institut Supérieur d'Agriculture, du Bois, de l'Eau, et de l'Environnement de Bertoua, qui fut mon encadreur lors de mon projet de fin d'études d'ingénieur assisté de l'Ingénieur **MBELEN A RIM François Xavier**. Aux deux ainsi qu'à tous les Enseignants du Département de Génie civil de l'ENSPD, nous disons merci pour l'initiation au travail en volume et en qualité sous des contraintes fortes et aux nombreux conseils.

Nous tenons aussi à remercier à hauteur de leurs engagements pour la mise sur pied de ce travail les jeunes chercheurs et camarades de promotion suivants pour leur forte implication :

- Le **Dr MVEME Come Damien Désiré**, pour l'ensemble de ses contributions scientifiques, didactiques, matérielles et calculs théoriques.
- Le **Dr FANKAM FANKAM Jean baptiste**, pour ses conseils, ses encouragements et les discussions scientifiques dont il m'a fait bénéficier.
- Le **Dr ABOMO ABEGA Francois Xavier**, pour ses conseils, ses encouragements, et son oreille attentive.

Nous adressons nos remerciements aux jeunes chercheurs du Laboratoire de Sciences de Matériaux dont les travaux ont su paver le chemin que nous empruntons aujourd'hui, nous pouvons citer sans exhaustivité aucune, les Docteurs : **OTTOU, YOSSA, TADJOUTEU, NJEUMEN, FONKEM, OLINGA** et **TEYOU**.

Nous tenons à remercier à titre spécial, Monsieur **TSAFACK ZAMBOU Franklin** pour la mise à disposition des unités de calcul numérique et pour ses encouragements, ainsi que Monsieur **NGANI Charles Patrick** pour le don d'un ordinateur afin de faciliter le déroulement des travaux. Nous remercions le collègue CEFTI et son laboratoire d'informatique.

Nous rendons à présent la gratitude aux structures sociales qui ont subi ce projet, nous voulons ainsi dire merci à la **famille TSAFACK** toute entière : **Amélie DONFACK, Ingrid MAGNIDONG, Hervé TIWA, franklin ZAMBOU, GAELLE MBOUZANG, Jorel DONFACK** sans oublier **Ange DOUGUE**, trouvez ici mes chers frères et sœurs l'expression de ma profonde reconnaissance pour le soutien constant et multiforme. A Mr **KOUTSING KAAFACK Faustin judice** et sa famille, mon second tuteur qui aura été là dès le début jusqu'à la fin de ce projet universitaire. A titre spécial **au feu Dr NGANI Jules** et sa famille, mon premier tuteur qui montra en premier le chemin qui mène au doctorat et avec qui depuis le début du parcours universitaire faire une thèse a toujours été un objectif à réaliser et une consigne à mon égard. Nous remercions les grandes familles **TETEMSING, TEIKEU TSAFACK** et **FO'OKA**, merci pour la qualité des rapports humains et la patience durant ces nombreuses années universitaires.

Je remercie mes amis(es) : **Dr BACHIROU, Ing. DONGMO KENFACK, Dr NDE, Dr TAPI, M. MBOUWE, Docteur YOUMBI, Dr ISSEPE, Dr PEHA, Dr NGOUNOU, Dr ZANGA, M. MOUADJE, M. RIBOUEM, Dr MBOUH SOH, Ing. TEKAM, M. DJOMENI, Docteur Um Nyobe, Mlle NZALI, Ing. MBENDANG, Mlle NOUPEPONG, Ing. TAGNE NKOUNGA, Ing. FENKEU, Ing. WOFO, Ing. DONGMO ZEBAZE, Ing. TIAM, Ing. YAMAI, Ing. TAGNE, Mlle YOUMBA, Ing. MOUGANG, M. KAMGA, M. NZOMBI**. Toute la promotion de master 2016, mon Chef de structure, le **Directeur ZOUMA Jean pierre** et les collègues. Je remercie en plus toutes les personnes qui bien que n'étant pas citées ici, ont de près ou de loin, contribué à l'aboutissement de ce travail de thèse.

Je voudrais spécialement remercier ma fiancée **NINKON TIWA WOLEGUICK Soly**, qui partage désormais ma vie, pour son soutien multiforme pendant ce projet. Je lui renouvelle à travers ces quelques lignes tout mon amour et mon merci une fois encore pour sa compréhension des enjeux.

RESUME

Dans cette thèse, nous réalisons des calculs de mécanique quantique au moyen de la méthode de Hartree-Fock et de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour la DFT, les trois fonctionnelles d'échange-corrélation : B3LYP, B3PW91 et WB97XD sont choisies et implémentées. Nos investigations portent en premier lieu sur le calcul des propriétés électroniques et d'optique non-linéaire, et en second lieu sur les propriétés spectroscopiques (Raman, IR, UV et visible), optoélectroniques, thermodynamiques et structurales de 7 composés de la famille des styrylquinoléines. Il s'agit des chromophores de 2-styrylquinoléine (M01) et de 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02) qui à l'issue de leur fonctionnalisation au MMA donnent respectivement naissance à deux nouveaux chromophores à savoir le 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et le 2-[2-(4-nitrophényl) éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2). Le dopage au potassium du matériau M1 avec un et deux atomes de potassium permettra d'obtenir deux nouveaux monomères (M3 et M4) tandis que l'insertion d'un potassium dans M2 permettra de concevoir le monomère M5. La problématique globale des travaux repose sur la détermination des propriétés intrinsèques de ces 7 chromophores et la mise en évidence des apports de la fonctionnalisation et du dopage sur les propriétés des matériaux. Au plan électronique nous avons obtenu avec la B3LYP des énergies de gap de 3,920 eV et 3,527 eV pour les molécules de M01 et de M02 respectivement, ce qui permet de conclure qu'il s'agit de semiconducteurs. Après fonctionnalisation nous avons obtenus 3,807 eV et 3,408 eV pour M1 et M2 respectivement, soit de légères diminutions qui conduisent à la conservation du caractère semiconducteur avec amélioration de celui-ci. Dans les monomères issus du dopage nous avons obtenus des énergies de gap de 2,89 eV pour M3 ; 2,644 eV pour M4 et 2,573 eV pour M5, c'est à dire de fortes réductions de l'ordre de 1eV qui montrent que nous avons obtenus de meilleurs semiconducteurs organiques par dopage. Les 2-styrylquinoléines se montrent dès lors sensibles et favorables au dopage de type n qui consiste à transférer des électrons dans le système tout en réduisant la largeur de la bande interdite suite à l'action du métal alcalin. Du point de vue de la réactivité et de la stabilité, la détermination des descripteurs globaux montre que toutes ces molécules sont stables et peuvent se prêter à des réactions chimiques avec d'autres composés. Nous observons que la capacité à céder des électrons passe de 3,372 eV(M01) à 3,25 eV(M1) après fonctionnalisation et décroît jusqu'à 2,66 eV(M3) et 2,27 eV(M4) après dopage. Ces diminutions sont cohérentes avec la baisse des largeurs des bandes interdites enregistrée et cela traduit l'existence d'un transfert de charges intramoléculaire significatif consequent à la fonctionnalisation et au dopage. Au plan optique, l'hyperpolarisabilité de premier ordre β et de second ordre γ nous donne respectivement à travers la fonctionnelle WB97XD des valeurs de $15,967 \times 10^{-30}$ esu et $138,269 \times 10^{-36}$ esu pour le matériau de base M01, et après la fonctionnalisation on obtient $32,725 \times 10^{-30}$ esu pour β et $321,190 \times 10^{-36}$ esu pour le matériau M1. Ces valeurs en forte hausse traduisent non seulement la conservation du bon comportement optique tel que souhaité dans les monomères formés mais aussi une amélioration significative de cette caractéristique. La présence d'un injecteur d'électrons dans les bandes électroniques va engendrer des croissances encore plus fortes traduites par des valeurs de $112,214 \times 10^{-30}$ pour β et $1318,863 \times 10^{-36}$ pour γ dans le système dopé M3. En définitive, il ressort que la fonctionnalisation et le dopage de type n sont de bonnes approches en vue d'améliorer les caractéristiques électroniques et optiques des chromophores de 2-styrylquinoléine. En effet, les propriétés des 7 matériaux étudiés ici montrent que ceux-ci sont thermodynamiquement stables, et pourraient constituer de potentiels candidats à des applications diverses telles que : la génération de la 2nd et 3^e harmonique, les OLEDs, les PLEDs et les commutateurs optiques.

Mots clés : 2-Styrylquinoléine, DFT, Dopage, Energie de gap, Optique non linéaire, Fonctionnalisation

ABSTRACT

In this thesis, we perform quantum mechanical calculations using the Hartree-Fock method and the Density Functional Theory (DFT). For the DFT, the three exchange-correlation functionals: B3LYP, B3PW91 and WB97XD are chosen and implemented. Our investigations focus firstly on the calculation of electronic and nonlinear optical properties, and secondly on the spectroscopic (Raman, IR, UV and visible), optoelectronic, thermodynamic and structural properties of compounds of the styrylquinoline family. These are the chromophores of 2-styrylquinoline (M01) and 2-(3-nitrostyryl)quinoline (M02) which after functionalization with MMA give respectively two new chromophores 2-(2-Phenylthienyl)quinolin-8-yl 2-methylpropyl-2-enoate (M1) and 2-[2-(4-nitrophenyl)ethenyl]quinolin-8-yl 2-methylpropyl-2-enoate (M2). The potassium doping of the material M1 with one or two potassiums will allow to obtain two new monomers (M3) and (M4) respectively while the insertion of one potassium atoms in M2 will allow to design the monomer M5. The global problematic of the work is based on the determination of the intrinsic properties of these 7 molecular systems and the illustration of the contributions of the functionalization and the doping on the properties of the materials. At the electronic level we obtained with B3LYP gap energies of 3.920 eV and 3.527 eV for M01 and M02 molecules respectively, which allows us to conclude that they are semiconductors. After functionalization we obtained 3.807 eV and 3.408 eV for M1 and M2 respectively, i.e. slight decreases which lead to the conservation of the semiconductor character with improvement of this one. In the doped monomers we obtained gap energies of 2.89 eV for M3, 2.644 eV for M4 and 2.573 eV for M5, strong decreases of the order of 1eV which show that we have obtained better organic semiconductors by doping. The 2-styrylquinolines are therefore sensitive and favorable to n-type doping which consists in adding electrons in the system while reducing the band gap due to the action of the alkali metal. From the point of view of reactivity and stability, the determination of the global descriptors shows that all these molecules are stable and can lend themselves to chemical reactions with other compounds. We observe that the ability to give up electrons increases from 3.372 eV (M01) to 3.25 eV (M1) after functionalization and decreases to 2.66 eV (M3) and 2.27 eV (M4) after doping. These decreases are consistent with the decrease of the band gap widths recorded and this translates the existence of a significant intramolecular charge transfer consequent to the functionalization and doping. Optically, the first-order β and second-order γ hyperpolarizability gives us respectively through the WB97XD functional values of 15.967×10^{-30} esu and 138.269×10^{-36} esu for the base material M01, and after functionalization we obtain 32.725×10^{-30} esu for β and 321.190×10^{-36} esu for the material M1. These sharply increased values reflect not only the retention of the good optical behavior as desired in the formed monomers but also a significant improvement in this characteristic. The presence of an electron injector in the electronic bands will generate even stronger growths reflected by values of 112.214×10^{-30} esu for β and 1318.863×10^{-36} esu for γ in the doped M3 system. Ultimately, it is found that functionalization and n-type doping are good approaches to improve the electronic and optical characteristics of 2-styrylquinoline chromophores. Indeed, the properties of the 7 materials studied here show that they are thermodynamically stable, and could be potential candidates for various applications such as: 2nd harmonic generation, frequency triplification, OLEDs, PLEDs and optical switches.

Keywords: 2-Styrylquinoline, DFT, Doping, Gap Energy, Nonlinear Optic, Fonctionalization

TABLE DES MATIÈRES

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
RESUME	vi
ABSTRACT.....	vii
TABLE DES MATIÈRES.....	viii
LISTE DES FIGURES	xv
LISTE DES TABLEAUX	xix
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xxiii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTERATURE.....	7
Introduction.....	7
1. Généralités sur l'optique	7
1.1. Définition et domaines optiques	7
1.2. Optique linéaire.....	7
1.2.1. Le moment dipolaire.....	8
1.2-2. La polarisabilité.....	8
1.3- Optique Non linéaire	9
1.3.1. Origine de l'optique non linéaire.....	9
1.3.2. Applications pratiques de l'optique non linéaire	10
1.3.3. Matériaux organiques et applications pratiques en optique non linéaire	10
1.3.4. L'hyperpolarisabilité.....	11
1.3.5. La susceptibilité optique.....	12
1.4 Matériaux organiques ayant des propriétés optiques non linéaires exceptionnelles : cas des chromophores.....	14
1.4.1. Les azobenzènes et les diaryléthylènes	14
1.4.2. Les styrylquinoléines	15
2. Généralités sur l'électronique organique	15
2.1. Polymère π -conjugué et semiconducteur	15
2.2. Propriétés électroniques de base	17
3. Généralités sur l'optoélectronique.....	19
3.1. L'optoélectronique	19
3.2. Le champ électrique	20
3.3. Le déplacement électrique ou induction électrique	20
3.4. La densité de polarisation	20

3.5. La susceptibilité électrique	20
3.6. L'indice de réfraction (n).....	21
4. Généralités sur les descripteurs globaux de la réactivité	21
4.1. Le potentiel chimique	21
4.2. L'électronégativité	22
4.3. La dureté et la souplesse	22
4.4. L'indice d'électrophilicité et de nucléophilicité	22
4.5. Charge maximale transférée	23
5. Propriétés d'absorption	23
5.1. Spectroscopie électronique et notion de chromophore	23
5.2. Transitions électroniques et couleurs d'absorption.....	25
5.3. Processus photophysiques monomoléculaires	26
6. La spectroscopie infrarouge.....	28
7. Propriétés thermodynamiques	29
7.1. Energie thermique.....	30
7.2. Capacité calorifique	30
7.3. Enthalpie	30
7.4. Energie de vibration du point zéro.....	31
8. Méthacrylate de méthyle (MMA) et Polyméthacrylate de méthyle (PMMA).....	31
8.1. Généralités.....	31
8.2. Formule brute, formule développée et nomenclature.....	32
8.3. Propriétés physiques, chimiques et réactivité.....	32
8.4. MMA et Fonctionnalisation.....	32
9. Molécules et monomères de styrylquinoléine	35
9.1. Historique, Transfert de charges intramoléculaire (ICT) et propriétés photochimiques	35
9.2. De la styrylquinoléine à la 2-styrylquinoléine.....	36
9.3. Rapport de synthèse de la 2- styrylquinoléines	37
9.4. 2- styrylquinoléines et propriétés photochimiques.....	39
9.5. Monomères de styrylquinoléines et rapport de synthèse.....	39
Conclusion	41
CHAPITRE 2 : BASES THEORIQUES, MÉTHODOLOGIE ET MATERIAUX.....	42
Introduction.....	42
1. L'équation de Schrödinger.....	42
2. Résolution de l'équation de Schrödinger	43
2.1 L'approximation de Born - Oppenheimer (BO)	43
2.2 L'approximation de Hartree ou méthode de Hartree	45
3. Méthode de Hartree-Fock(HF)	45

3.1 Formalisme et principe de la méthode.....	45
3.2 Formulation de la méthode de Hartree-Fock.....	47
3.3 Les méthodes post-Hartree-Fock : formulation de la corrélation électronique.....	48
4. Méthodes semi-empiriques.....	50
5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	51
5.1 La Densité électronique.....	51
5.2 Les théorèmes de la DFT.....	52
5.3 Les équations de Kohn et Sham : approche orbitélaire.....	54
5.4 La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	56
5.5 Les fonctionnelles hybrides.....	57
5.5.1 La fonctionnelle B3LYP.....	58
5.5.2 La fonctionnelle B3PW91.....	58
5.6 Les fonctionnelles corrigées pour les longues distances (LC-DFT).....	58
5.6.1 La fonctionnelle WB97XD.....	59
5.6.2 La fonctionnelle CAM-B3LYP.....	59
5.7 Cycle d'auto - cohérence de la DFT.....	60
6. Les fonctions de base.....	61
6.1. Types de fonctions de base.....	62
6.2. Les fonctions de base Pople.....	62
7. Présentation du code de simulation Gaussian 09 et GaussView 6.0.....	63
7.1. Gaussian 09.....	63
7.2. GaussView 6.0.....	64
8. Détails des simulations.....	64
8.1 Modélisation.....	64
8.2 La simulation.....	64
8.3 Visualisation et exploitation des résultats.....	65
9. Matériaux.....	66
9.1. Définition, composition et nomenclature des matériaux.....	66
9.2. Les molécules de 2-styrylquinoléine (2-SQ) et de 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (2-SQN).....	67
9.3 Les monomères non dopés : le 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et le 2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate(M2).....	70
9.3.1 Le monomère de 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1).....	70
9.3.2 Le monomère de 2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate(M2).....	71
9.4 Les monomères dopés.....	73
9.4.1 Le dopage.....	73

9.4.2. Monomères dérivés à un seul potassium	74
9.4.3. Monomère dérivé à deux potassiums	77
Conclusion	78
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	79
Introduction.....	79
Partie A : CHROMOPHORES DE 2-STYRYLQUINOLEINE ET DE 2-(3-NITROSTYRYL) QUINOLEINE79	
A.1. Paramètres moléculaires.....	79
A.1.1. Paramètres structuraux de la 2-Styrylquinoléine	79
A.1.2. Paramètres structuraux de la 2-(3-nitrostyryl) quinoléine	80
A.2. Analyse vibrationnelle.....	81
A.3. Thermodynamique	83
A.4. Propriétés électroniques et analyse des orbitales moléculaires frontières (FMO)	85
A.4.1. HOMO-LUMO	85
A.4.2. Affinité électronique - Energie d'ionisation.....	88
A.5. Descripteurs chimiques.....	89
A.6. Spectres d'absorption et fluorescence	90
A.6.1. Spectre d'absorption	90
A.6.2. Fluorescence.....	93
A.7. Optoélectronique	94
A.8. Optique.....	97
A.8.1. Optique linéaire.....	97
A.8.2. Optique non linéaire en mode statique.....	99
A.8.3. Hyperpolarisabilité dynamique de premier ordre	102
A.8.4. Hyperpolarisabilité dynamique de second ordre.....	103
A.8.5. Susceptibilité de second ordre.....	105
A.8.6. Susceptibilité optique de troisième ordre (χ^3).....	107
Conclusion	108
Partie B : CHROMOPHORES DE 2-STYRYLQUINOLEINE ET DE 2-(3-NITROSTYRYL) QUINOLEINE FONCTIONNALISES AU METHACRYLATE DE METHYLE(MMA).....	109
B.1. Paramètres moléculaires	109
B.1.1. Longueurs des liaisons	109
B.1.2. Angles de valence.....	109
B.1.3. Influence du méthacrylate de méthyle	110
B.2. Analyse vibrationnelle.....	111
B.3. Thermodynamique	115
B.3.1. L'enthalpie libre de Gibbs.....	115
B.3.2. La capacité thermique Cv.....	116
B.3.3. Energie thermique et enthalpie.....	116

B.3.4- Influence du méthacrylate de méthyle sur les paramètres thermodynamiques	116
B.4. Propriétés électroniques et analyse des orbitales moléculaires frontières	116
B.4.1. Influence du méthacrylate de méthyle sur les propriétés électroniques.....	119
B.5. Descripteurs chimiques	120
B.5.1. La flexibilité ou douceur chimique	120
B.5.2. La dureté chimique.....	121
B.5.3. Le potentiel chimique.....	121
B.5.4. Indice d'électrophilicité.....	121
B.5.5. Le maximum de transfert de charges	122
B.5.4- Influence du méthacrylate de méthyle sur les descripteurs globaux de la réactivité.....	122
B.6. Spectroscopie UV-Vis	123
B.6.1. Spectre d'émission	123
B.6.2. Spectre d'absorption.....	125
B.6.3. Influence du méthacrylate de méthyle sur le spectre d'absorption	127
B.7. Optoélectronique	128
B.7.1. Le champ électrique moyen	129
B.7.2. L'indice de réfraction	129
B.7.3. Densité de polarisation	130
B.7.4. Influence du méthacrylate de méthyle sur les propriétés optoélectroniques.....	130
B.8. Optique linéaire et non linéaire	132
B.8.1. Optique linéaire	132
B.8.1.1. Le moment dipolaire	132
B.8.1.2. Polarisabilité et anisotropie.....	133
B.8.1.3. Réfractivité molaire.	134
B.8.1.4. Susceptibilité optique de premier et de second ordre	134
B.8.2. Optique non linéaire	135
B.8.2.1. Optique non linéaire en mode statique	135
B.8.3. Optique non linéaire en mode dynamique.....	137
B.8.3.1 Hyperpolarisabilité du premier ordre.....	137
B.8.3.2. Hyperpolarisabilité dynamique du second ordre	138
B.8.3.3. Susceptibilité du second ordre (χ^2)	139
B.8.3.4. Susceptibilité optique du troisième ordre (χ^3).....	140
B.8.3.5. Influence du méthacrylate de méthyle sur les propriétés d'optique linéaire et non linéaire	
	141
Conclusion	144
Partie C : DOPAGE DES MONOMERES PHOTOCHROMIQUES	145

C.1. Paramètres moléculaires.....	145
C.1.1. Monomère 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3).....	145
C.1.1.1. Longueurs des liaisons.....	145
C.1.1.2. Angles valenciens	146
C.1.2. Monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4).....	146
C.1.2.1. Longueurs des liaisons.....	146
C.1.2.2. Angles valenciens	147
C.1.3. Monomère 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5).....	147
C.1.3.1. Longueurs des liaisons.....	147
C.1.3.2. Angles valenciens	148
C.2. Spectres de vibrations.....	148
C.3. Thermodynamique.....	155
C.4. Propriétés électroniques et analyse des orbitales moléculaires frontières.....	157
C.4.1. Energie de gap.....	157
C.4.2. HOMO et LUMO.....	158
C.4.3. Energie d'ionisation (IP) et Affinité électronique (AE).....	161
C.5. Descripteurs chimiques.....	161
C.5.1. Potentiel chimique et électronégativité.....	162
C.5.2. L'indice global d'électrophilicité.....	163
C.5.3. Dureté chimique.....	163
C.6. Spectres UV-vis.....	163
C.6.2.1. Monomère dérivé avec un potassium M3.....	165
C.6.2.2. Monomère dérivé avec deux potassiums M4.....	166
C.6.2.2. Monomère dérivé avec un potassium contenant du nitro M5.....	166
C.7. Optoélectronique.....	167
C.7.1. Indice de réfraction.....	167
C.7.2. Champ électrique moyen.....	168
C.7.3. La polarisation électrique.....	169
C.7.3. La constante diélectrique.....	169
C.8. Optique.....	170
C.8.1. Optique en mode statique.....	170
C.8.1.1. Le moment dipolaire.....	170
C.8.1.2. La polarisabilité.....	172

C.8.1.3. Anisotropie de polarisabilité	173
C.8.1.4. Réfractivité molaire	173
C.8.1.5. Hyperpolarisabilité du premier ordre.....	173
C.8.1.6. Hyperpolarisabilité du second ordre statique.....	174
C.8.1.7. Tenseur de susceptibilité optique du premier ordre $\chi^{(1)}$	175
C.8.2. Optique non linéaire en mode dynamique.....	176
C.8.2.1. Hyperpolarisabilité du premier ordre.....	176
C.8.2.2. Hyperpolarisabilité du second ordre	177
C.8.2.3. Anisotropie de l'Hyperpolarisabilité.....	178
C.8.2.4. Susceptibilité de second ordre $\chi^{(2)}$	178
C.8.2.5. Susceptibilité de troisième ordre (χ^3)	180
Conclusion	181
<i>Conclusion générale</i>	183
Références.....	188
LISTE DES PUBLICATIONS ISSUES DE LA THESE	204
Annexe	i
A.1. 2-styrylquinoléine(M01), 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02).....	i
A.2. 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate que nous noterons (M1), 2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)	vi
A.3. 2-(2-Phényléthényle)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium M3, 2-(2-Phényléthényle)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 atomes de potassium M4, 2-[2-(4-nitrophényl) éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium M5.....	xii

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Différentes hybridations orbitales de l'atome de carbone : a.) hybridation sp^3 . b) hybridation sp^2 et c) hybridation sp	16
Figure 2. Quelques exemples de polymères conjugués : le trans-poly acétylène et le cis-poly acétylène.	16
Figure 3. Modification de la couleur de l'azobenzène par substitution d'un H par NH_2	24
Figure 4. Différents effets susceptibles d'affecter une transition électronique de base [97]	24
Figure 5. Couleurs de quelques chromophores polycycliques conjugués	26
Figure 6. Diagramme de Jablonski : absorption et évolution des états électroniques excités d'un chromophore. Positions relatives des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence [96].....	27
Figure 7. Modes de vibration d'un groupement plan XY_2 [107]	28
Figure 8. Formule développée du MMA [117]	32
Figure 9. Photoisomérisation de quelques chromophores de la famille des styrylquinoléines : (a) 2-styrylquinoléine [132], (b) 3-styrylquinoléine [133] , (c) 4-styrylquinoléine [134]. X représente l'atome d'azote (N) et R l'atome d'hydrogène(H).	36
Figure 10. Schéma de synthèse et structures chimiques de la 2-styrylquinoléine et de ses dérivés, d'après Roger Espinosa et al [34] et Budyka et al [33].....	37
Figure 11. Schéma de synthèse et structures chimiques des monomères de 2-styrylquinoléine fonctionnalisés au Méthacrylate de Méthyle (MMA) et ses dérivés : 3a) $R=H$, 3b) $R=NO_2$ [24, 29, 141].	39
Figure 12. Organigramme illustrant le procédé algorithmique de Hartree-Fock [146].	50
Figure 13. Cycle d'auto - cohérence de la DFT [107].	60
Figure 14. Les fonctions de base STO et GTO [172].	61
Figure 15. Structures optimisées et labelisées des molécules par la méthode DFT/B3LYP : (a) 2-styrylquinoléine (M01) (b) 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02).....	67
Figure 16. Structures optimisées et labelisées des molécules par la méthode DFT/B3PW91:(a) 2-styrylquinoléine (M01) (b) 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02).....	68
Figure 17. Structures optimisées et labelisées des molécules par la méthode HF : (a) 2-styrylquinoléine (M01) (b) 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02).....	69
Figure 18. Structures optimisées et labelisées des molécules par la méthode DFT/WB97XD:(a) 2-styrylquinoléine (M01) (b) 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02).....	69

Figure 19. Structures optimisées et marquées du monomère intrinsèque de 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) en utilisant nos 4 méthodes sur la base 6-311G (d, p) : (a) HF, (b) B3PW91, (c) WB97XD, (d) B3LYP	70
Figure 20. Structures optimisées et marquées du monomère 2-[2-(4-nitrophenyl)ethenyl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate(M2) en utilisant nos 4 méthodes sur la base 6-311G (d, p). (a) HF, (b) WB97XD, (c) B3PW91, (d) B3LYP.....	72
Figure 21. Procédure de dopage des monomères intrinsèques de styrylquinoléine au site para. Le dopant R = chlore (Cl), cyanure (CN) , acide carboxylique (COOH), groupe hydroxyle (OH), lithium(Li), potassium(K), sodium (Na), brome (Br), fluor(F).	73
Figure 22. Structures optimisées après dopage du monomère intrinsèque 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1 au niveau de théorie DFT/B3LYP: (a) R=Cl, (b) R= CN, (c) R= COOH, (d) R=Na, (e) R=OH, (f) R=F	73
Figure 23. Structures optimisées et marquées du monomère dérivé de 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3) en utilisant nos 4 méthodes sur la base 6-311G (d, p). (a) HF, (b) B3PW91, (c) WB97XD, (d) B3LYP	75
Figure 24. Structures optimisées et marquées du monomère 2-[2-(4-nitrophényl) éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium(M5). En utilisant nos 4 méthodes sur la base 6-311G (d, p). (a) HF, (b) B3PW91, (c) WB97XD, (d) B3LYP	76
Figure 25. Structures optimisées et marquées du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4) en utilisant nos 4 méthodes sur la base 6-311G (d, p). (a) HF, (b) B3PW91, (c) WB97XD, (d) B3LYP.....	Error! Bookmark not defined.
Figure 26. Intensité IR et Activité Raman des molécules de 2-styrylquinoléine (2-SQ) et de 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (2-SQN) à travers la DFT/B3LYP.	81
Figure 27. Orbitales moléculaires frontières de la 2-styrylquinoléine (2-SQ). (a) B3LYP (b) B3PW91. Les zones favorables aux électrophiles, en couleur rouge, et les zones favorables aux nucléophiles en couleur verte.....	87
Figure 28. Orbitales moléculaires frontières du 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02) : (c) B3LYP (d) B3PW91. Les zones favorables aux électrophiles en couleur rouge, et les zones favorables aux nucléophiles en couleur verte.....	87
Figure 29. Spectres d'absorption théoriques DFT/B3LYP des chromophores de styrylquinoléine : (a) 2-styrylquinoléine (M01), (b) 2-(3-nitrostyryl)quinoléine(M02). . En ordonnée l'absorbance (ϵ) et en abscisse la longueur d'onde	91

Figure 30. Spectres d'émission théoriques TD-DFT/B3LYP des chromophores de 2-styrylquinoléine : (a) 2-styrylquinoléine (M01), (b) 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02). En ordonnée l'absorbance (ϵ) et en abscisse la longueur d'onde . En rouge le spectre d'émission et en bleue la force de l'oscillateur des transitions étudiées.....	94
Figure 31. Spectres vibrationnels IR des monomères de base 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate(M1) et 2-[2-(4-nitrophényl) éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2) en utilisant la DFT/B3LYP sur 6311G (d,p).	111
Figure 32. Spectres vibrationnels RAMAN des monomères 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate(M1) et 2-[2-(4-nitrophényl) éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2) en utilisant la DFT/B3LYP sur 6311G (d,p).	112
Figure 33. Diagramme des orbitales moléculaires du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate M1 au niveau de théorie DFT/B3LYP, DFT/WB97XD et HF sur la base 6311G(d,p). La couleur rouge représente les surfaces chargées négativement la couleur verte représente les surfaces chargées positivement	118
Figure 34. Diagramme des orbitales moléculaires du 2-[2-(4-nitrophényl) éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2) au niveau de théorie DFT/B3LYP, DFT/WB97XD et HF sur la base 6311G(d, p).	119
Figure 35. Spectres d'émission théoriques TD-B3LYP des monomères : (a) 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1), (b) 2-[2-(4-nitrophényl) éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2). En ordonnée l'absorbance (ϵ) et en abscisse la longueur d'onde.	124
Figure 36. Spectres d'absorption théoriques TD-DFT/B3LYP des monomères de styrylquinoléine 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et 2-[2-(4-nitrophényl) éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2). En ordonnée l'absorbance (ϵ) et en abscisse la longueur d'onde	125
Figure 37. Influence de la méthode de calcul sur la valeur de l'hyperpolarisabilité de premier ordre totale β_T du monomère M1(R=H) et M2(R=NO ₂), au niveau de théorie DFT/B3LYP, DFT/WB97XD et HF sur la base 6311G(d, p) et comparaison à la valeur expérimentale de l'urée.	136
Figure 38. Spectre vibrationnel IR du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3) en utilisant la DFT/B3LYP sur 6311G (d,p).....	149
Figure 39. Spectre vibrationnel RAMAN du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3) en utilisant la DFT/B3LYP sur 6311G (d, p).....	149

Figure 40. Spectre vibrationnel IR du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4) en utilisant la DFT/B3LYP sur 6311G (d,p).	150
Figure 41. Spectre vibrationnel RAMAN du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4) en utilisant la DFT/B3LYP sur 6311G (d,p).	150
Figure 42. Spectre vibrationnel IR du monomère 2-[2-(4-nitrophényl) éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5) en utilisant la DFT/B3LYP sur 6311G (d,p).	151
Figure 43. Spectre vibrationnel RAMAN du monomère 2-[2-(4-nitrophényl) éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5) en utilisant la DFT/B3LYP sur 6311G (d,p)....	151
Figure 44. Orbitales moléculaires HOMO-LUMO du monomère de 2-styrylquinoléine dopé M3. .	159
Figure 45. Orbitales moléculaires HOMO-LUMO du monomère de 2-styrylquinoléine dopé M4 ..	159
Figure 46. Orbitales moléculaires HOMO-LUMO du monomère de 2-styrylquinoléine dopé M5. .	160
Figure 47. Spectres d'absorption théoriques TD-DFT/B3LYP des monomères de styrylquinoléine dopés : (a) M3, (b) M4, (c) M5. En ordonnée l'absorbance (ϵ) et en abscisse la longueur d'onde...	164

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: <i>Domaine des longueurs d'ondes usuelles en spectroscopie UV et couleurs associées</i>	23
Tableau 2: <i>Définition, label, formule brute, le nombre d'atomes (Nat) et le nombre d'électrons (Nel) de nos 7 matériaux</i>	66
Tableau 3: <i>Valeurs expérimentales et théoriques de quelques longueurs de liaisons sélectionnées en Angstrom (A°) de la 2-styrylquinoléine (2-SQ)</i>	79
Tableau 4: <i>Valeurs expérimentales et théoriques de quelques angles en degré ($^\circ$) de la 2-(3-nitrostyryl)quinoléine</i>	80
Tableau 5: <i>Analyse vibrationnelle et assignation de quelques modes de vibration dans les molécules 2-styrylquinoléine (2-SQ) et de 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (2-SQN)</i>	82
Tableau 6: <i>Propriétés thermodynamiques de la 2-styrylquinoléine et de la nitrostyrylquinoléine</i>	84
Tableau 7: <i>Propriétés électroniques de la 2-styrylquinoléine et de la nitrostyrylquinoléine</i>	85
Tableau 8: <i>Descripteurs chimiques de nos chromophores de 2-styrylquinoléine</i>	89
Tableau 9: <i>Energies d'excitation permises Singlet-Singlet (E) en eV, longueur d'onde (λ) en nm, force d'oscillateur (f) et nature des transitions des molécules de 2-styrylquinoléine obtenues en utilisant la TD-DFT/B3LYP</i>	92
Tableau 10: <i>Quelques propriétés optoélectroniques sélectionnées de la 2-styrylquinoléine (M01) et de la 2-styrylquinoléine avec nitro (M02) : Champ électrique moyen (E), polarisation électrique (P), constante diélectrique relative (ϵ_r), indice de réfraction (n)</i>	95
Tableau 11: <i>Moment dipolaire (μ), polarisabilité moyenne (α), anisotropie de la polarisabilité ($\Delta\alpha$), réfractivité molaire (MR), tenseur de susceptibilité d'ordre 1 et susceptibilité électrique d'ordre 1 des 2-styrylquinoléines</i>	97
Tableau 12: <i>Composantes sélectionnées du tenseur d'hyperpolarisabilité statique de premier ordre β et de l'hyperpolarisabilité de second ordre statique moyenne (γ) pour les molécules M01 et M02. Les valeurs sont données en 10^{-30} esu pour β_T et en 10^{-36} esu pour γ</i>	101
Tableau 13: <i>Valeurs des composantes sélectionnées de l'hyperpolarisabilité dynamique de premier ordre $\beta(-2\omega, \omega, \omega)$ à la fréquence $\omega = 0,042827$ a.u. = 1064 nm pour les molécules M01 et M02. Les valeurs sont données en 10^{-30} esu</i>	103
Tableau 14: <i>Valeurs des composantes sélectionnées de l'hyperpolarisabilité dynamique de second ordre $\gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ à la fréquence $\omega = 0,042827$ a.u. = 1064 nm pour les molécules M01 et M02. Les valeurs sont données en 10^{-36} esu</i>	103

Tableau 15: Quelques composantes de la susceptibilité optique de second ordre $\chi^2(-2\omega, \omega, \omega)$ à la fréquence $\omega = 0,042827$ a.u. = 1064 nm pour les molécules M01 et M02. Les valeurs sont données en pmV^{-1}	106
Tableau 16: Valeurs de certaines composantes du tenseur, de la valeur moyenne χ^3_{moy} et de la valeur totale χ^3_{tot} de la susceptibilité du troisième ordre dépendant de la fréquence $\chi^3(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ à $\omega = 1064nm$ pour les composés 2-styrylquinoléine et nitrostyrylquinoléine. Les valeurs sont données en $10^{-22} m^2 V^{-2}$	107
Tableau 17: Fréquences vibratoires IR et Raman et affectations des modes à des liaisons de M1 ...	113
Tableau 18 : Fréquences vibratoires IR et Raman et affectations des modes à des liaisons de M2 ..	113
Tableau 19: Propriétés thermodynamiques des monomères M1 et M2 calculées par DFT/B3LYP, DFT/WB97XD, et HF sur la base 6311-G(d,p).	115
Tableau 20: Propriétés électroniques des monomères M1 et M2 calculés par DFT/B3LYP, DFT/B3PW91, DFT/WB97XD et HF sur la base 6311-G(d,p).	117
Tableau 21: Descripteurs globaux de la réactivité des monomères M1 et M2 calculés par DFT/B3LYP, DFT/B3PW91, DFT/WB97XD et HF sur la base 6311-G(d,p).	120
Tableau 22: Énergies d'excitation permises des états singlets-singlets (E), longueur d'onde d'absorption $\lambda(nm)$, force de l'oscillateur (f) des monomères de styrylquinoléine obtenues par TD-DFT/B3LYP.....	123
Tableau 23: Energies d'excitations singlet singlet (E), longueurs d'ondes permises (λ), force de l'oscillateur (f) et nature de la transition par calcul TD-DFT/B3LYP de M1 et M2.....	126
Tableau 24: Champ électrique moyen (E), polarisation électrique (P), susceptibilité électrique moyenne (χ_e), constante diélectrique relative (ϵ_r), constante diélectrique (ϵ), indice de réfraction (n), Déplacement électrique (D), imperméabilité électrique (η), rayon (R) et le volume moyen (Vm) sur la base 6311G (d,p).....	128
Tableau 25: Moment dipolaire (μ), polarisabilité moyenne (α), anisotropie de polarisabilité ($\Delta\alpha$), réfractivité molaire (MR), tenseur de susceptibilité du premier ordre et sa valeur moyenne χ_e pour M1 et M2.	132
Tableau 26: Hyperpolarisabilité de premier et de second ordre β et γ des monomères M1 et M2 au niveau de théorie DFT/B3LYP, DFT/WB97XD, et HF sur la base 6311-G(d,p) en esu.	135
Tableau 27: Valeurs des composantes sélectionnées de l'hyperpolarisabilité dynamique de premier ordre $\beta(-2\omega, \omega, \omega)$ à la fréquence $\omega = 0,043$ a.u. = 1059,6 nm pour les monomères M01 et M02. Les valeurs sont données en 10^{-30} esu	138

Tableau 28: Valeurs des composantes sélectionnées de l'hyperpolarisabilité dynamique de second ordre $\gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ à la fréquence $\omega = 0,042827$ a.u. = 1064 nm pour les monomères M1 et M2. Les valeurs sont données en 10^{-36} esu.	139
Tableau 29: Quelques composantes de la susceptibilité optique de second ordre $\chi_2(-2\omega, \omega, \omega)$ à la fréquence $\omega = 0,042827$ a.u. = 1064 nm pour les monomères M1 et M2. Les valeurs sont données en pmV^{-1}	139
Tableau 30: Quelques composantes de la susceptibilité de troisième ordre $\chi_3(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ à la fréquence $\omega = 0,042827$ a.u. = 1064 nm pour les monomères M1 et M2. Les valeurs sont données en $10^{-22} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$	141
Tableau 31: Valeurs expérimentales et théoriques de l'angle du transmetteur en degré ($^\circ$) dans M3 et M4	146
Tableau 32: Fréquences vibratoires(cm^{-1}), IR et Raman B3LYP et affectations du monomère M3.	152
Tableau 33: Fréquences vibratoires(cm^{-1}), IR et Raman B3LYP et affectations du monomère M4.	152
Tableau 34: Fréquences vibratoires(cm^{-1}), IR et Raman B3LYP et affectations du monomère M5.	153
Tableau 35: Propriétés thermodynamiques des monomères de styrylquinoléine dopés aux niveaux de théorie HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 en utilisant l'ensemble de base 6-311G (d, p).	156
Tableau 36: Propriétés électroniques et descripteurs chimiques des monomères aux niveaux de théorie HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 sur l'ensemble de base 6-311G (d, p).	158
Tableau 37: Bande d'énergie interdite de certains polymères conjugués utilisés dans les PLEDs-OLEDs.	158
Tableau 38: Descripteurs chimiques des monomères aux niveaux de théorie HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 sur l'ensemble de base 6-311G(d,p).	162
Tableau 39: Energies d'excitations singlet singlet (E), longueurs d'ondes permises (λ), force de l'oscillateur (f) et nature de la transition par calcul TD-DFT/B3LYP du monomère M3.	165
Tableau 40: Energies d'excitations singlet singlet (E), longueurs d'ondes permises (λ), force de l'oscillateur (f) et nature de la transition par calcul TD-DFT/B3LYP du monomère M4.	166
Tableau 41: Energies d'excitations singlet singlet (E), longueurs d'ondes permises (λ), force de l'oscillateur (f) et nature de la transition par calcul TD-DFT/B3LYP du monomère M5.	167
Tableau 42: Champ électrique moyen (E), polarisation électrique (P), susceptibilité électrique moyenne (χ_e), constante diélectrique relative (ϵ_r), indice de réfraction (n), déplacement électrique (D) et volume molaire (V) en utilisant les méthodes HF, DFT/B3LYP, DFT/B3PW91 et DFT/WB97XD sur un ensemble de bases 6-311G (d, p).	168

Tableau 43: μ , α , $\Delta\alpha$, MR β_T , γ des monomères M3, M4, M5 sur la base 6311G(d,p).....	171
Tableau 44: Quelques composants sélectionnés du tenseur de susceptibilité optique de premier ordre $\chi^{(1)}$ des monomères M3, M4 et M5 obtenus en utilisant les méthodes HF, DFT/B3LYP, et DFT/B3PW91 et DFT/WB97XD.....	175
Tableau 45: Quelques composantes sélectionnées de l'hyperpolarisabilité de premier ordre dépendant de la fréquence β (-2ω , ω , ω) à une fréquence $\omega = 0.043$ au = 1059.6 nm pour les monomères M3, M4 et M5. Les valeurs sont données en 10^{-30} esu.	176
Tableau 46: Quelques composantes sélectionnées de l'hyperpolarisabilité de second ordre dépendant de la fréquence γ (-2ω , ω , $\omega, 0$) à $\omega = 0.043$ au = 1059.6 nm pour les monomères M3, M4 et M5. Les valeurs sont données en 10^{-36} esu.	177
Tableau 47: Composantes du tenseur de susceptibilité optique de deuxième ordre $\chi^{(2)}$ ($\times 10^{-12}$ mV ⁻¹) des principaux monomères de styrylquinoléine (M1 et M2) aux niveaux de théorie HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 en utilisant l'ensemble de base 6-311G (d,p).	179
Tableau 48: Quelques composantes choisies de la susceptibilité de troisième ordre dépendant de la fréquence $\chi^3(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ à $\omega = 0.043$ au = 1059.6 nm des monomères M3, M4 et M5 obtenus par les méthodes HF, DFT/B3LYP, et DFT/B3PW91 et DFT/WB97XD. Les valeurs sont en 10^{-22} m ² V ⁻²	181

LISTE DES ABREVIATIONS

Al(op)3	tris(1-oxo-1H-phenalen-9-olate)aluminium(III)
Alq3	tris(8-hydroxyquinolinolate)aluminum(III)
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yan-Parr
B3PW91	Becke, 3-parameter, Perdew Wang 91
BO	Born - Oppenheimer
CI	Interaction des configurations
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
EA	Affinité électronique
Egap	Largeur de la bande interdite
HF	Hartree - Fock
GGA	Generalized Gradient Approximation (Approximation du Gradient Généralisé)
GSH	Génération de la seconde Harmonique
GTH	Génération de la troisième Harmonique
GTO	Gaussian Type Orbital (Orbitale de Type Gaussian)
Gv	GaussView
G09	Gaussian 09
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire occupée la plus haute)
IP	Potentiel d'ionisation
IR	Infrarouge
KS	Kohn-Sham
LDA	Local Density Approximation (Approximation de la Densité Locale)
LSDA	Local Spin Density Approximation (Approximation de la Densité Locale de Spin)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse)
MMA	Méthacrylate de méthyle
MEH-PPV	Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy) -1,4-phénylène-vinylène))
NBO	Natural Bond orbital (Liaison orbitale naturelle)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Résonance Magnétique Nucléaire)
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale moléculaire
OLED	Organic Light emitting Diode (Diode électroluminescente organique)
ONL	Optique Non Linéaire
PFO	Polyfluorene
PLED	Polymer Organic Light emitting Diode (Diode électroluminescente organique polymère)
PMMA	Polyméthacrylate de Méthyle
PPV	Poly(para-phénylène-vinylène)
QSAR	Relation Quantitative Structure Activité
RHF	Restricted Hartree-Fock (Hartree Fock restreinte)
SCF	Self consistent field
STO	Slater Type Orbital
SQ	Styrylquinoléine
TD-DFT	Time Dependant DFT (DFT dépendant du temps)

VWN	Vosko, Wilk et Nusair
ZPE	Zero Point Energy (Energie du point zero)
ZPVE	Zero Point vibrational Energy (Energie Vibrationnelle du point zero)
2-SQ	2-Styrylquinoléine
2-SQN	2-Styrylquinoléine avec nitro

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, avec le développement des télécommunications et du multimédia, la transmission des données en masse (big data) est rapidement devenue un défi à relever. Pour ce faire, un support assurant une transmission satisfaisante s'est facilement imposé en raison de son faible taux de perte dans la transmission des données : il s'agit de la fibre optique [1]. Le passage du signal optique d'une fibre à une autre est assuré par un commutateur optique, qui joue donc un rôle majeur sur la qualité de la transmission [2]. Ces commutateurs sont généralement obtenus à partir d'effets électro-optiques ou magnéto-optiques et sont très souvent réalisés à base des semi-conducteurs [3, 4].

Dans l'approche phénoménologique, le commutateur photonique commute effectivement la lumière entre les fibres, en exploitant les propriétés d'optique non linéaire (ONL) des matériaux pour guider la lumière, c'est-à-dire changer sa longueur d'onde, son intensité et sa direction [3, 4]. L'activité optique non linéaire, est apparue avec l'avènement des lasers au début des années 60 [5]. Elle joue un rôle majeur dans de nombreuses applications optiques telles que le traitement des signaux optiques, les ordinateurs optiques, les commutateurs ultrarapides, les lasers à impulsions ultracourtes, les capteurs, les amplificateurs laser [5]. Les matériaux à base de semi-conducteurs sont au cœur de la production de commutateurs photoniques et de nombreux autres dispositifs d'optique non linéaire, ce qui a conduit à des décennies de recherche sur les semi-conducteurs adaptés à toutes ces applications citées [4].

Au cours de ces dernières décennies de recherche sur les semi-conducteurs adéquats pour l'optique, les polymères semi-conducteurs ont suscité une grande attention en tant que classe de matériaux susceptibles de permettre le développement de dispositifs électroniques flexibles et biocompatibles, et de repousser les limites de l'électronique vers des applications qui ne peuvent être visées par les seuls matériaux inorganiques [6, 7]. L'une des classes les plus étudiées de ces polymères semi-conducteurs organiques, est celle des polymères conjugués qui sont considérés comme des matériaux vitaux pour de nombreuses applications industrielles [8, 9]. En effet, le développement de polymères conjugués comprenant des liaisons doubles et simples a conduit à des applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes (LED), les transistors à effet de champ (FET), les dispositifs photovoltaïques (PV), les dispositifs d'optique non linéaire, les dispositifs de stockage d'énergie, de mémoire, et les photodétecteurs [8-14]. A cet égard, un exemple de polymère conjugué conducteur, commercialisé et présent dans de nombreuses applications telles que le revêtement antistatique, couche d'injection de trous ou couche active dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED), est le PEDOT [15].

Cependant, malgré toutes ces applications potentielles des polymères semi-conducteurs organiques, un problème demeure et peut se résumer à la question suivante : **comment optimiser les propriétés électroniques de ces semi-conducteurs pour améliorer les performances des dispositifs** ? En effet, les polymères conjugués à l'état pur sont neutres et sont généralement des isolants ou des semi-conducteurs à faible conductivité [8]. Le concept de dopage est donc la méthode unique qui permet de distinguer les polymères conducteurs de tous les autres types de polymères [16, 17].

Il est connu à ces jours que les polymères conjugués avec une séquence interchangeable d'unités acceptrices et donneuses appropriées dans les chaînes principales peuvent présenter une diminution de leur énergie de bande interdite en raison des interactions du transfert de charge intramoléculaire (ICT) [15]. Lors du dopage, des porteurs de charge sont créés et se déplacent le long de la chaîne polymère ; en conséquence, la conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur [16]. Le dopage peut produire des changements dans les propriétés électroniques, électriques, magnétiques, optiques et structurales du polymère et conduire à de nouvelles applications du matériau dopé dans de nombreux domaines [15]. De ce fait, le dopage est rapidement devenu un outil puissant pour optimiser les performances des dispositifs électroniques organiques, tels que les transistors à effet de champ organiques (OFET), les cellules solaires photovoltaïques organiques (OPV) et les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [6, 7, 18] ainsi que les matériaux thermoélectriques organiques [6, 19]. Le dopage des polymères conducteurs a principalement été réalisé par dopage redox, qui implique l'ajout (réduction) ou l'enlèvement (oxydation) partiel d'électrons vers ou depuis le système du squelette du polymère [20-22].

Comme conséquences, ces dernières années, certains matériaux photochromiques sont apparus comme des candidats potentiels pour la commutation numérique contrôlée marche/arrêt en raison de l'apparition de l'isomérisation trans-cis (E/Z) suite à leur photo-irradiation [23]. Des composés tels que les azobenzènes, les azines, les stilbènes, les cinnamoyles, les diaryléthènes ont été les premiers composés photochromiques présentant cette isomérisation cis/trans à être étudiés [24-26].

Cependant, certains chercheurs ont montré un intérêt particulier pour les polymères contenant des fragments de styrylquinoléine comme substitut potentiel aux azobenzènes, non seulement en raison de leur capacité à se transformer de manière réversible entre leur forme trans généralement stable et leur forme cis métastable lorsqu'ils sont exposés à la lumière ou à une stimulation thermique [27, 28], mais aussi du fait que ceux-ci sont très souvent des structures conjuguées, qui pourraient bien retrouver une place dans l'industrie développée à ce jour sur des familles de polymères largement étudiés et utilisés en industrie tel que le PEDOT, la polyaniline, le polyacétylène et leurs dérivés [15].

Les styrylquinoléines sont des composés qui ont été largement étudiés depuis les années 1960. Les travaux de Giorgio Gennari et al [29-31] couvrent en effet l'époque allant de 1960 à 2000 ; période au cours de laquelle, il a été largement mis en évidence l'existence de l'isomérisation trans/cis dans ces composés, ce qui a permis de leur prédestiner un avenir radieux dans la mise en œuvre des interrupteurs optiques. **La 2-styrylquinoléine (2-SQ)** s'est démarquée au fil des travaux dans la grande famille des styrylquinoléines du fait de ses bonnes propriétés et de ses nombreuses applications. En effet, les dérivés de la 2-styrylquinoléine sont utilisés pour la synthèse de composés présentant divers types d'activité biologique, notamment antifongique, antitumorale, anti-inflammatoires et antiallergiques [32]. En outre, les composés de la 2-SQ peuvent être utilisés comme modèles pour la conception de systèmes supramoléculaires [33], de portes logiques moléculaires [34], des commutateurs contrôlables, des capteurs, en nanotechnologies et dans le traitement du signal du fait de leur multifonctionnalité et de leur petite taille [34]. Enfin, la prise en compte de la capacité des hétérocycles comme la quinoléine à la protonation et à la complexation ainsi que son incorporation dans des groupes capables de polymériser tel que méthacrylate de méthyle (MMA) a conduit à la création de nouveaux matériaux sensibles à la lumière et à un élargissement considérable de leur domaine d'application.

De nos jours, de nombreux travaux ont montré que la fonctionnalisation des chaînes carbonées est un excellent moyen d'améliorer les propriétés électroniques et optiques de composés organiques. La conception et la synthèse de tels composés fonctionnalisés constitue donc une thématique de recherche pertinente. En effet parmi les méthodes de conception de polymères aptes pour des applications en optique non linéaire, l'incorporation des chromophores ONL dans une structure polymère en les reliant de manière covalente au squelette du polymère (polymères à chaîne latérale) ou en les incorporant dans la chaîne principale du polymère (polymères à chaîne principale) permet d'obtenir une densité accrue de chromophores sans séparation de phases et donc des effets ONL élevés. Une grande variété de polymères ONL à chaîne latérale, sont issus de l'incorporation de chromophores dans la chaîne carbonée des polymères tels que : les poly (alkyl vinyl éther), les polystyrènes, les poly(acrylamides) et les poly méthacrylates (PMMA) [35]. Les polymères à chaîne latérale de méthacrylate constituent une classe de polymères qui peuvent être facilement transformés en films minces de haute qualité [35]. Les polymères à chaîne principale, avec le chromophore incorporé chimiquement dans le squelette du polymère, ont également été étudiés de manière intensive. Cependant, en raison de la structure plus rigide des polymères à chaîne principale, de grands mouvements segmentaires du squelette du polymère sont nécessaires pour obtenir un ordre polaire, et le polissage est donc plus difficile [35].

Dès lors, de nombreux travaux visant l'insertion de groupements permettant la polymérisation de la 2-styrylquinoléine (2-SQ) ont dès lors été réalisés au cours de la dernière décennie. A cet effet, B. Derkowska-Zielinska et al. en 2015 [23], Oksana Kharchenko et al. [28] ont les premiers synthétisé une série de monomères et de polymères méthacrylates fonctionnalisés à base de la 2-styrylquinoline(2-SQ), pour lesquels l'étude des propriétés photo-physiques, photochimiques, les habiletés de polymérisation ainsi que la stabilité des polymères de styrylquinoléine en présence et en l'absence du groupement nitro ont été étudiés et ont montré des composés polymères présentant eux aussi une isomérisation trans/cis, une bonne habileté de polymérisation et une stabilité chimique. Ces monomères et polymères avec fragments de styrylquinoléine sont de la famille des polymères conjugués organiques asymétriques [28], pour lesquels de nombreux paramètres sont dès lors inconnus.

A notre connaissance, rendu à ce jour aucun des travaux réalisés sur ces systèmes moléculaires à base de 2-styrylquinoléine, n'a porté sur l'étude de leurs propriétés optoélectroniques et thermodynamiques à l'état de monomère tout comme à celui de polymère que ce soit expérimentalement ou théoriquement. De plus, il existe très peu de travaux relatifs aux propriétés électroniques et d'optique linéaire de ces composés, et pratiquement aucune étude qui propose les propriétés structurales de ces monomères. La littérature présente dès lors un grand vide au plan théorique et expérimental qu'il serait important de combler. Il en est de même des travaux portant sur l'amélioration ou l'optimisation des propriétés d'optique linéaire et non linéaire, optoélectroniques, électroniques et thermodynamiques de ces composés, mis à part la traditionnelle synthèse de dérivés intégrant le groupe nitro (NO₂).

Au vu de l'ensemble des constats faits sur l'absence de données dans la littérature visant l'exploration de plusieurs familles de propriétés des 2-styrylquinoléines, à titre de contribution scientifique, dans le cadre de cette thèse, nous avons orienté nos investigations en premier lieu sur le calcul des propriétés électroniques et d'optique non-linéaire et en second lieu sur les propriétés spectroscopiques (Raman, IR, UV- visible), optoélectroniques, thermodynamiques et structurales de sept matériaux de la famille des styrylquinoléines. Nous débutons avec deux chromophores à savoir la **2-styrylquinoléine (M01)** et la **2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)** qui à l'issue de leur fonctionnalisation au MMA conduiront respectivement à deux nouveaux chromophores à savoir le **2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)** et le **2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)**. Par recours au dopage au potassium du monomère M1 avec un ou deux atomes nous obtenons deux nouveaux monomères **M3**

et **M4** respectivement ; tandis qu'à travers l'insertion d'un potassium dans M2 nous concevons le 7^e monomère **M5**.

La détermination préalable de l'ensemble des propriétés intrinsèques des deux molécules de base à savoir **M01 et M02**, nous permettra de situer les performances de celles-ci comparativement à quelques matériaux de référence et de dégager les bénéfices de leur fonctionnalisation au MMA. La comparaison des propriétés des monomères obtenus par simple fonctionnalisation à ceux obtenus par fonctionnalisation et dopage au potassium nous permettra de mettre en lumière l'effet du dopage sur les propriétés optoélectroniques, électroniques et d'optique linéaire et non linéaire.

Ce travail de thèse repose sur une ossature à 3 grands chapitres à côté desquels il convient de rajouter une introduction générale et une conclusion générale.

- ✚ **Le chapitre 1**, est dédié à la revue de la littérature et à l'état de l'art, nous y présentons les fondements physiques des propriétés d'optique linéaire et non linéaire déterminées numériquement dans ce travail. A cela nous rajoutons un ensemble de rappels sur les éléments théoriques nécessaires à la bonne compréhension de l'ensemble des propriétés étudiées dans cette thèse, ceci allant des descripteurs de réactivité chimique aux propriétés spectroscopiques, sans oublier de faire un état de l'art sur les styrylquinoléines et le MMA.
- ✚ **Le chapitre 2**, est dédié aux méthodes, outils de simulation et matériaux. Nous y présentons les deux grandes méthodes de résolution des systèmes à plusieurs corps utilisées dans ce travail à savoir : les méthodes dites ab initio. Nous y parlerons des détails de simulations numériques, des fonctionnelles et du code de simulation numérique quantique Gaussian 09W qui est à la base de l'ensemble des résultats proposés dans le cadre de ce travail. Nous terminerons par une présentation succincte des différents matériaux dans leurs structures géométriques optimisées.
- ✚ **Le chapitre 3**, est dédié aux résultats et à la discussion : il se consacre à la mise à disposition, à l'analyse, à la comparaison et à la discussion des résultats obtenus pour l'ensemble des matériaux étudiés. Il s'agira de présenter pour les deux molécules organiques et tous les monomères (intrinsèques et dopés) leurs propriétés structurales, thermodynamiques, de spectroscopie vibrationnelle, ainsi que les propriétés optoélectroniques, électroniques, les descripteurs quantiques de la réactivité chimique, d'absorption UV-visible et enfin les propriétés d'optique non linéaire et linéaire. Il s'agira aussi pour nous de proposer des théories autour de l'influence du dopage au potassium des styrylquinoléines dont la pertinence sera élucidée dès la réalisation des études expérimentales. La note finale sera faite de suggestions

d'applications pour ces matériaux méthacryliques incorporant des groupes latéraux de 2-styrylquinoléine et un ou deux substituants potassium sur la chaîne carbonée principale.

✚ Une annexe est fournie, reprenant tous les paramètres structuraux des matériaux simulés.

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Introduction

La fonctionnalisation vise la conception et la synthèse de nouveaux polymères aux propriétés ONL élevées, tandis que le dopage permet d'améliorer les propriétés intrinsèques d'un système en modifiant ses propriétés à travers diverses techniques. Nous revisitons dans ce chapitre les notions générales relatives à l'optoélectronique, l'optique non linéaire, les descripteurs globaux de la réactivité, les méthodes spectroscopiques (IR, UV-vis), les propriétés thermodynamiques mais aussi les notions de fonctionnalisation et les différentes approches de celles-ci. Nous allons proposer un état de l'art détaillé sur les molécules principales dont l'investigation constitue l'essentiel de ce travail à savoir le monomère de MMA et son polymère dérivé, les chromophores de styrylquinoléines et surtout les monomères de 2-styrylquinoléine issus de la fonctionnalisation des 2-SQ par le MMA.

1. Généralités sur l'optique

1.1. Définition et domaines optiques

Le domaine de la physique appelé **optique** traite de l'interaction de la lumière avec la matière. L'optique visible correspond à des longueurs d'onde comprises entre 0,38 μm (violet) et 0,77 μm (rouge), soit le domaine des longueurs d'onde qui sont directement détectables par l'œil humain. L'**optique au sens large** va de l'UV lointain à l'IR lointain [36].

1.2. Optique linéaire

C'est le domaine de l'optique pour lequel les ondes lumineuses sont de faible intensité et n'interagissent pas entre elles lorsqu'elles pénètrent et se propagent dans un milieu [36]. Ici l'interaction entre la lumière et la matière ne dépend pas de l'intensité de l'illumination.

En 1998, Bishop [37], a montré que quand une molécule est en présence ou en absence d'un champ électrique externe, son énergie est altérée en accord avec les termes de l'équation :

$$\Delta E = -\mu_i E - \alpha_{ii} E^2 - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} E_i E_j E_k E_l - \dots \quad (1.1)$$

Dans cette expression :

μ_i représente les composantes du moment dipolaire total,

α_{ij} et α_{ii} représentent les composantes non diagonales et diagonales du tenseur de polarisabilité,

β_{ijk} représente les composantes du tenseur de l'hyperpolarisabilité de premier ordre,

γ_{ijkl} représente les composantes du tenseur de l'hyperpolarisabilité de second ordre,

Ces paramètres sont très utilisés pour décrire autant le caractère linéaire que non linéaire des molécules organiques.

1.2.1. Le moment dipolaire

Le moment dipolaire électrique noté μ est un paramètre d'optique linéaire qui nous renseigne sur les propriétés électriques de la matière [38]. Les molécules constituant la matière peuvent être polaires ou pas. Dans le cas de molécules polaires, la signification physique du moment dipolaire est qu'il donne une mesure de la polarité/polarisation du système neutre net. Si le moment dipolaire est faible : soit les charges sont faibles, soit la séparation est faible (distance entre les charges).

Si des effets d'optique non linéaire apparaissent lors de l'interaction de la matière avec un champ intense, le moment dipolaire peut être décomposé en série suivant l'équation suivante [39].

$$\mu_i = \mu + \sum_j^{x,y,z} \alpha_{ij} E_j - \sum_{j,k}^{x,y,z} \beta_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (1.2)$$

μ représente cette fois le moment dipolaire permanent de la molécule, il est obtenu en utilisant l'équation [38] :

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (1.3)$$

Il s'exprime généralement en Debye (D).

Assez simplement, le **moment dipolaire** (μ), est une grandeur qui peut être vu physiquement, comme une mesure du potentiel électrique résiduel qui reste même si la charge nette du système est nulle. Il peut être induit suite à l'application d'un champ électrique extérieur ou alors être permanent du fait de la non coïncidence entre le barycentre des charges positives et négatives dans la molécule.

1.2-2. La polarisabilité

En tenant compte du champ électrique appliqué, la polarisabilité représente la dérivée seconde de l'énergie du système, et elle donne l'information sur la distribution des électrons dans la molécule [38]. La polarisabilité moléculaire joue un rôle fondamental dans la détermination de la structure, des propriétés dynamiques et thermodynamiques d'un système [40].

Dans un atome ou une molécule, la plus faible réponse d'un nuage d'électrons à un champ électrique externe est décrite par sa polarisabilité [41]. Cette polarisabilité est très petite pour les noyaux et elle peut être négligée en toute sécurité comparée à la polarisabilité électronique [42].

La polarisabilité notée α , désigne un phénomène causé par le moment des charges électriques

de l'atome. Elle est très sensible à la base utilisée, la corrélation électronique, aux effets relativistes, et à la structure vibrationnelle dans le cas des molécules.

La polarisabilité moyenne représente la trace de la matrice de polarisabilité et est définie par [43] :

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (1.4)$$

L'anisotropie de la polarisabilité est quant à elle donnée par l'expression :

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xz}^2 + \alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

1.3- Optique Non linéaire

L'optique non-linéaire concerne les processus apparaissant lorsqu'un milieu matériel est soumis à un faisceau lumineux suffisamment intense pour modifier la réponse du milieu au champ électromagnétique. Il est impossible dans ce cas de caractériser la réponse du milieu par des coefficients indépendants de la puissance d'excitation [44].

En effet, en champ fort, le champ électrique d'une onde électromagnétique polarise tout système matériel [36]. De nouveaux processus vont intervenir, comme par exemple la génération de nouvelles fréquences. Ces processus sont dans certains cas nuisibles, par exemple lorsqu'ils perturbent la propagation de faisceaux intenses, mais le plus souvent ils sont exploités pour mettre en œuvre des expériences ou des dispositifs originaux, en optique classique comme en optique quantique [36].

L'optique non linéaire est donc une branche de l'optique qui décrit le comportement de la lumière dans un matériau optiquement non linéaire. Dans un tel matériau, la polarisation diélectrique (P) répond non linéairement au champ électrique (E) de la lumière [45].

1.3.1. Origine de l'optique non linéaire

Au plan historique, l'optique non linéaire est née avec la découverte de la génération de la seconde harmonique par Franken et al en 1961 [46], peu après la conception du premier laser par Maiman en 1960. Le groupe de Franken a mis en évidence le phénomène d'optique non linéaire en générant à travers un cristal de quartz la seconde harmonique à environ 347,2 nm pour un laser à rubis pulsé d'une longueur d'onde de 694,3 nm [46,47].

Faisant suite à ces travaux pionniers, de nombreuses études ont porté sur les effets optiques non linéaires permettant de comprendre de mieux en mieux ces effets, ce qui a permis à ce domaine de continuer à réaliser des progrès aussi bien en physique fondamentale que pour des applications pratiques.

1.3.2. Applications pratiques de l'optique non linéaire

Les matériaux aux propriétés d'optiques non linéaires exceptionnelles sont utilisés pour :

- ❖ le développement de dispositifs optoélectroniques [36, 48, 49],
- ❖ pour les communications [36, 48],
- ❖ la commutation optique et les modulateurs électro-optiques [35,48]
- ❖ le traitement de l'information [36, 48],
- ❖ la conversion de fréquence optique [35, 44],
- ❖ le traitement des signaux optiques [44],
- ❖ et le traitement des images à l'aide d'impulsions laser ultracourtes [44].

En effet, il existe de nombreux dispositifs d'optique non linéaire parmi lesquels on peut citer :

- ❖ l'oscillateur paramétrique optique,
- ❖ l'amplificateur paramétrique optique,
- ❖ le cristal doubleur de fréquence,
- ❖ le laser accordable,
- ❖ les fibres à cristaux photoniques,
- ❖ et le convertisseur bas

Ces dispositifs ont attiré l'attention des chercheurs à cause de leurs propriétés optiques particulières qui ont permis de leur prédestiner des applications potentielles dans le traitement du signal, la Science des Matériaux et les communications optiques ultra-rapides [44, 50-53].

1.3.3. Matériaux organiques et applications pratiques en optique non linéaire

Ces dernières décennies, les matériaux organiques ont attiré l'attention des chercheurs pour des applications en optique non linéaire pour des raisons scientifiques et économiques en raison de quelques uns de leurs avantages parmi lesquels [36, 15]:

- rendement élevé (coefficients électro-optiques plus grands),
- temps de réponse rapide,
- faible coût,
- possibilité de les déposer à partir d'une solution sur des substrats de grande surface,
- possibilité de personnaliser leurs propriétés,
- et leur facilité de traitement et de modification d'architecture.

Les systèmes organiques offrent aussi des avantages considérables que sont la flexibilité des structures et des conformations moléculaires ainsi que leur adaptabilité à diverses structures de dispositifs tels

que les films et les fibres [44]. Les matériaux organiques sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser, ils présentent de bonnes propriétés filmogènes pour la réalisation de structures de guides d'ondes et sont compatibles avec les technologies semi-conductrices existantes [35]. De ce fait, les matériaux organiques sont rapidement devenus des candidats potentiels les plus prometteurs pour des applications en optoélectronique, en photonique et en optique non linéaire.

De plus, les polymères contenant des chromophores actifs ONL semblent être très prometteurs, en raison de plusieurs avantages intimement liés aux polymères [35]. Par exemple, il a été démontré que des dispositifs électro-optiques de haute performance basés sur des polymères polarisés peuvent être construits (des modulateurs électro-optiques stables haute fréquence ont été fabriqués en utilisant un polymère ONL réticulé et ont démontré une largeur de bande allant jusqu'à 60 GHz) [54].

1.3.4. L'hyperpolarisabilité

La détermination des propriétés atomiques et moléculaires dans un champ électrique ou magnétique externe constitue un véritable challenge dans le cadre de la physique et de la chimie théorique [55]. L'hyperpolarisabilité moléculaire joue un rôle central dans la détermination de la structure, de l'orientation, de la dynamique et des propriétés thermodynamiques d'un système [15, 56]. Notée β , elle représente l'hyperpolarisabilité de premier ordre, tandis que notée γ elle représente l'hyperpolarisabilité de second ordre. L'hyperpolarisabilité va nous renseigner sur la gestion de la déformabilité du nuage que le matériau met en place.

Dans une approche simpliste de l'origine microscopique de l'optique non-linéaire, on peut dire que lors de l'application d'un champ électrique non nul associé à une onde incidente dans un milieu matériel, il en résulte une interaction avec les atomes de ce milieu [57, 45]. Le champ engendre alors une déformation du nuage électronique lors de sa propagation. En conséquence, les barycentres des charges positives et négatives se séparent l'un de l'autre. Il apparaît alors un dipôle électrique qui vibre sous l'action du champ. En régime « non linéaire », c'est-à-dire en présence des champs électriques de fortes intensités, le mouvement des charges apparaît devient inélastique, ce qui conduit à l'hyperpolarisabilité.

L'hyperpolarisabilité de premier ordre (β) est un tenseur de troisième rang qui peut être décrit par une matrice 3x3x3. En raison de la symétrie de *Kleinman* [58], les 27 éléments de la matrice 3D peuvent être réduits à 10 éléments.

L'obtention de sa valeur totale passe par la détermination des éléments définis comme suit :

$$\begin{cases} \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz} \\ \beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \end{cases} \quad (1.6)$$

La valeur de l'hyperpolarisabilité totale de premier ordre (β_{tot}) est donnée par l'équation :

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (1.7)$$

L'hyperpolarisabilité du deuxième ordre (γ) est donné par :

$$\gamma = (1/5)[\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (1.8)$$

En mode statique, la fréquence d'excitation est nulle, le nuage subit uniquement l'action du champ électrique moyen tandis qu'en mode dynamique, l'hyperpolarisabilité renseigne sur la déformation du nuage sous l'action d'une excitation extérieure continue caractérisée par sa fréquence d'excitation.

1.3.5. La susceptibilité optique

L'optique étant l'étude des interactions de la matière avec des radiations électromagnétiques. La radiation électromagnétique est décrite par les équations de Maxwell ci-dessous écrites dans le système CGS ci-dessous [45] :

$$\begin{cases} \nabla \cdot \vec{B} = 0 \\ \nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \end{cases} \quad (1.9)$$

Pour l'espace entourant la source du champ magnétique \vec{H} , il y a une induction magnétique \vec{B} , ρ est la densité volumique de charge et \vec{J} le vecteur densité de courant. Le déplacement du champ électrique \vec{D} est relié au champ électrique \vec{E} à travers la polarisation \vec{P} induite dans un matériau suivant l'équation (1.9) :

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (1.10)$$

La polarisation joue un rôle important dans la compréhension de nombreux phénomènes physiques liés à la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité. Très souvent, le champ de polarisation est considéré être linéairement relié au champ électrique incident :

$$\vec{P} = \chi \cdot \vec{E} \quad (1.11)$$

Où la susceptibilité électrique (χ) est un scalaire. Cette considération est une simplification et semble être suffisante relativement aux champs incidents de faibles intensités.

En réalité, le champ de polarisation est plus compliqué que la relation linéaire donnée plus haut. Pour une petite variation, la polarisation peut être développée en une série de Taylor pour obtenir [59] :

$$\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}^2 + \chi^{(3)}\vec{E}^3 + \dots + \chi^{(n)}\vec{E}^n \quad (1.12)$$

Où

- $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire d'ordre 1, elle est directement reliée à l'indice de réfraction linéaire du milieu et est également responsable de l'absorption linéaire. $\chi^{(1)}$ est le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est faible.
- $\chi^{(2)}$ représente la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 et le terme $\chi^{(2)}\vec{E}^2$ correspond à l'optique non linéaire produisant des effets du second ordre comme par exemple la génération de la seconde harmonique [59].
- $\chi^{(3)}$ est appelée susceptibilité non linéaire d'ordre 3 et le troisième terme $\chi^{(3)}\vec{E}^3$ correspond à l'optique non linéaire produisant des effets du troisième ordre. Ces effets ne dépendent pas de la symétrie du milieu car ils peuvent intervenir même dans les milieux possédant un centre d'inversion. On peut citer comme exemples : la génération de la troisième harmonique, la diffusion Raman etc [59].

Partant de la forte corrélation qui existe entre les propriétés électroniques et optiques au sein des matériaux organiques, il est possible de déterminer les tenseurs de susceptibilités à partir des tenseurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité [60, 61].

Les éléments du tenseur de susceptibilité d'ordre 1, sont obtenus par la relation suivante :

$$\chi_{ij}^{(1)} = \frac{\alpha_{ij}}{\epsilon_0 V} \quad (1.13)$$

La susceptibilité optique de premier ordre $\chi^{(1)}$ est une grandeur physique qui établit la capacité du matériau à déformer son nuage électronique qui est un phénomène microscopique et à modifier certaines de ses propriétés (la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente) en présence d'un champ électrique à l'échelle macroscopique. Elle permet une liaison en ajout de la permittivité du milieu entre la polarisation macroscopique et le champ électrique.

Les éléments de matrice du tenseur de susceptibilité d'ordre 2 sont déduits de celle de β :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{\beta_{ijk}}{2\epsilon_0 V} \quad (1.14)$$

Dans un matériau organique apte pour la génération de la seconde harmonique (SHG), les propriétés optiques varient en fonction du carré de l'intensité de l'onde incidente. En effet, le tenseur de susceptibilité $\chi^{(2)}$ renseigne sur la capacité de déformation non linéaire du nuage électronique à l'ordre 2 sous l'action d'un champ électromagnétique de très forte intensité.

Enfin à l'ordre 3, la susceptibilité est reliée à l'hyperpolarisabilité de second ordre γ :

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \frac{\gamma_{ijkl}}{6\epsilon_0 V} \quad (1.15)$$

Les conversions nécessaires d'unités sont disponibles dans la littérature [38,56, 62]:

$$\alpha[au] = 1,648778 \times 10^{-41} \alpha[SI] = 0,1482 \times 10^{-41} \alpha[esu] \quad (1.16)$$

$$\beta[au] = 3,206361 \times 10^{-53} \beta[SI] = 8,639418 \times 10^{-33} \beta[esu] \quad (1.17)$$

$$\gamma[au] = 6,235365 \times 10^{-65} \gamma[SI] = 5,036674 \times 10^{-40} \gamma[esu] \quad (1.18)$$

La non-linéarité est typiquement observée à de très hautes intensités lumineuses ou les valeurs du champ électrique sont comparables à celles du champ électrique interatomique, qui est de l'ordre de 10^8 V/m tel est le cas pour les lasers [45].

L'unité et l'ordre de grandeur des susceptibilités sont utiles à préciser : $\chi^{(1)}$ est une grandeur sans dimension qui est de l'ordre de l'unité, $\chi^{(2)}$ a la dimension de l'inverse d'un champ électrique (unité m/V). $\chi^{(3)}$ a la dimension de l'inverse du carré du champ (m^2/V^2) [59].

1.4 Matériaux organiques ayant des propriétés optiques non linéaires exceptionnelles : cas des chromophores

Les chromophores constituent à ce jour une famille de matériaux organiques ayant des propriétés d'optique non linéaire exceptionnelles [36]. Parmi les plus étudiés et connus à ce jour on peut citer les azobenzènes, les dérivés de l'azobenzène et les diaryléthylènes [36].

1.4.1. Les azobenzènes et les diaryléthylènes

Les dérivés de l'azobenzène, constituent l'une des classes de composés organiques les plus étudiés, en effet fonctionnalisés avec une paire de groupes donneurs et accepteurs, ils démontrent des propriétés d'ONL intéressantes qui sont nécessaires pour des applications potentielles [36, 63]. La structure conjuguée des composés azoïques facilite le transfert d'électrons entre les groupes donneurs et la délocalisation efficace des électrons ce qui a donc pour effet une non linéarité élevée.

Des coefficients macroscopiques quadratiques non linéaires élevés peuvent être obtenus dans un milieu constitué de molécules à grand moment dipolaire à l'état fondamental et d'une grande hyperpolarisabilité du premier ordre lorsque ces molécules sont préférentiellement alignées pour créer une symétrie dans un milieu [36]. De nombreux efforts ont déjà été déployés afin de maximiser la réponse optique non linéaire des azobenzènes par une modification sur mesure de leur structure moléculaire [59].

La propriété notable des azobenzènes est leur isomérisation trans-cis photochimique, qui ouvre des possibilités d'applications : en lithographie, en commutation tout optique et en stockage optique de données [36]. Si de nombreuses recherches ont été consacrées aux dérivés de l'azobenzène [36], les diaryléthylènes ont fait l'objet d'une attention moindre [36]. Favorisant ainsi l'exploration de nouveaux chromophores ayant des propriétés optiques non linéaires exceptionnelles.

1.4.2. Les styrylquinoléines

Les chromophores de styrylquinoléines sont particulièrement intéressants en raison de la combinaison des propriétés de la chaîne principale du polymère et du fragment photoactif. Un des aspects intéressant concernant la styrylquinoléine et les polymères à base de monomères méthacryliques avec un fragment de styrylquinoléine réside dans la possibilité de transformation entre la forme stable « trans » et la forme métastable « cis » lors d'une exposition à la lumière ou à la chaleur [64, 65]. L'étude des polymères photochromiques est devenue une étape importante pour des applications potentielles de tels matériaux dans le stockage de données puisque la commutation numérique contrôlée de type « marche/arrêt », par photo-irradiation, des molécules synthétisées est réalisable [38].

2. Généralités sur l'électronique organique

2.1. Polymère π -conjugué et semiconducteur

Le caractère de molécule π -conjugué ou de molécule semiconductrice est fortement tributaire de la configuration de l'état fondamental électronique de l'atome de carbone dont la structure électronique est donnée par : $1s^2 2s^2 2p^2$. Les électrons de valence sont ceux disponibles dans les orbitales atomiques les plus externes à savoirs $2s^2$ et $2p^2$ [15].

La troisième orbitale $2p$ étant non remplie le système est plus stable avec des orbitales à moitié remplies, sinon entièrement remplies. Par conséquent, la configuration électronique appropriée est $1s^2 2s^1 2p^3$ avec un électron de valence par orbitale atomique. Lorsqu'elles sont impliquées dans la formation de liaisons covalentes avec les atomes environnants, les orbitales atomiques $2s$ et $2p$ du carbone se combinent pour évoluer en orbitales hybridées. Selon le nombre d'atomes environnants, le carbone peut être hybridé sp^3 , sp^2 ou sp [15].

- **Hybridation sp^3** (Figure 1.1 a) : Tous les électrons de valence participent à des liaisons σ constituées du chevauchement d'une orbitale sp^3 avec un autre appartenant à un atome voisin.

- **Hybridation sp^2** (Figure 1.1 b) : Trois liaisons σ sont créées en chevauchant une orbitale sp^2 avec une orbitale voisine et l'orbitale $2p_z$ restante est perpendiculaire au plan des liaisons σ . *Si deux sp^2 s'hybrident les carbones sont proches, les orbitales $2p_z$ se chevauchent pour créer une liaison π plus faible des deux côtés du lien le plus fort. La paire créée par les liaisons σ et π est décrite comme une liaison double ou conjuguée tandis que la seule liaison σ est appelée liaison simple : la molécule obtenue est insaturée.*
- **Hybridation sp** (Figure 1.1 c) : l'orbitale $2s$ est combinée avec une seule des orbitales $2p$, donnant ainsi deux orbitales hybridées sp et deux orbitales $2p$. *Donc si deux atomes de carbone hybridés sp se rapprochent, une liaison σ et deux liaisons π sont créés entre eux, ce qui constitue une triple liaison. La structure est linéaire et la molécule obtenue est insaturée.*

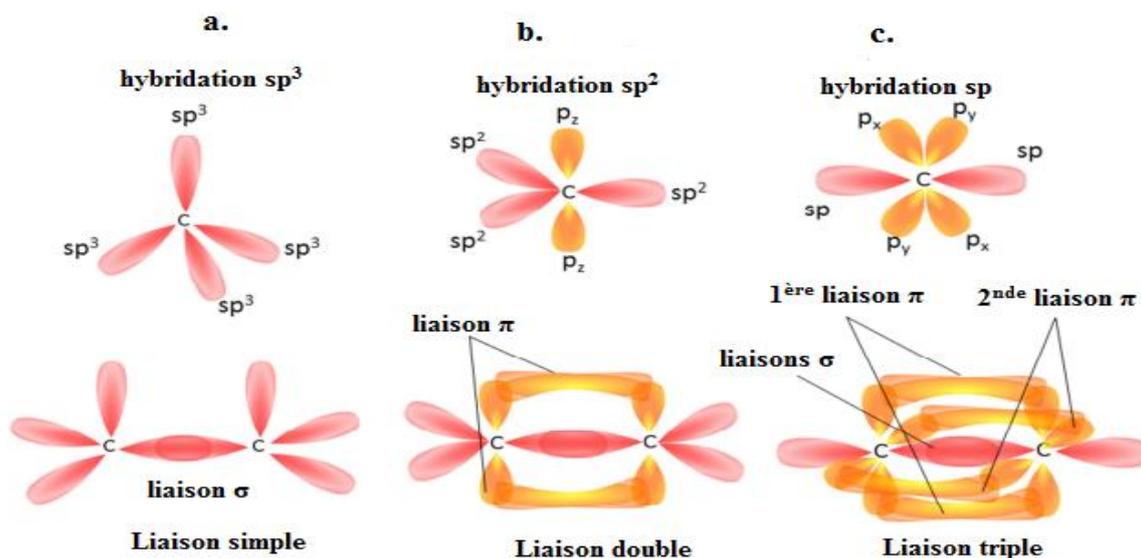


Figure 1. Différentes hybridations orbitales de l'atome de carbone : a.) hybridation sp^3 . b) hybridation sp^2 et c) hybridation sp [15].

Un polymère conjugué est un polymère caractérisé par une chaîne principale d'unités contenant une alternance entre les liaisons simples et les liaisons doubles le long de la chaîne et contenant des électrons π . Ici les p -orbitales des atomes de carbone se chevauchent et créent un système de délocalisation des électrons π . La Figure 2. montre quelques exemples de polymères conjugués :



Figure 2. Quelques exemples de polymères conjugués : le trans-poly acétylène et le cis-poly acétylène [15].

Un polymère est dit saturé lorsque tous les atomes de carbone sont hybridés sp^3 , les orbitales atomiques fusionnent alors en molécules et la physique quantique prédit l'arrangement des niveaux d'énergie en *états de liaison σ et anti-liaison σ^** . Des bandes d'énergie sont créées et l'écart entre la bande de valence remplie (liaison σ) et la bande de conduction vide (σ^* anti-liaison) est trop élevé, typiquement supérieur à 6 eV, ce qui rend le polymère isolant [15,66].

Un polymère insaturé : à l'inverse du polymère saturé qui est un composé présentant uniquement des liaisons simples. Le *polymère insaturé* est caractérisé par l'existence de liaisons doubles et triples au sein de sa structure ; le nombre total d'atomes y est inférieur à celui que l'on peut déduire de la valence maximale de chacun des atomes constitutifs pris individuellement. Les polymères conjugués sont des exemples de polymères insaturés.

Dans les polymères conjugués, la physique quantique prédit la formation de liaisons π et d'états d'anti-liaison π^* , après la création d'une orbitale moléculaire à partir des orbitales p de l'atome. Ces états sont respectivement l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO). L'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO est généralement compris entre 1 et 4 eV, ce qui rend les polymères conjugués **semi-conducteurs** [15,67].

La conduction électronique est réalisable si les électrons sont facilement extraits de la HOMO (faible énergie d'ionisation (IP)) ou facilement injecté dans la LUMO (haute affinité électronique (EA)). Étant donné que les électrons π sont délocalisés dans les polymères semi-conducteurs, ils peuvent être efficacement injectés (réduction) ou extraits (oxydation). Par conséquent, les polymères semi-conducteurs peuvent être dopés, les porteurs de charges créés et la conduction des charges favorisée.

2.2. Propriétés électroniques de base

Les propriétés électroniques d'un matériau organique sont nombreuses, parmi elles on peut citer : la couleur d'émission, la bande interdite, la LUMO et la HOMO, l'affinité électronique (EA) et le potentiel d'ionisation (IP) [68]. Ces propriétés jouent un rôle important dans la compréhension du processus de transfert de charges entre les différentes couches électroniques du matériau et elles contribuent à la détermination des énergies de transition des composés moléculaires. L'accès à ces propriétés permet de déterminer l'écart énergétique entre *la bande de conduction et de valence* et de prédire les applications potentielles des matériaux dans les dispositifs électroniques.

A cet effet, nous déterminons le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO), et celui de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO). La différence LUMO-HOMO donne l'énergie de la bande interdite E_{gap} .

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (1.19)$$

L'énergie de la bande interdite E_{gap} est un paramètre important qui détermine souvent la gamme d'applications d'un semi-conducteur donné.

Une autre propriété importante et distinctive d'un semi-conducteur organique est la dépendance en température de sa conductivité, c'est à dire, le fait que leur conductivité augmente avec la température.

Une molécule qui a une faible valeur de l'énergie de gap, possède une grande conductivité électrique σ . Ces deux paramètres sont proportionnels à travers par la relation (1.19) ci-dessous :

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_{gap}}{kT}\right) \quad (1.20)$$

Où k est la constante de Boltzmann [69, 70].

La conductivité électrique des matériaux organiques offre des applications particulières de ces matériaux dans différents dispositifs électroniques et photoniques.

Du point de vue de la **stabilité chimique et de la réactivité**, pour les matériaux organiques en général, les concepts de HOMO et LUMO sont d'une importance fondamentale pour comprendre le comportement électronique d'une molécule. Un écart HOMO-LUMO élevé indique qu'une molécule est **dure** et un écart faible indique qu'il s'agit d'une molécule **molle** [71].

A partir des valeurs de la HOMO et de la LUMO, il est possible de déduire un ensemble de propriétés électroniques tout en explicitant la réactivité [15]. Selon le théorème de Koopmans [72], le potentiel d'ionisation IP et l'affinité électronique AE correspondent approximativement aux énergies HOMO et LUMO respectivement. Ainsi, on aura :

$$IP = -E_{HOMO} \quad (1.21)$$

$$AE = -E_{LUMO} \quad (1.22)$$

L'affinité électronique EA et l'énergie d'ionisation IP sont deux facteurs très importants permettant d'évaluer la capacité d'oxydation et de réduction des molécules.

L'affinité électronique EA représente cette énergie qu'il faut apporter pour faire passer un électron du niveau du vide au niveau LUMO : C'est la réduction. Une grande EA est bénéfique pour la stabilisation des espèces anioniques tout en étant utile pour le transport des électrons [38].

L'énergie d'ionisation IP, quant à elle est assimilable à cette énergie qu'il faut fournir pour extraire un électron du niveau HOMO vers le niveau du vide : c'est l'oxydation. IP constitue également un paramètre important qui renseigne sur la stabilité et la réactivité du système [38].

Les calculs de l'IP et de l'AE adiabatique sont réalisés à partir des équations ci-dessous [38] :

$$IP = E_{Q=1} - E_{Q=0} \quad , \quad (1.23)$$

$$EA = E_{Q=0} - E_{Q=-1} \quad (1.24)$$

Où $E_{Q=1}$, $E_{Q=0}$ et $E_{Q=-1}$ sont respectivement les énergies du cation, de la molécule neutre et de l'anion.

Il existe une autre grandeur électronique qui permet de relier le potentiel d'ionisation à l'affinité électronique : c'est l'énergie fondamentale E_{fond} [73] donnée par l'équation :

$$E_{fond} = IP - EA \quad (1.25)$$

La **conductivité électrique** des matériaux organiques peut être modifiée en fonction : de leur teneur en impuretés (par exemple le dopage), de la température, de l'excitation optique et de l'excès d'injection de porteurs de charge. Il en découle alors une modification des orbitales moléculaires frontières ce qui entraîne une modification de l'ensemble des propriétés électroniques évoquées plus haut. Ces facteurs ont la capacité d'influer sur la conductivité électrique d'un semi-conducteur donné et la faire varier de plusieurs ordres de grandeur. Une telle capacité à faire varier (ou à commander) la conductivité électrique sur plusieurs ordres de grandeur dans les semi-conducteurs offre des applications particulières de ces matériaux dans différents dispositifs tels les OLEDs, les panneaux solaires et les switches [15, 74].

3. Généralités sur l'optoélectronique

3.1. L'optoélectronique

L'optoélectronique est la science qui associe l'optique à la technologie de l'électronique. Elle est très récente (1960). La découverte de la technologie des semi-conducteurs et des LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) a permis à l'optoélectronique de passer de la théorie à la pratique [15]. Dans l'optoélectronique, on se soucie de la partie du spectre optique qui va de l'ultraviolet à l'infrarouge en passant par le spectre visible.

Les matériaux organiques à base de polymères conjugués présentent chimiquement des doubles liaisons π , qui leur confèrent de bonnes propriétés de transport électronique et de bonnes propriétés optiques. L'optoélectronique est basée sur les effets quantiques de la lumière sur les matériaux électroniques, en particulier les semi-conducteurs, parfois en présence de champ électrique [15, 45]. Dans ce travail de thèse, nous déterminons certains paramètres optoélectroniques tels que le champ électrique (E), la densité de polarisation (P), la susceptibilité électrique (χ_e), la constante diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (n), et déplacement électrique (D) [56,75-81].

3.2. Le champ électrique

La création d'un champ électrique (E) en une région de l'espace est envisageable comme le résultat de l'action de charges électriques. La frontière entre les comportements diélectrique et conducteur n'est pas absolue, la matière pouvant être plus ou moins conductrice, et vice versa. Les théories de la physique classique, qui sont abordées ici, s'avèrent très vite insuffisantes. Les théories quantiques et statistiques sont indispensables pour expliquer les comportements : isolant, semi-conducteur et conducteur de la matière. Le champ électrique sera calculé en utilisant la relation ci-dessous [56,75-81]:

$$E = \frac{\mu}{\alpha} \quad (1.26)$$

Avec μ le moment dipolaire permanent du système moléculaire et α la polarisabilité du système.

3.3. Le déplacement électrique ou induction électrique

En électromagnétisme, l'induction électrique (D) est un champ vectoriel fonction de la position dans l'espace et du temps, qui apparaît dans les équations de Maxwell des milieux matériels. On peut l'évaluer à partir de la relation [56,75-81] :

$$D = \varepsilon E \quad (1.27)$$

Où $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ est la permittivité absolue, avec ε_0 et ε_r les permittivités diélectriques du vide et relative respectivement.

3.4. La densité de polarisation

L'application d'un champ électrique extérieur provoque comme dans les atomes, une distorsion du nuage électronique et une polarisation électronique (P) donnée par la relation [56, 75-81] :

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) E \quad (1.28)$$

3.5. La susceptibilité électrique

En électricité, la susceptibilité électrique (χ_e) est une constante de proportionnalité sans dimension qui indique le degré de polarisation d'un matériau diélectrique en réponse à un champ électrique appliqué. Plus la susceptibilité électrique est élevée, plus la capacité d'un matériau à se polariser en réponse au champ est grande, et donc à réduire le champ électrique total à l'intérieur du matériau (et à stocker de l'énergie). C'est de cette manière que la susceptibilité électrique influence la permittivité électrique du matériau et influence ainsi de nombreux autres phénomènes. Elle peut être obtenue à partir de la relation ci-dessous [56, 75-81] :

$$\chi_e = \varepsilon_r - 1 \quad (1.29)$$

3.6. L'indice de réfraction (n)

L'indice de réfraction est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci ; il caractérise le pouvoir qu'a le milieu, à ralentir et à dévier la lumière. Il dépend de la longueur d'onde de mesure mais aussi des caractéristiques de l'environnement (notamment pression et température) [59].

L'indice de réfraction est parfois appelé « constante optique » d'un matériau, ce qui est un abus de langage, puisqu'il est à la fois variable selon des grandeurs qui lui sont extérieures, et non unique pour un milieu donné, car lié aux propriétés optiques, cristallographiques ou encore diélectriques de la matière, qui ne sont pas nécessairement isotropes [15].

Plus la lumière est ralentie, plus la matière a un indice de réfraction élevé [59] et bien qu'il soit communément supposé supérieur à 1, l'indice de réfraction peut en réalité prendre des valeurs bien différentes : le vide a pour indice 1.

Dans un milieu absorbant, l'indice de réfraction est un nombre complexe dont la partie imaginaire rend compte de l'atténuation de l'onde [15]. Certains matériaux particuliers peuvent avoir un indice dit non linéaire, tandis que des métamatériaux ont été élaborés avec des indices négatifs. Ce paramètre est obtenu en appliquant la relation ci-dessous [56, 75-81] :

$$n = \sqrt{1 + \chi_e} \quad (1.30)$$

4. Généralités sur les descripteurs globaux de la réactivité

Les descripteurs globaux de chimie quantique permettent d'étudier théoriquement la réactivité et la sélectivité d'un système [45, 82]. La méthode DFT constitue une méthode des plus adaptée pour leur détermination [83].

Les descripteurs de réactivité peuvent être classés en deux groupes selon le degré de localité auxquels ils correspondent. Ainsi, ceux qui prennent la même valeur en tout point du système auquel ils se rapportent sont qualifiés de réactivité globale et ceux dont les grandeurs dépendent de la position dans l'espace sont qualifiés de réactivité locale. Dans le cadre de cette thèse nous nous limitons sur l'évaluation des réactivités globales.

4.1. Le potentiel chimique

Le potentiel chimique μ_{cp} est la propriété globale qui caractérise le transfert d'électron associé à un processus chimique. Il rend compte de la propension d'un système moléculaire à attirer les

électrons à lui [84]. C'est une constante caractéristique de la molécule. Elle est donnée par l'expression [83, 85]:

$$\mu_{cp} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = - \left(\frac{IP+AE}{2} \right) \quad (1.31)$$

Où $v(\vec{r})$ est le potentiel externe, E l'énergie potentielle d'interaction entre les atomes qui constituent la molécule, N est le nombre total de particules (le nombre d'électrons) ; IP et AE sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique.

L'évaluation du potentiel chimique des systèmes moléculaires permet donc, dans une certaine mesure de les classer parmi les acides ou les bases de Lewis. Un acide de Lewis, qui est un accepteur d'électron, doit avoir un potentiel chimique très négatif. Inversement, une base de Lewis, qui est un donneur d'électron, doit avoir un potentiel chimique proche de zéro.

4.2. L'électronégativité

L'électronégativité telle que définie par Iczkowski et Margrave en 1961 [86] a pour expression :

$$\phi = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = -\mu_{cp} \quad (1.32)$$

L'électronégativité est l'opposé du potentiel chimique.

4.3. La dureté et la souplesse

La dureté chimique est une mesure de la résistance d'un système moléculaire à l'échange d'électron avec son environnement [87]. Il s'agit également d'une mesure de la stabilité d'une molécule au sens où plus la résistance à un transfert de charge est élevée, moins cette dernière a de chance de réagir. La dureté, est notée η et donnée par l'expression [38, 56,75-81] :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} = \frac{IP-AE}{2} \quad (1.33)$$

Compte tenu du lien qui existe entre dureté chimique et souplesse globale, plus la souplesse globale d'un système moléculaire est élevée, moins il résiste à un transfert d'électrons, et donc moins il est stable. La relation qui existe entre la dureté et la souplesse est donnée par [38, 56,75-81] :

$$s = \frac{1}{\eta} \quad (1.34)$$

4.4. L'indice d'électrophilicité et de nucléophilicité

Mis à part les descripteurs de réactivité définis comme les dérivées partielles de l'énergie à différents ordres dans différents ensembles, et que l'on pourrait qualifier de descripteurs naturels,

d'autres indices de réactivité ont été développés au fil du temps, pour décrire entre autres la nucléophilie et l'électrophilie. Ces descripteurs sont connus sous le nom d'indice d'électrophilicité et d'indice de nucléophilicité.

L'**indice d'électrophilicité** exprime la capacité d'un électrophile à acquérir une charge électronique supplémentaire. Noté ω , il est donné par la relation [88, 89] :

$$\omega = \frac{\mu_{cp}^2}{2\eta} \quad (1.35)$$

Plus la valeur de ω est élevée, plus le système est électrophile.

L'**indice de nucléophilicité** est défini quant à lui comme l'inverse de l'indice d'électrophilicité. Un bon électrophile est donc associé à un potentiel chimique très bas et/ou à une faible dureté chimique.

4.5. Charge maximale transférée

Le **transfert de charge maximal** ΔN , correspond au maximum de charge électronique qu'un système électrophile peut accepter. On l'obtient d'après la relation suivante [90]:

$$\Delta N = -\frac{\mu_{cp}}{\eta} \quad (1.36)$$

5. Propriétés d'absorption

5.1. Spectroscopie électronique et notion de chromophore

Le **couleur** d'un objet éclairé en lumière blanche correspond aux radiations qu'il n'absorbe pas et qu'il transmet, quand il est transparent, ou qu'il diffuse, quand il est opaque.

Le domaine usuel de la spectroscopie électronique, c'est à dire utilisé en routine dans des laboratoires de chimie, s'étend de l'UV à l'IR englobant le visible (380 nm et 770 nm) [91].

Tableau 1: Domaine des longueurs d'ondes usuelles en spectroscopie UV et couleurs associées [95]

Proche IR	1000 nm
Rouge	700 nm
Orangé	620 nm
Vert	530 nm
Bleu	470 nm
Violet	420 nm
Proche UV	400-200 nm

On appelle **chromophore** (de $\chi\rho\omega\mu\alpha$, **couleur** et $\phi\sigma\rho\epsilon\iota\nu$, **porter**) le groupement insaturé éventuellement conjugué responsable de l'absorption [91].

On appelle **auxochrome** un substituant qui modifie l'absorption du chromophore, sans présenter, à l'état isolé, d'absorption dans cette région [91].

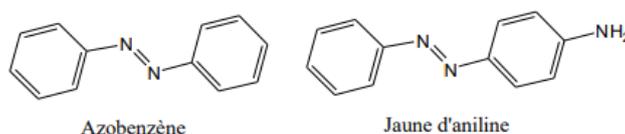


Figure 3. Modification de la couleur de l'azobenzène par substitution d'un H par NH₂

L'azobenzène, dont le chromophore est constitué par la molécule conjuguée entière, est **incolore** (315 nm) à l'état intrinsèque. En présence d'un NH₂, il est de couleur **jaune d'aniline**. Le doublet de l'azote participe en fait à la conjugaison et augmente l'énergie de la HOMO [91].

On dit qu'il y a un **effet bathochrome** lorsque l'absorption est déplacée vers les grandes longueurs d'onde [91].

On dit qu'il y a un **effet hypsochrome** lorsque l'absorption est déplacée vers les faibles longueurs d'onde [91].

Il y'a effet **hyperchrome** lorsqu'il y'a augmentation de l'intensité d'absorption [92].

Il y'a effet **hypochrome** lorsqu'il y'a diminution de l'intensité d'absorption [92].

On a résumé sur la figure suivante les différents effets susceptibles d'affecter la transition électronique.

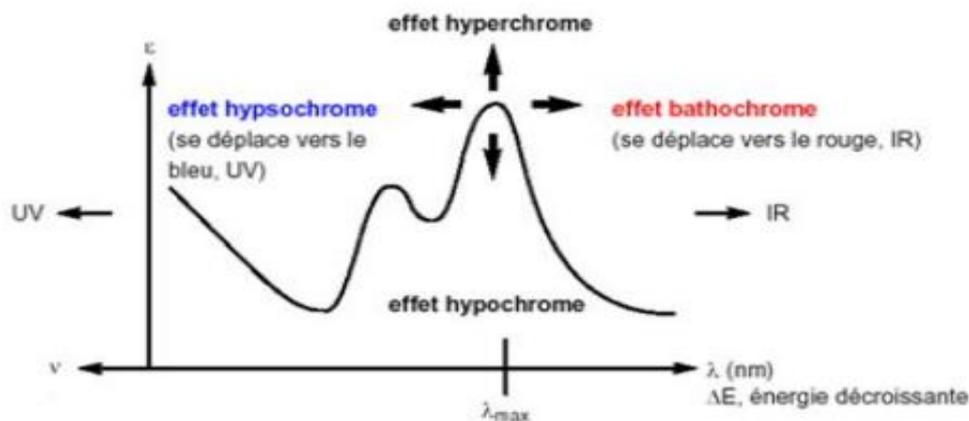


Figure 4. Différents effets susceptibles d'affecter une transition électronique de base [92]

Avec une énergie de gap comprise entre **1 et 4 eV**, les polymères semi-conducteurs peuvent absorber la lumière dans les régions : ultraviolette, visible et infrarouge proche. Par conséquent, la spectroscopie UV-Vis est largement utilisée pour évaluer les processus électroniques qui se produisent dans les états dopés et non dopés.

Le spectre d'absorption est très important pour discuter des applications effectives des molécules comme émetteur ou récepteur de lumière en optoélectronique, mais aussi pour déterminer les énergies d'excitations électroniques et discuter de la transparence.

Si l'énergie de gap est supérieure à 3 eV, le polymère semi-conducteur est transparent. En revanche, si l'énergie de gap est faible (typiquement 1,5 eV), les polymères non dopés absorbent la lumière visible [93] caractéristique pour l'utilisation dans les dispositifs électro-chromiques [15, 94].

L'efficacité d'absorption η_A se calcule à partir de l'expression [95]:

$$\eta_A = 1 - 10^{-f} \quad (1.37)$$

Où f est la force de l'oscillateur ou intensité d'oscillation. C'est une grandeur qui décrit la probabilité de transition électronique entre deux états électroniques d'une molécule. A partir de la longueur d'onde d'absorption λ en nanomètre, on peut déduire l'énergie de gap optique au moyen de l'équation (1.38) [96]:

$$E(eV)_{gap}^{opt} = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (1.38)$$

Le gap optique se situant généralement entre 0 et 3 eV pour les matériaux organiques.

5.2. Transitions électroniques et couleurs d'absorption

Il existe une corrélation entre la couleur et la transition électronique qui s'est produite dans le composé. Dans les molécules non conjuguées, la transition de plus basse énergie correspond le plus souvent au départ d'un électron de la plus haute orbitale occupée (HOMO) à la plus basse orbitale vacante (LUMO). Cette transition est donc habituellement [91]:

- ❖ $\sigma \rightarrow \sigma^*$, pour les molécules ne comportant que ce type d'OM (hydrocarbures saturés)
- ❖ $n \rightarrow \sigma^*$, pour les molécules saturées comportant des paires électroniques "libres" (alcools, amines, dérivés halogénés ...)
- ❖ $\pi \rightarrow \pi^*$, pour les molécules insaturées sans "paire libre" (alcènes, alcynes, aromatiques)
- ❖ $n \rightarrow \pi^*$, pour les molécules insaturées avec "paire libre" (aldéhydes, cétones ...).

Ainsi à titre d'exemple les alcanes, qui sont le siège des transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ n'absorbent que dans l'UV lointain. Les molécules saturées comportant un hétéroatome (eau, alcools, éthers, dérivés halogénés, amines) présentent des transitions $n \rightarrow \sigma^*$ et absorbent non loin du proche UV. Les alcènes présentent une transition intense $\pi \rightarrow \pi^*$, (λ_{max} vers 180-220nm) et absorbent à la limite du proche UV. Les dérivés carbonyles quant à eux, ont une bande $n \rightarrow \pi^*$ et absorbent dans le proche UV, de 270 à 300 nm pour les aldéhydes et les cétones de 205 à 230 nm pour les esters, acides, anhydrides [91].

Dans les systèmes conjugués, la conjugaison rapproche la HOMO et la LUMO et la longueur de conjugaison déplace la bande d'absorption [91]. Dans l'éthylène par exemple, La transition de plus basse énergie correspond à l'excitation π (HOMO) \rightarrow π^* (LUMO). Le butadiène absorbe dans le proche UV à l'issue d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Globalement les hydrocarbures conjugués linéaires trans présentent une transition de plus basse énergie qui fait passer un électron de la HOMO à la LUMO.

Les hydrocarbures linéaires conjugués commencent à absorber dans le visible avec sept doubles liaisons conjuguées c'est le cas de la β -carotène qui a son maximum d'absorption à 452 nm et est de couleur rouge-orangé [91].

Les hydrocarbures aromatiques conjugués tel le benzène présentent trois bandes à : 255, 215 et 180 nm correspondant à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Les aromatiques polycycliques conjugués tel : le naphthalène et l'anthracène sont comme le benzène incolores tandis que le naphtacène est jaune-orangé et le pentacène est bleu.

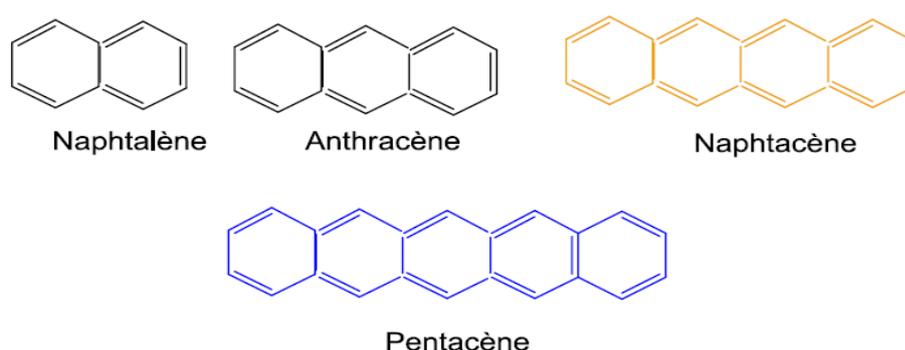


Figure 5. Couleurs de quelques chromophores polycycliques conjugués

Plusieurs autres familles de chromophores à base de matériaux conjugués présentent des transitions électroniques correspondant à une absorption dans le domaine du visible à l'instar de certains dérivés du stilbène dont les transitions sont toutes de nature $\pi \rightarrow \pi^*$ dû à une forte présence d'orbitale p sur les orbitales frontières [97]. De même des chromophores issus de plusieurs substitutions du dicyanovinyl par du pyrrole permettent d'obtenir des composés qui absorbent tous dans le visible (400-460nm, couleurs bleu ou violette) [98].

5.3. Processus photophysiques monomoléculaires

Etant donnée une molécule supposée initialement dans un état fondamental singulet S_0 , au niveau vibrationnel fondamental, $\nu = 0$. L'absorption d'un photon la porte à un niveau excité singulet supérieur, S_1 , S_2 etc. (si plusieurs bandes apparaissent sur le spectre) et divers niveaux vibrationnels de ces états. Le phénomène est très rapide ($\approx 10^{-15}$ s).

La durée de vie des états électronique supérieurs (S2 etc.) et des niveaux vibrationnels supérieurs est très brève ($\approx 10^{-12}$ s) et le système revient donc au niveau S_0 , $v' = 0$, avant toute autre évolution, par dissipation d'énergie mécanique (*transition non radiative*), avec une durée de vie dans cet état de l'ordre de la nanoseconde.

L'ensemble des processus *photophysiques monomoléculaires* susceptibles d'intervenir par excitation photonique d'une molécule sont résumées dans le diagramme *de Jablonski* ci-dessous [91].

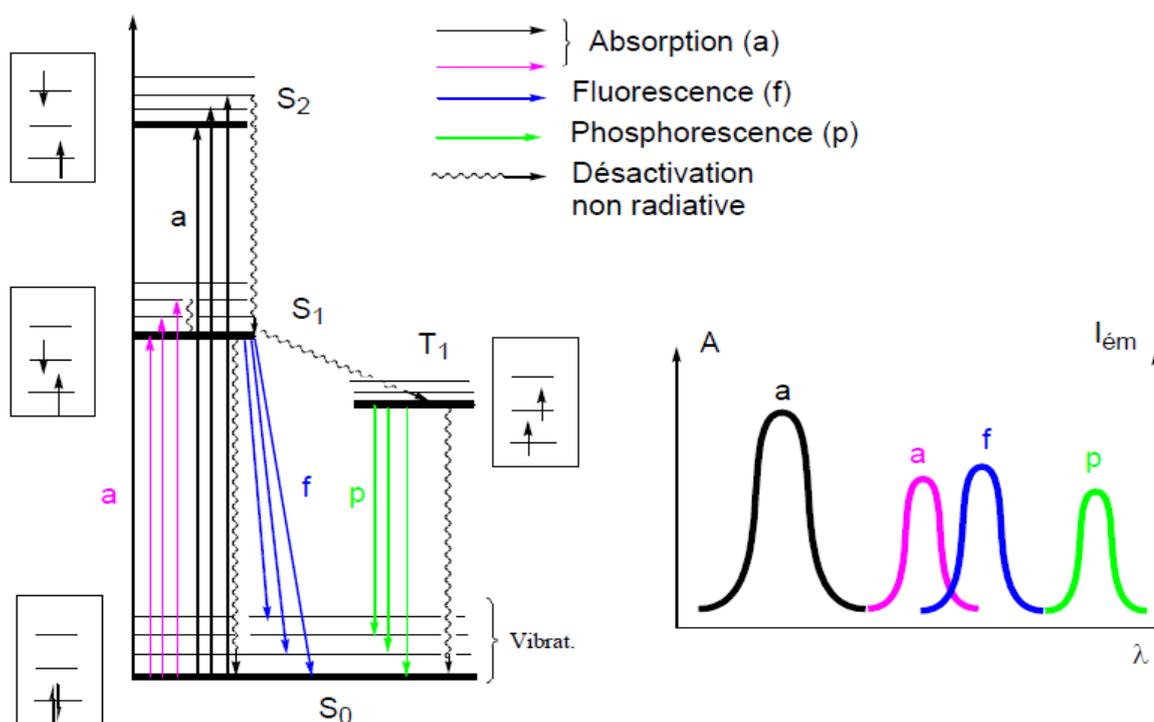


Figure 6. Diagramme de Jablonski : absorption et évolution des états électroniques excités d'un chromophore. Positions relatives des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence [91].

Plusieurs processus peuvent entrer en compétition tel que perceptible sur le diagramme de Jablonski [91]:

- **L'absorption** : la molécule absorbe un photon qui la porte à un niveau excité singulet supérieur, S_1 , S_2 etc.
- **Désactivation non radiative** : La désactivation non radiative intervient et ramène la molécule à l'état fondamental partant d'un état excité.
- **La fluorescence** : Il y a émission de photons ramenant la molécule au niveau S_0 dans un état vibrationnel excité ou fondamental : C'est un processus rapide. De façon générale, la fluorescence se produit à une longueur d'onde supérieure à celle de l'absorption. Dans un

spectre de fluorescence, on porte en ordonnée l'intensité émise I_{em} en fonction de la longueur d'onde d'émission.

- **La phosphorescence** : L'état T1 peut se désactiver de façon non radiative ou émettre de la lumière : C'est un processus lent. L'émission de phosphorescence est encore décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la fluorescence.

Nous nous limiterons dans la suite de nos travaux au spectre d'absorption et de fluorescence de nos chromophores.

6. La spectroscopie infrarouge

Parmi les méthodes à la disposition du chimiste pour l'analyse vibrationnelle et structurale, la spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique, elle peut être employée pour l'identification des composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature [99].

Communément les composés organiques peuvent vibrer de différentes manières: étirements (stretching) symétriques et antisymétriques, cisaillement (scissoring), bascule (rocking), agitation hors du plan (wagging) et torsion (twisting) :

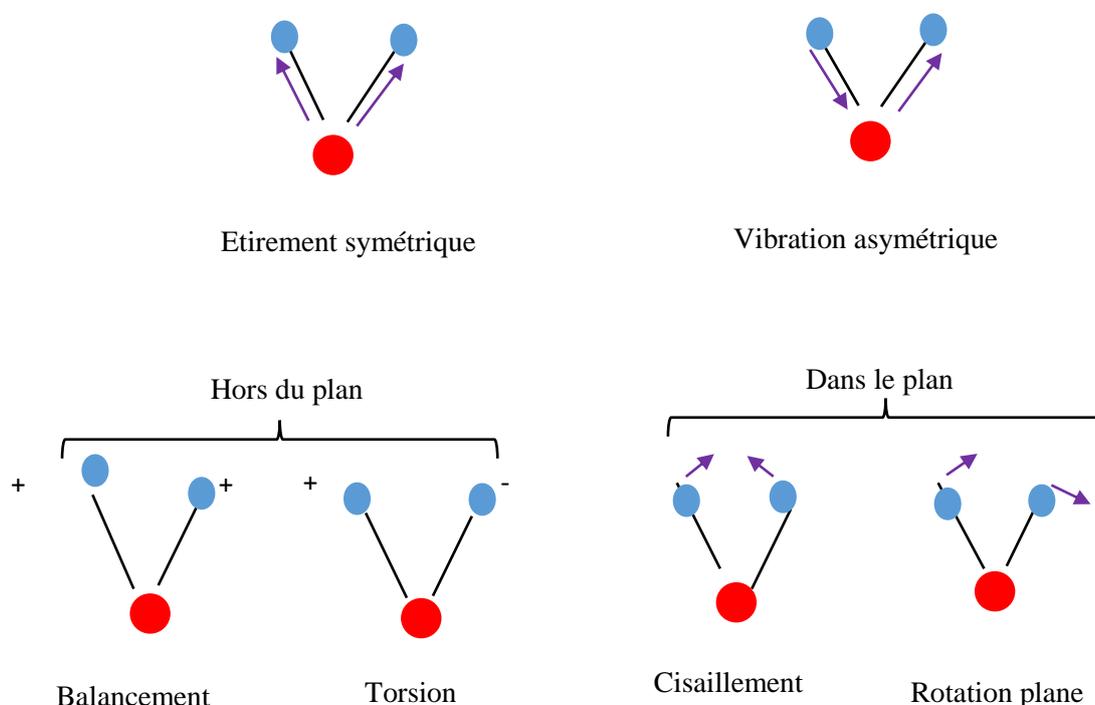


Figure 7. Modes de vibration d'un groupement plan XY_2 [102]

L'infrarouge permet de connaître les groupes fonctionnels présents dans les molécules et constitue parfois le seul moyen de lever les ambiguïtés pouvant subsister quant à la structure d'une molécule, on confirme alors les résultats issus de ce spectre par ceux du spectre Raman [100].

L'analyse du spectre infrarouge d'un échantillon indique les détails de la structure moléculaire de cet échantillon en associant à une fréquence un mode de vibration et une liaison covalente.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent. Les fréquences de résonance peuvent être liées à la force de la liaison, et aux masses atomiques de terminaison. Donc, la fréquence des vibrations peut être associée à une liaison particulière [101].

Cette technique est recommandée pour les échantillons présentant des liaisons covalentes, toutefois elle a aussi été utilisée pour la caractérisation de mélanges très complexes. La spectroscopie infrarouge est très répandue dans la recherche académique et l'industrie [45, 102].

7. Propriétés thermodynamiques

Il est impératif de s'assurer que l'ensemble des systèmes étudiés sont thermodynamiquement stables et ne s'autodégradent pas. Pour cela nous déterminons un ensemble de paramètres thermodynamiques de base à savoir : l'énergie libre de Gibbs, l'enthalpie, la chaleur spécifique, l'entropie etc. pouvant permettre de discuter de la stabilité et de l'ordre dans les édifices moléculaires constitués.

L'une des approximations les plus importantes prises en compte pour la détermination des paramètres thermodynamiques est que toutes les équations portent sur des particules sans interaction et ne s'appliquent donc qu'à un gaz idéal [103].

Les équations utilisées pour calculer l'entropie, l'énergie et la capacité thermique prennent en compte les contributions des mouvements de translation et de rotation ainsi que les contributions électroniques et vibratoires. Ces contributions sont toutes basées sur la fonction de partition $q(V, T)$.

La fonction de partition de n'importe quelle composante peut être utilisée pour déterminer la contribution entropique S de cette composante, en utilisant la relation suivante [103]:

$$S = NK_B + NK_B \ln \left(\frac{q(V,T)}{N} \right) + NK_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (1.39)$$

K_B étant la constante de Boltzman, $q(V, T)$ la fonction de partition, T la température, V le volume et N le nombres de particules du système. Suite à certaines simplifications on obtient les expressions des quantités recherchées.

7.1. *Energie thermique*

L'énergie thermique interne E peut être obtenue à partir de la fonction de partition à travers la relation [97]:

$$E = NK_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (1.40)$$

L'énergie thermique est l'**énergie cinétique** d'agitation microscopique d'un objet, qui est due à une agitation désordonnée de ses *molécules* et de ses *atomes*. L'énergie thermique est une partie de l'**énergie interne** d'un corps.

7.2. *Capacité calorifique*

La capacité calorifique est déterminée au moyen de l'expression [103] :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.41)$$

La capacité thermique est la donnée de l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température de un Kelvin. C'est une grandeur extensive : plus la quantité de matière est importante plus la capacité thermique est grande.

La capacité thermique (ou capacité calorifique) d'un corps représente aussi une grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'a un corps à absorber ou à restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.

7.3. *Enthalpie*

L'enthalpie H , s'apparente à un **potentiel thermodynamique** qui synthétise en une seule fonction l'énergie interne d'un système et le travail de frontière (liée à sa pression) requis pour occuper son volume. Il s'agit d'une **fonction d'état** qui est une **grandeur extensive** liée à la température et à la quantité de matière. L'enthalpie est couramment utilisée lors de l'étude des changements d'état mettant en jeu l'énergie d'un système dans de nombreux processus chimiques et physiques.

L'ensemble des paramètres thermodynamiques calculé ici prennent donc en compte les contributions des fonctions de partition électronique et de rotation moléculaire, des fonctions de partition de vibration et de translation.

7.4. Energie de vibration du point zéro

Etant donné un mode normal i de fréquence ν_i l'énergie de vibration est une fonction de ν_i , Où le nombre quantique de vibration ν_i est un entier positif ou nul. Toutefois, il ressort que même à zéro Kelvin où $\nu_i=0$, il existe une énergie de vibration non nulle. Après le calcul des fréquences, cette énergie est appelée correction d'énergie vibrationnelle à zéro K : ZPE (zero point energy). Rajoutée à l'énergie potentielle, elle fournit l'énergie interne du système à zéro Kelvin et constitue un paramètre thermodynamique très important [91].

Les quantités thermochimiques des structures organiques dans les simulations numériques sont basées sur celles utilisées dans les textes standards sur la thermodynamique. Toutefois étant donnée la dépendance de la fonction de partition vibrationnelle vis-à-vis des fréquences, il est recommandé d'utiliser des structures qui présentent un minimum d'énergie [103].

8. Méthacrylate de méthyle (MMA) et Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

8.1. Généralités

Le méthacrylate de méthyle (MMA) est un composé organique polymérisable dont la forme solide la plus souvent rencontrée à savoir le polymère de méthacrylate de méthyle (PMMA) est un polymère thermoplastique transparent largement utilisé pour produire des plastiques acryliques (polyméthacrylate de méthyle) ou des dispersions de polymères pour les peintures et les résines [104]. Il a connu un grand intérêt du fait d'une pléthore d'applications.

La demande mondiale de MMA rapportée en 2004 par Koichi NAGAI et al. [105] était estimée supérieure à 2,3 millions de tonnes en 2003. Une demande mondiale qui a depuis lors connue une expansion rapide avec l'apparition de nouveaux domaines liés aux IT, qui utilisent davantage ses caractéristiques optiques, par exemple dans les plaques de guidage de la lumière et les plaques de diffusion de la lumière pour les écrans plats [105]. Le polymère méthacrylique, présente comme autres caractéristiques une bonne transparence et une résistance aux intempéries, et est de ce fait utilisé dans de nombreux domaines tels que : les véhicules, les équipements d'éclairage [104, 105], le Plexiglas, les lentilles de contact [106], les panneaux de vitrage de sécurité [107, 108].

Le MMA et ses dérivés sont des exemples bien connus de polymérisation radicalaire produisant des plastiques acryliques (PMMA) [87]. Il est produit principalement par un procédé basé sur la réaction de l'acétone avec du cyanure d'hydrogène [104]. La molécule de méthacrylate de méthyle peut aussi être récupérée par "craquage" (dépolymérisation) des déchets de polyméthacrylate de méthyle [109, 110].

8.2. Formule brute, formule développée et nomenclature

Le MMA a pour formule brute $C_5H_8O_2$ et son nom en nomenclature IUPAC est l'acide méthacrylique ou encore le méthylester. On le nomme aussi l'acide 2-méthyl-2-propénoïc. D'autres synonymes sont aussi rencontrés à savoir : méthyl 2-méthylacrylate. La formule développée du MMA est la suivante [111] :

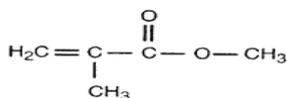


Figure 8. Formule développée du MMA [111]

Le méthacrylate de méthyle en tant que monomère contient un groupe ester (-COO-) hautement polaire qui confirme la nature hydrophile tandis que les groupes méthylène ($H_2C=$) et méthane(- CH_3) dans la chaîne principale et la chaîne latérale soutiennent tous deux la nature hydrophobe [106].

8.3. Propriétés physiques, chimiques et réactivité

Le MMA a son point d'ébullition connu à $101\text{ }^\circ\text{C}$ [112], son point de fusion à $-48\text{ }^\circ\text{C}$ [112] et une densité de $0,944$ à $20\text{ }^\circ\text{C}$ [112]. Dans son rapport aux solvants, le MMA est légèrement soluble dans l'eau ($1,6\text{ g}/100\text{ ml}$ à $20\text{ }^\circ\text{C}$), soluble dans la glycérine et l'éthylène glycol [108, 111]; soluble dans l'acétone, l'éther diéthylique et l'éthanol [112]. Le MMA a une densité de vapeur relative (air = 1) de $3,45$. Le monomère de MMA peut être polymérisé par la lumière, la chaleur, l'oxygène ou les radiations ionisantes et par le peroxyde de benzoyle pour former le polymère de méthacrylate de méthyle (PMMA). Le méthacrylate de méthyle et l'acide méthacrylique se polymérisent facilement pour former des homopolymères et copolymères à longue chaîne [111].

8.4. MMA et Fonctionnalisation

Au cours des dernières décennies, les matériaux organiques ont été présentés comme des candidats prometteurs pour des applications futures en optique non linéaire (ONL). Les polymères contenant des chromophores actifs ONL sont apparus comme très prometteurs, en raison du fait qu'ils sont intimement liés aux polymères [35].

L'incorporation des chromophores ONL dans la structure polymère en **les reliant de manière covalente au squelette du polymère (polymères à chaîne latérale)** ou en les incorporant dans la chaîne principale du polymère (**polymères à chaîne principale**), est un procédé qui permet d'obtenir une densité accrue de chromophores sans séparation de phase et donc des effets ONL élevés : **c'est la**

fonctionnalisation. Cette approche s'est révélée être la plus efficace et indiquée pour la réalisation de polymères ONL contenant des chromophores [35].

Les polymères à chaîne latérale méthacrylate (PMMA) appartiennent à une catégorie de polymères qui peuvent être facilement transformés en films minces de haute qualité [35, 104]. Ils constituent une grande famille de polymères ONL à chaîne latérale, fonctionnalisés par un chromophore tout comme les poly(alkyl vinyl éther), les polystyrènes, les poly(acrylamides) et les polyimides fonctionnalisés par des chromophores [35].

Ces 3 dernières décennies de nombreuses études visant la fonctionnalisation de molécules ONL ont eu recours au monomère de MMA ainsi que son polymère, ce qui a permis la synthèse de nombreux composés avec diverses propriétés optiques augmentées.

En 1991, G. Rikken et al. [113] ont conçu et caractérisé un copolymère de méthylméthacrylate avec dans les chaînes latérales un 4-alkoxy-4'-alkylsulfone stilbène, un dérivé des stilbènes. Le matériau ONL obtenu est transparent jusqu'à 410 nm, présente une orientation polaire assez stable obtenue au moyen d'une polarisation par champ électrique, mais surtout une non-linéarité relativement élevée.

En 1995, E.M. Cross et al. [114] ont fonctionnalisé l'azobenzimidazole, un dérivé des azobenzènes en l'insérant par liaison covalente en chaîne latérale sur le polyméthacrylate et ont obtenu un nouveau matériau ONL avec une température de transition vitreuse de 1288 °C mais surtout présentant une bonne susceptibilité optique de deuxième ordre de 13 pm/V sous une excitation à 1580 nm.

En 1997, avec une nouvelle approche basée sur la modification chimique, pour la conception de polymères à chaîne latérale avec une orientation polaire stable et des propriétés ONL de second ordre stable, Guichard et al. [115] ont synthétisé et caractérisé une série de copolymères possédant en chaîne latérale de la coumarine. Les polymères fonctionnalisés obtenus sont isotropes et présentent des températures de transition vitreuse allant jusqu'à 132°C et une susceptibilité d'ordre 2 de 9,9 pm/V à la longueur d'onde de 1064 nm [35].

L'intérêt particulier consacré aux chromophores de la famille des styrylquinoléines cette dernière décennie a conduit à la synthèse de nouveaux polymères ONL à base de PMMA contenant des fragments de styrylquinoléines en chaîne latérale.

En 2015 [23] B. Derkowska-Zielinska et al. furent parmi les pionniers à concevoir et à synthétiser un polymère de méthyle méthacrylate contenant des chromophores de styrylquinoléines dans sa chaîne latérale. Ils ont montré dans ces travaux expérimentaux que l'activité optique du chromophore était

maintenue conduisant à l'obtention de polymères méthacrylates optiquement actifs et dont ils ont suggéré des applications dans le champ des switchs moléculaires et dans le stockage d'informations.

En 2018, Vitaliy Smokal et al. [116] ont synthétisé de nouveaux polymères méthacrylates contenant différents chromophores de styrylquinoléines et ceux-ci se sont révélés tous optiquement actifs. Les travaux ont montré par ailleurs que les propriétés photochimiques de ces nouveaux polymères de PMMA étaient conformes à ceux des chromophores de styrylquinoléines insérés.

Toujours en 2018, Dominique Guichaoua et al. [117] ont eux aussi synthétisé et étudié deux copolymères méthacrylates contenant des fragments de 2-styrylquinoléine et ceux-ci ont présenté des non linéarités optiques cubiques et quadratiques, ce qui a permis après la mesure des susceptibilités optiques de dire que ces composés présentaient de bonnes propriétés optiques et qu'ils pouvaient par ailleurs servir dans la fabrication de polymères organiques efficaces dans la génération de la seconde et de la 3^e harmonique.

En 2019, Eduardo A. et al. [87], ont étudié les habilités de polymérisation induite du MMA intrinsèque soumis à un champ électrique statique extérieur à travers la détermination et l'étude des variations des descripteurs globaux de la réactivité, mais aussi le MMA en phase liquide semblable au MMA monomérique liquide a été simulé et étudié. Les résultats ont montré clairement qu'un champ électrique intense, tel que celui utilisé dans leur procédé électro-initié, affectait la réactivité du monomère méthacrylique. Ce qui augmentait la réactivité du monomère pour un éventuel mécanisme radicalaire ou anionique (changement d'électrophilie et de nucléophilie).

En 2020, Oksana Kharchenko et al. [118] ont à l'aide de polymères méthacrylates contenant des fragments de styrylquinoléines stabilisés thermiquement le polystyrène en faisant passer sa température de destruction maximale à l'état intrinsèque de 334 degrés à 384 degrés, soit un retardement de la destruction thermique de 51 degrés par ajout dans la matrice du PMMA contenant de la styrylquinoléine. Ils ont conclu que, les échantillons contenant de la styrylquinoléine et du styrène ont montré un meilleur effet de stabilisation thermique sur le polystyrène que les imidophényl(méth)acrylates. Ceci montre que le MMA et son polymère le PMMA demeurent à ce jour au centre de l'attention de nombreux chercheurs.

En 2020 à nouveau, Diana R. Diniakhmetova et al. [119] ont réalisé une étude DFT des réactions du fullerène C₆₀ avec des radicaux de méthacrylate de méthyle, ils ont étudié l'addition du radical MMA en croissance sur le fullerène C₆₀, lequel fullerène C₆₀ est utilisé dans divers domaines de la science des matériaux, de la médecine, de l'opto et de la nanoélectronique en raison de ses

propriétés optiques, photophysiques et semi-conductrices uniques. Il a été mis en évidence sur la base des résultats des calculs de chimie quantique effectués, que jusqu'à trois radicaux MMA en croissance peuvent être attachés au fullerène C₆₀ sans aucune entrave lors de la polymérisation radicalaire du MMA en présence de fullerène.

Ces travaux mettent en évidence à quel point **la fonctionnalisation des styrylquinoléines** par du MMA (PMMA) s'inscrit à ce jour dans les objectifs d'une thématique de recherche actuelle et pertinente pour la conception et la réalisation de nouveau matériaux ONL avec de meilleures propriétés optiques et électroniques.

9. Molécules et monomères de styrylquinoléine

9.1. Historique, Transfert de charges intramoléculaire (ICT) et propriétés photochimiques

Les styrylquinoléines sont des composés qui ont largement été étudié depuis les années 1960. Les travaux de Giorgio Gennari et al. [29-31] couvrent en effet l'époque allant de 1960 à 2000 ; période au cours de laquelle, il a été largement mis en évidence l'existence de l'isomérisation trans/cis dans ces composés, ce qui a permis de leur prédestiner un avenir radieux dans la mise en œuvre des interrupteurs optiques. Giorgio Gennari et al. [29-31], Guido Galiazzo et al. [120] ont largement étudié expérimentalement pour un bon nombre de dérivés de la styrylquinoléine, les propriétés photochimiques, photophysiques etc.

De 2008 à nos jours l'équipe de recherche de Mikhail Budyka et al. [121] s'est entièrement adonnée aux travaux expérimentaux et théoriques sur les styrylquinoléines, ce qui a permis de réaliser des travaux de synthèse des styrylquinoléines. Ils ont montré au moyen de leurs travaux, l'intérêt des chromophores à base de styrylquinoléines, en ce sens qu'ils constituent des systèmes pratiques pour étudier les principes de la conception et de fonctionnement des portes logiques moléculaires (GML), y compris les commutateurs contrôlables, les portes logiques, etc [121,122].

Au cours des 30 dernières années, la recherche sur les composés contenant des donneurs et des accepteurs capables d'initier des processus de Transfert de charge Intramoléculaire (ICT) a augmenté [123]. En effet une molécule siège de transfert de charge intra moléculaire change sa distribution de densité électronique après photo-excitation.

L'étude des molécules ICT s'est concentrée sur les systèmes dans lesquels les groupes donneurs et accepteurs sont directement reliés par une liaison simple ou une liaison π . L'intérêt de la conception de telles molécules repose sur le fait que les composés organiques à système électronique π étendu représentent la base des matériaux photosensibles. Ainsi la réalisation des diodes électroluminescentes organiques (OLED), les transistors à effet de champ organiques (OFET), les cellules solaires

organiques (OSC), les capteurs sont autant d'applications des matériaux organiques photosensibles qui ont mis ceux-ci au centre de l'attention des chercheurs ces dernières décennies. Les recherches intensives sur les composés organiques pour la mise en œuvre des OLEDs ont commencé avec des dérivés de la quinoléine [124].

9.2. De la styrylquinoléine à la 2-styrylquinoléine

Les styrylquinoléines représentent des diaryléthyles azasubstituées (azaDAE) contenant une double liaison centrale et un atome d'azote endocyclique (quinoléine), qui peuvent subir des transformations réversibles : photoisomérisation et protonation, respectivement. Cela fait des azaDAE des systèmes pratiques pour étudier les principes de la conception et de fonctionnement des portes logiques moléculaires (GML), y compris les commutateurs contrôlables, les portes logiques [122] etc.

Sur la figure ci-dessous, nous présentons quelques sous familles de la grande famille des styrylquinoléines à savoir les : **2-Styrylquinoléines**, **3-Styrylquinoléines** et **4-Styrylquinoléines**

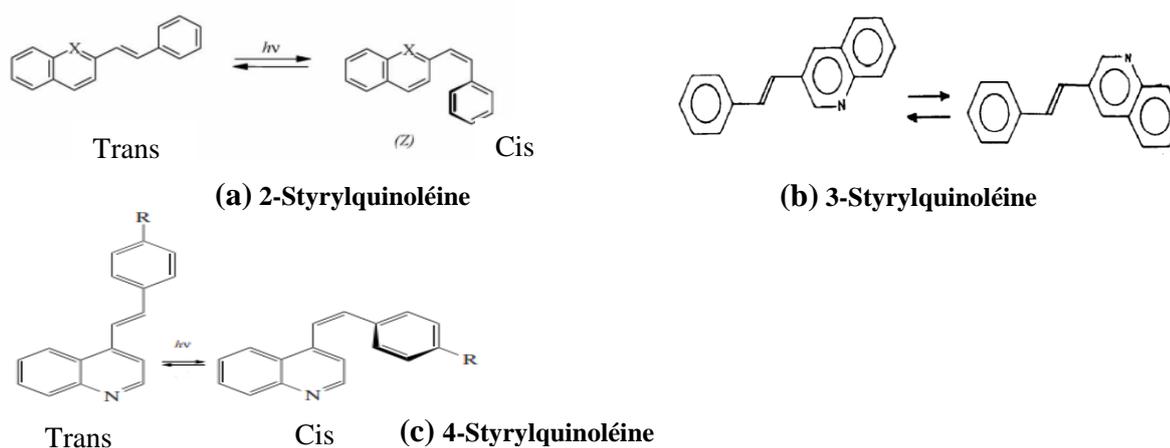


Figure 9. Photoisomerisation de quelques chromophores de la famille des styrylquinoléines : (a) 2-Styrylquinoléine [125], (b) 3-Styrylquinoléine [126], (c) 4-Styrylquinoléine [127]. X représente l'atome d'azote (N) et R l'atome d'hydrogène (H).

Les chromophores de styrylquinoléine sont généralement de structure D-T-A et comportent un donneur d'électrons à savoir le groupe benzène, un transmetteur l'éthylène et un accepteur d'électrons la quinoléine.

La 2-styrylquinoléine (2-SQ) s'est démarquée au fil des travaux dans la grande famille des styrylquinoléines du fait de ses bonnes propriétés et de ses applications nombreuses. En effet, les dérivés de la 2-styrylquinoléine sont utilisés pour la synthèse de composés présentant divers types d'activité biologique, notamment antifongique, antitumorale, anti-inflammatoires et antiallergiques

[33], mais constituent aussi une piste prometteuse pour le développement de médicaments permettant de lutter contre plusieurs infections dues aux parasites [32]. En outre, les composés de 2-styrylquinoléine (2-SQ) peuvent être utilisés comme modèles pour la conception de systèmes supramoléculaires [33], de portes logiques moléculaires [34], et dans le stockage de données.

La conception de la 2-styrylquinoléine comme molécule ICT repose sur l'utilisation de la quinoléine en accepteur d'électrons et du groupement phényle en donneur d'électron, la séparation de ces deux groupements par une liaison éthylénique pi-conjuguée prédispose ce composé à être le siège de transfert de charges intramoléculaires entre le donneur et l'accepteur au travers de la double liaison, on est donc en présence d'un système push-pull [123].

9.3. Rapport de synthèse de la 2-styrylquinoléines

De nombreux travaux sur les méthodes de synthèse des styrylquinoléines ont été réalisés depuis 1945. La synthèse spécifique de la 2-styrylquinoléine a été réalisée par les équipes de Giorgio Gennari et al. [29-31] dès 1960, de Mikhail Budyka et al. dès 2008 [128], et plus récemment par L. G. Kuz'mina et al. en 2011 [129]. Des synthèses qui se déroulaient essentiellement suivant la procédure la plus générale pour la synthèse des 2-styrylquinoléines basée sur la condensation de quinaldine avec des aldéhydes aromatiques dans l'anhydride acétique [33]. Cette procédure traditionnelle implique un chauffage prolongé du mélange réactionnel, tandis que les rendements des composés visés sont réduits en raison du goudronnage et de la formation de sous-produits [33].

En 2012, Mikhail Budyka et al. [33], ont mis sur pied une approche de synthèse de la (E)-2-styrylquinoléine sous irradiation par micro-ondes en l'absence de solvant. Une approche de synthèse plus élaborée, plus efficiente, plus rapide et efficace par micro-ondes. Cette méthodologie a permis de raccourcir le temps de réaction, d'économiser l'énergie, de réduire les dépenses en produits chimiques et la quantité de déchets, mais aussi d'éviter les travaux laborieux pour l'isolation des produits [33]. En bref il s'agit d'une procédure pratique, rentable et écologiquement sûre pour la synthèse.

En 2021, Roger Espinosa et al. [32] ont proposé, dans les travaux sur les implications médicales des 2-styrylquinoléines, une voie de synthèse plus récente suivant la réaction modifiée ci-dessous :

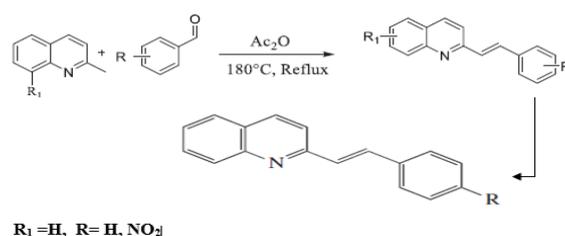


Figure 10. Schéma de synthèse et structures chimiques de la 2-styrylquinoléine et de ses dérivés, d'après Roger Espinosa et al. [32] et Budyka et al. [33]

Nous nous consacrerons aux propriétés intrinsèques de deux petites molécules issues de cette synthèse à savoir ;

- La **2-styrylquinoléine (2-SQ)** obtenue pour $R_1 = H$ et $R = H$. Nous la labéliserons **M01** : C'est la molécule initiale considérée comme intrinsèque, dont dérive les autres matériaux de ce travail.

La formule brute de la **2-styrylquinoléine intrinsèque** est $C_{17}H_{13}N$, en nomenclature IUPAC il se nomme aussi 2-[(E)-2-phenylethenyl] quinoléine [130].

D'après les travaux expérimentaux disponibles dans la littérature, la 2-styrylquinoléine cristallise dans le système monoclinique et son groupe d'espace est $P2_1$ avec pour motif $Z=6$ [129,131]. La 2-SQ appartient aux systèmes cristallins dits de « basse symétrie ». Le prisme droit à base parallélogramme du système monoclinique possède un axe de rotation A_2 passant par le centre de la maille, un miroir M perpendiculaire à cet axe, et un centre de symétrie C [132].

Un milieu non linéaire au plan optique doit être non-centrosymétrique afin d'optimiser l'efficacité de conversion de l'onde fondamentale vers l'harmonique. Afin de briser la centrosymétrie pour certains milieux, il faut chauffer le matériau et l'orienter. Expérimentalement on a recours à la technique du corona poling, qui est connu pour permettre l'orientation des chromophores à la surface d'une couche mince et pour améliorer les propriétés optiques non linéaires du second ordre du matériau non linéaire constituant cette couche [36]. Cependant Les cristaux monocliniques ne possèdent pas obligatoirement l'ensemble de ces éléments de symétrie. On peut montrer en effet que la seule présence d'un miroir M implique que le cristal appartient au système monoclinique [132]. De ce fait la 2-SQ, qui ne présente pas d'axe de symétrie de et pourrait bien présenter une activité ONL à l'image d'autres chromophores comme les stilbènes et azobenzènes.

- La **2-[(E)-2-(4-Nitrophenyl) éthényle] quinoléine** ou encore **2-(3-nitrostyryl) quinoléine (2-SQN)** obtenu pour $R_1 = H$ et $R = NO_2$. Nous labéliserons **M02**. Elle est obtenue de 2-SQ par substitution d'un hydrogène par le groupe nitro (NO_2).

La 2-(3-nitrostyryl) quinoléine qui a pour formule brute $C_{17}H_{13}N_2O_2$, cristallise dans le système triclinique et a pour groupe d'espace $P\bar{1}$ avec pour motif $Z=4$ [129]. L'ajout de nitro modifie le groupe d'espace de la molécule intrinsèque, on passe d'un système pouvant comporter au moins un élément de symétrie (le miroir) à un système susceptible de ne présenter aucun élément de symétrie, l'ajout de nitro entraîne de ce fait une réduction de la symétrie [132].

Le système triclinique, est considéré comme étant le moins symétrique des sept systèmes cristallins. Dans ce système, la forme la plus symétrique est un parallélépipède quelconque, caractérisé par la présence d'un seul élément de symétrie : un centre de symétrie C [132]. La symétrie maximum est donc symbolisée par : C [132]. Les cristaux de symétrie triclinique ne possèdent pas obligatoirement cet élément de symétrie : l'absence totale de symétrie implique que le cristal appartient à ce système. La nitrostyrylquinoléine ne laisse pas apparaître un centre de symétrie trivial, et pourrait exhiber une activité ONL.

9.4. 2- styrylquinoléines et propriétés photochimiques

Les travaux réalisés à ce jour, montrent que la 2-styrylquinoléine comporte deux centres photochimiquement actifs dans sa structure : le groupe éthyle(-HC=CH-) capable de photoisomérisation et l'atome d'azote endocyclique capable de produire des protons par photoinduction [133]. De ce fait, il est à ce jour connu que la 2-SQ présente une isomérisation trans/cis et dispose de deux états stables par photoisomérisation ; on peut ainsi commuter entre les états cis et trans de la 2-SQ en utilisant une réaction de photoisomérisation contrôlée [134], ce qui s'accompagne de transfert de charge intramoléculaire (ICT) et prédispose à des applications potentielles comme commutateur.

9.5. Monomères de styrylquinoléines et rapport de synthèse

La conception et la synthèse des monomères comprenant de la 2-styrylquinoléine a été réalisée dans les travaux de Vitaly Smokal al. [116] par polymérisation radicalaire en présence de 2,2'-Azobis(isobutyronitrile) (AIBN) suivant le schéma de synthèse ci-dessous :

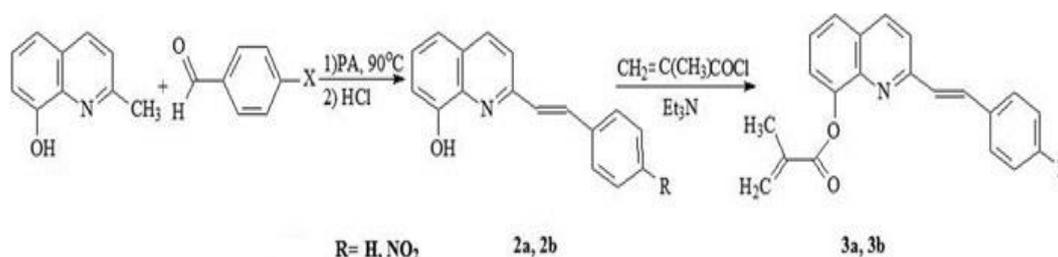


Figure 11: Schéma de synthèse et structures chimiques des monomères de 2-styrylquinoléine fonctionnalisés au Méthacrylate de Méthyle (MMA) et ses dérivés : 3a) R=H, 3b) R=NO₂ [116].

À partir des monomères de méthacrylate de méthyle (MMA) et des chromophores de 2-styrylquinoléine, ils ont réussi à insérer les chromophores de 2-styrylquinoléine dans la chaîne latérale du MMA, la difficulté à dupliquer et à mettre sur pied un modèle de couches minces est levée.

Pour nos travaux, deux monomères photochromiques de 2-styrylquinoléine fonctionnalisés au MMA ont été conçus et synthétisés:

- Le *2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate* que nous labéliserons **M1** obtenu par insertion du chromophore de *2-styrylquinoléine* intrinsèque dans la chaîne carbonée du monomère de MMA. Nous le considérons comme le monomère intrinsèque.
- Le *2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate* que nous labéliserons **M2**. Il est issu de l'ajout de la *2-(3-nitrostyryl)quinoléine* latéralement sur la chaîne carbonée du monomère de MMA. Ces nouveaux monomères peuvent être polymérisés en vue de constituer des polymères ONL.

En 2015, B. Derkowska-Zielinska et al. [23] ont synthétisé le monomère de *2-styrylquinoléine* (M1) et l'ont polymérisé pour former un polymère P1. Ils ont étudié les propriétés photochimiques, photophysiques, la réactivité, la capacité de polymérisation ainsi que le gap optique à l'aide de méthodes expérimentales pour ce polymère P1 déduit de M1.

Les travaux ont mis en évidence que ce polymère exhibe au plan expérimental une isomérisation trans-cis. Il est apparu que l'activité optique du fragment de *styrylquinoléine* était conservée dans le polymère P1, de même que les propriétés photochimiques du nouveau polymère sont conformes aux propriétés de la molécule de *styrylquinoléine* intrinsèque. Au plan énergétique, l'étude de l'homopolymère (h1) réalisée expérimentalement, souligne son potentiel pour des applications dans les domaines des commutateurs moléculaires et du stockage d'informations.

En 2018, D. Guichaoua et al. [117] ont synthétisé les deux monomères M1 et M2 qu'ils ont ensuite polymérisés pour former deux polymères ONL à savoirs P1 et P2. Ils ont étudié la modulation des propriétés ONL de ces deux polymères photochromiques issus de M1 et M2 par irradiation UV et certaines propriétés d'ONL telles que les susceptibilités de second et de troisième ordre expérimentalement. Dans ces travaux, il est apparu un bon agrément entre les résultats théoriques et expérimentaux. Le polymère P2 affiche de meilleures propriétés optiques que le polymère P1 ce qui a été expliqué par l'action du groupe nitro qui favoriserait une meilleure délocalisation électronique. Enfin, les résultats montrent que la photosomérisation sous irradiation UV des *styrylquinoléines* réduit la réponse ONL ce qui leur attribue de bonnes propriétés de photoswitchs. P1 et P2 se sont avérés être de meilleurs matériaux d'optique non linéaire que certains composés organo-métalliques du point de vue de leur valeur de l'hyperpolarisabilité de premier ordre ; mais aussi P1 et P2 sont du point de l'hyperpolarisabilité de second ordre, de meilleurs matériaux que le bleu de méthylène, d'où leur suggestion d'application potentielle dans le développement des matériaux d'optique non linéaire.

Conclusion

Nous avons revisité dans ce chapitre les notions générales relatives à l'optoélectronique, l'optique non linéaire, les descripteurs globaux de la réactivité, les méthodes spectroscopiques (IR, UV-vis), les propriétés thermodynamiques mais aussi sur les notions de fonctionnalisation et les différentes approches de celles-ci. Nous avons proposé un état de l'art détaillé sur les molécules principales dont l'investigation constitue l'essentiel de ce travail à savoirs le monomère de MMA et son polymère dérivé, les chromophores de styrylquinoléines et surtout les monomères de 2-styrylquinoléine issus de la fonctionnalisation des 2-SQ par le MMA. Nous allons dans le cadre du chapitre suivant présenter les matériaux et méthodes qui se rapportent à cette thèse. Nous retenons toutefois que la fonctionnalisation vise la conception et la synthèse de nouveaux polymères aux propriétés ONL élevées et que le MMA est un excellent fonctionnalisant de par son habileté de polymérisation, sa transparence, sa résistance et sa facilité de mise en œuvre pour ne citer que celles-là.

CHAPITRE 2 : BASES THEORIQUES, METHODOLOGIE ET MATERIAUX

Introduction

Pour déterminer les propriétés physico-chimiques d'un système donné, on peut distinguer en générale trois principales approches : la première purement empirique consiste à faire des observations expérimentales et réaliser des mesures pour avoir les valeurs des paramètres qui permettent de décrire les propriétés du système. La seconde approche semi-empirique consiste à introduire une modélisation théorique mais nécessite des études expérimentales pour ajuster les valeurs des paramètres de la modélisation. La troisième approche, ab-initio, consiste à partir des premiers principes (first Principles), i.e. les lois fondamentales, et quelques caractéristiques de base définissant le système pour déterminer, expliquer ou prédire les propriétés.

Suite aux progrès observés dans la fabrication des ordinateurs et super calculateurs, la simulation numérique est rapidement devenue un outil puissant et efficace pour la recherche de nouveaux matériaux tant en électronique que dans le domaine pharmaceutique, car il est désormais possible de prédire de bonnes indications sur les propriétés des matériaux, sans avoir besoin de les synthétiser et de les étudier expérimentalement ce qui constitue un gain énorme en termes de temps et de coût. C'est pour cette raison que le calcul de structure électronique, est aujourd'hui l'une des démarches très utilisée, pour prédire les propriétés des systèmes moléculaires.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de parcourir de façon brève les fondements théoriques et les formalismes de bases des différentes méthodes de calcul de structure électronique que nous allons utiliser dans ce travail. Il s'agit notamment de la méthode de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Par la suite, nous mettons un accent sur le code de simulation quantique utilisé ici à savoir Gaussian 09 ainsi que son interface GaussView 06 et enfin nous présentons les différents matériaux sur lesquels porteront nos investigations et le schema de calcul pratique des grandeurs.

1. L'équation de Schrödinger

Pour étudier les structures atomiques, Schrödinger a établi en 1925 une équation, qui porte par ailleurs son nom et qui permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires tels que : les électrons et les noyaux [90]. Cette équation est donnée par :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Où H représente le hamiltonien du système, E l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde.

L'équation de Schrödinger permet l'étude de plusieurs propriétés des molécules en chimie et en physique telles que : la réactivité, la stabilité, la conductivité et bien d'autres [45].

Les propriétés observables d'un système quantique (atome, molécule, ensembles de molécules) sont en principe déterminées par sa fonction d'onde Ψ . Celle-ci est dépendante des variables d'espace (position) et de spin de chaque particule, et doit satisfaire à l'équation de Schrödinger [91].

Les contributions dans le Hamiltonien de l'équation de Schrödinger

Pour comprendre et exploiter les systèmes électroniques en interaction entre eux et avec les noyaux, la décomposition et la compréhension de l'opérateur hamiltonien est incontournable. Généralement, pour un système moléculaire composé de N noyaux de charge $\{Z_A e\}_{A \in [1, N]}$, de masse $\{M_A\}_{A \in [1, N]}$ et de n électrons de masse m_e , le hamiltonien est donné par :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} \quad (2.2)$$

Où \hat{T}_e et \hat{T}_N sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux ; \hat{V}_{e-N} , \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{N-N} sont les opérateurs de l'énergie potentiel provenant respectivement de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux, de la répulsion coulombienne entre électrons et de la répulsion coulombienne entre noyaux. En remplaçant chaque terme de l'équation (2.2) par son expression, nous obtenons :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^N \frac{Z_A Z_B k e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.3)$$

avec $k = 1/4\pi\epsilon_0$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ la constante de Planck réduite, \vec{r}_i la position des électrons, \vec{R}_A la position des noyaux, et \hat{H} l'opérateur hamiltonien.

2. Résolution de l'équation de Schrödinger

2.1 L'approximation de Born - Oppenheimer (BO)

C'est la toute première approximation utilisée pour simplifier l'équation de Schrödinger (2.1). Elle a été émise par Max Born et Robert Oppenheimer en 1927 [133], pour séparer la partie électronique et la partie nucléaire du hamiltonien. L'approximation de BO est justifiée par le fait que la masse d'un noyau quelconque est largement supérieure à celle des électrons (c'est à dire environ 1836 fois plus grande que celle des électrons). De ce fait, le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux qui seront considérés comme figés et leurs vitesses négligées. Dans cette optique,

l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme nulle ($\hat{T}_N = 0$) et l'énergie potentielle d'interaction coulombienne (\hat{V}_{N-N}) due à la répulsion entre noyaux devient une constante [133].

La fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de (BO) est découplée en fonction électronique et nucléaire et s'écrit sous la forme d'un produit de 2 fonctions :

$$\Psi_{\text{BO}} = \Psi_{\text{él}} \Psi_{\text{nucl}} \quad (2.4)$$

Avec la prise en compte de cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger du système à n électrons et N noyaux se ramène à la résolution d'une équation de Schrödinger pour un système à n électrons. Le hamiltonien ne contient alors que la contribution électronique et son expression est donnée par :

$$H_{\text{él}} \Psi_{\text{él}} = E_{\text{él}} \Psi_{\text{él}} \quad (2.5)$$

avec

$$H_{\text{él}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.6)$$

Soit

$$H_{\text{él}} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.7)$$

L'énergie totale du système prend la forme :

$$E = E_{\text{él}}(\vec{R}) + E_{\text{nucl}} \quad (2.8)$$

avec

$$E_{\text{nucl}} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \sum_{\substack{B=1 \\ A \neq B}}^N \frac{Z_A Z_B k e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.9)$$

Cette séparation du mouvement des électrons avec celui des noyaux est un grand pas dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

Malheureusement cette approximation ne permet pas la résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour des systèmes de plus de deux électrons ; Ceci est dû au terme de répulsion bi-électronique de l'hamiltonien (\hat{V}_{e-e}) qui n'a pas de solution analytique exacte pour un système à plus de deux électrons. D'où la nécessité de faire des approximations supplémentaires.

2.2 L'approximation de Hartree ou méthode de Hartree

Pour simplifier l'équation de Schrödinger jusqu'ici difficile à résoudre, Hartree en 1927 [134], a introduit une procédure appelée méthode du champ auto-cohérent pour calculer de façon approximative les fonctions d'onde et les énergies des atomes et des ions.

Il proposa dans le but de simplifier l'équation de Schrödinger d'approximer la fonction d'onde d'un système à plusieurs corps (électrons) comme étant le produit des fonctions d'ondes monoélectroniques [134].

$$\Psi_{\text{HA}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) = \prod_{i=1}^n \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2.10)$$

Le produit de Hartree Ψ_{HA} n'avait pas une signification physique bien connue. Cette approximation suppose que chaque électron se déplace indépendamment sur son orbitale et qu'il est soumis au champ moyen créé par tous les autres électrons.

On devrait avoir : $\Psi_{\text{HA}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = - \Psi_{\text{HA}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ ce qui n'est pas le cas.

3. Méthode de Hartree-Fock (HF)

3.1 Formalisme et principe de la méthode

C'est une combinaison des théories de Hartree et de Fock [102]. En 1930, Slater et Fock [135] ont démontré que la fonction d'onde de Hartree (2.10) viole le principe d'exclusion de Pauli car elle ne respecte pas l'antisymétrie par rapport à l'échange de deux électrons. *La méthode de Hartree, tout en utilisant le principe d'exclusion de Pauli, négligeait la statistique quantique (i.e. l'interdiction de la présence des électrons dans le même état quantique).*

Dans la théorie de HF, chaque électron est assigné à une orbitale moléculaire, et de plus, la fonction d'onde est exprimée comme un déterminant de Slater [136] en termes d'orbitales moléculaires.

Chaque ϕ_i ne dépend explicitement que des coordonnées d'un seul électron. Les $\{\phi_i\}$, solutions d'un hamiltonien monoélectronique, forment une base orthonormée [91].

La méthode de HF est également appelée la méthode du champ auto-cohérent (''SCF = Self Consistent Field'', *qui est un champ électrostatique qui recherche sa stabilité sur lui-même jusqu'à rester stationnaire*). Les solutions des équations non-linéaires résultantes se comportent comme si chaque particule était soumise au champ moyen créé par d'autres particules. Les équations sont presque universellement résolues au moyen d'un algorithme de type point fixe itératif.

La méthode HF utilise cinq simplifications (approximations) afin de résoudre le problème [102] :

- La fonction d'onde moléculaire complète est fonction des coordonnées de chacun des noyaux, en plus de celles des électrons ;
- Les effets relativistes sont totalement négligés. L'opérateur de moment est supposé être complètement non relativiste ;
- La solution variationnelle est supposée être une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de base, qui sont ordinairement (mais pas toujours) choisies pour être approximativement complètes ;
- Chaque fonction propre de l'énergie est supposée pouvoir être décrite par un seul déterminant de Slater, un produit antisymétrique de la fonction d'onde à un électron ;
- L'approximation du champ moyen est simplifiée, les effets découlant des écarts par rapport à cette hypothèse, connus comme la corrélation électronique sont complètement négligés. Cela signifie que la méthode HF prend en compte la moyenne de la répulsion des électrons, mais pas l'interaction explicite électron-électron.

On distingue plusieurs variantes pour l'implémentation de la méthode de Hartree- Fock à savoir [\[102\]](#) :

- **La méthode RHF (Restricted Hartree - Fock) ou HF restreinte** : ici la molécule ou l'atome est un système à coquille fermée avec toutes les orbitales atomiques ou moléculaires doublement occupées. Dans ce système à couches électroniques complètes (closed - shell), chaque électron est soumis à la répulsion d'un ensemble de paires électroniques. Les électrons de spin opposés occupent la même orbitale moléculaire (OM). Les OM des électrons α et β sont donc deux à deux dans un environnement identique et ont à priori les mêmes coefficients.

- **La méthode ROHF (Restricted open-Shell Hartree-Fock) ou Hartree-Fock restreinte avec couche ouverte** : c'est une variante de la méthode Hartree-Fock pour les molécules à coquilles ouvertes. Elle utilise des orbitales moléculaires doublement occupées dans la mesure du possible, puis des orbitales occupées individuellement pour les électrons non appariés. Cette méthode est indiquée pour les molécules à coquille ouverte.

- **La méthode UHF (Unrestricted HF) ou sans contrainte** : c'est la méthode d'orbitale moléculaire la plus courante pour les molécules à coquille ouverte où le nombre d'électrons de chaque spin n'est pas égal. Alors que la théorie de Hartree-Fock restreinte, utilise les orbitales moléculaires doublement occupées, la théorie de Hartree-Fock non restreinte utilise des orbitales moléculaires différentes pour les électrons de α et β . La méthode Hartree-Fock donne de meilleurs résultats que ceux obtenus avec la méthode de Hartree.

Toutefois, ces résultats ne sont pas satisfaisants car, l'interaction électron-électron n'est pas toujours prise en compte.

3.2 Formulation de la méthode de Hartree-Fock

Pour tenir compte du spin on peut donc, dans l'approximation orbitale écrire la fonction multiélectronique d'un système à n électrons sous la forme d'un produit de spin-orbitales et son écriture sous forme d'un déterminant de Slater permet de respecter le principe d'exclusion de Pauli.

Pour un système de n électrons, la fonction d'onde totale est donnée par :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \phi_2(\vec{r}_n) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Avec ϕ_i représentant une orbitale moléculaire et \vec{r}_i les coordonnées spatiales de l'électron i .

Si on permute les coordonnées 1 et 2, on permute 2 lignes du déterminant et on change donc son signe. Par ailleurs, si deux électrons sont dans le même état quantique (même spin-orbitale), par exemple $\phi_1 = \phi_2$, le déterminant présente deux colonnes identiques et s'annule. On retrouve ainsi le principe d'exclusion de Pauli.

En utilisant le déterminant précédent (2.11), l'expression de l'énergie est la suivante :

$$\left\{ \begin{aligned} E = \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i, \dots, \vec{R}_i, \dots) \right] \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr \\ + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr \end{aligned} \right\} \quad (2.12)$$

La première intégrale de l'équation (2.12) est identique au terme correspondant à l'équation de Hartree, le second contient des intégrales d'échanges qui n'existent pas dans l'équation de Hartree et qui peuvent être développées de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr = \\ \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{k,l} (-1)^{k+l} \int \phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(\vec{r}_j) \phi_l(\vec{r}_i) dr_i dr_j \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

Pour $k = l$ on a :

$$E_H = \frac{e^2}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}_i) \phi_l(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dr_i dr_j \quad (2.14)$$

et pour $k \neq l$ on a :

$$E_X = \pm \frac{e^2}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}_j) \phi_l(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.15)$$

Nous notons que le hamiltonien mono-électronique est un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre les électrons (terme de Hartree, E_H) et un terme uniquement quantique (terme d'échange, E_X), qui découle de l'application du principe de Pauli. Le terme d'échange traduit le fait que deux électrons de même état de spin ne peuvent occuper la même position.

L'approximation HF permet en réalité de résoudre le problème à N corps comme s'il s'agissait d'un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de résoudre de manière auto-cohérente le hamiltonien mono-électronique. Pour cela, on procède de la manière suivante :

On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.

On résout de façon auto-cohérente les équations mono-électroniques (2.13), pour cela on :

- Choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. À l'aide de la base choisie, on calcule les potentiels d'interactions $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono-électroniques ;
- Réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono-électroniques ainsi que les valeurs propres qui sont stationnaires ;
- Calcule l'énergie totale du système d'atomes, et on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser l'énergie totale.

En conclusion, la méthode de HF tient compte de l'échange, mais pas de la corrélation électronique.

3.3 Les méthodes post-Hartree-Fock : formulation de la corrélation électronique

La corrélation électronique se manifeste par l'effet d'un électron sur la probabilité de présence d'un autre électron. La représentation de la fonction d'onde par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Donc l'énergie de Hartree-Fock E_{HF} est nettement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental.

Du fait que la théorie de HF ne tient pas en compte l'effet de la corrélation électronique dans un système, la corrélation entre deux électrons de spin opposés (dite de Fermi) est en partie décrite avec

les méthodes *Post Hartree-Fock*. En dehors de la corrélation de Fermi, il existe la corrélation de Coulomb dû à la répulsion électrostatique entre les électrons [137]. **La différence d'énergie entre les résultats obtenus en HF et celle issue de la solution exacte non relativiste de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation et est définie par :**

$$E_{\text{corr}} = E_0 - E_{\text{HF}} < 0 \quad (2.16)$$

Avec E_{corr} qui est la mesure de l'erreur introduite par l'approximation de HF et est principalement dû à la répulsion quasi instantanée des électrons, dont ne tient pas compte le potentiel effectif de HF V_{eff} . **Le terme de répulsion interélectronique est donc trop grand et l'énergie E_{HF} est plus grande que l'énergie exacte E_0 .**

La corrélation dynamique est un terme employé pour évoquer la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs à courte distance tandis que **la corrélation statique** (non dynamique) est reliée aux effets de corrélation à longue distance. Ces deux effets de corrélation influencent la méthode HF qui néglige les longueurs de liaison.

Pour résoudre ce problème, les méthodes « post Hartree-Fock » ont été établies. *Elles font appel aux fonctions d'ondes corrélées pour résoudre le problème à n électrons sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.*

Les méthodes Post-HF utilisent plus de ressources informatiques et parmi ces méthodes, on peut citer :

- Les méthodes Coupled-Cluster
- Les méthodes d'interaction des configurations (CI),
- Les méthodes Møller Plesset d'ordre n (MP n),
- Les méthodes MCSCF/MRCI, etc.

Les méthodes Post-HF sont inadaptées pour les grands systèmes moléculaires tels que les complexes à transition de spin [138].

Pour cela, les chercheurs ont proposé des solutions *tenant compte de la corrélation électronique* pour de tels composés et qui permettent de résoudre le système en utilisant les méthodes semi-empiriques et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Le cycle auto-cohérent (SCF) de Hartree-Fock est décrit dans l'organigramme ci-dessous :

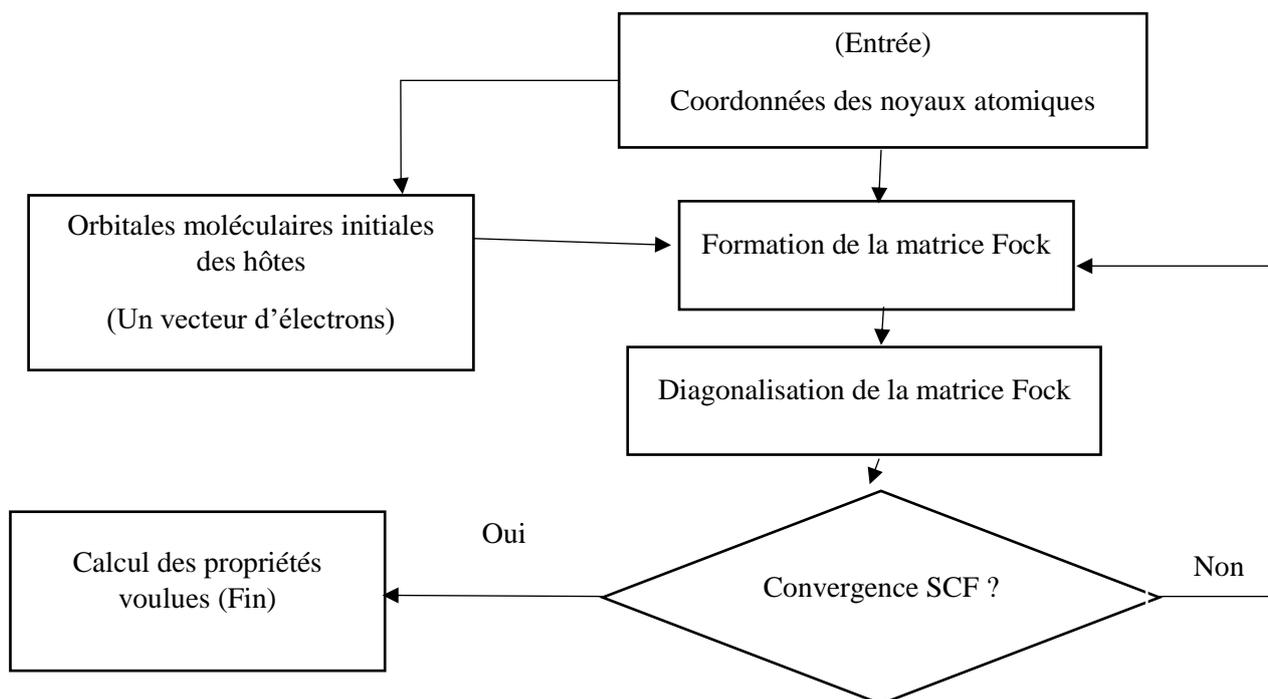


Figure 12. Organigramme illustrant le procédé algorithmique de Hartree-Fock [137].

4. Méthodes semi-empiriques

La méthode semi-empirique tente de remédier à deux limitations à savoir la vitesse lente et la faible précision du calcul de Hartree-Fock en omettant ou en paramétrant certaines intégrales au moyen des données expérimentales, telles que les énergies d'ionisation des atomes ou les moments dipolaires des molécules. Par conséquent, les méthodes semi-empiriques sont très rapides, applicables aux grosses molécules, et peuvent donner des résultats précis lorsqu'elles sont appliquées à des molécules similaires à celles utilisées pour le paramétrage. *L'inconvénient est que la précision des méthodes semi-empiriques est irrégulière sur de nombreux systèmes.*

Malgré leurs limites, les méthodes semi-empiriques sont souvent utilisées en chimie computationnelle car elles permettent d'étudier des systèmes qui sont hors de portée des méthodes plus précises. Par exemple, les programmes semi-empiriques modernes permettent d'étudier des molécules composées de milliers d'atomes, tandis que les calculs ab-initio qui produisent une précision thermochimique similaire ne sont réalisables que sur des molécules composées de moins de 50 à 70 atomes.

Les limites des méthodes semi-empiriques doivent être gardées à l'esprit lorsqu'il s'agit de décider si ces outils sont adaptés à la tâche. Pour les grands systèmes, la mécanique moléculaire et la mécanique

quantique semi-empirique pourraient être utilisées pour l'optimisation et le calcul des énergies conformationnelles. L'approche de la mécanique moléculaire est plus rapide et produit dans la plupart des cas des énergies conformationnelles et des géométries plus précises [45].

En résumé, le coût numérique élevé des méthodes dites des fonctions d'ondes (HF) ainsi que leur incapacité à décrire de manière satisfaisante les liaisons chimiques et les propriétés des molécules constituent une limitation importante de ces méthodes. De plus, les résultats semi-empiriques ne sont fiables que dans les situations où l'on sait qu'ils fonctionnent bien d'où leur limitation. Il était donc bénéfique de rechercher des méthodes évitant l'utilisation de fonctions d'onde électronique à plusieurs corps faisant recours à un formalisme plus exact et plus efficace.

5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La DFT est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides). Elle est efficace tant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La raison de son succès tient au fait qu'elle offre un très bon compromis entre **précision** et **temps de calcul**, permettant ainsi de traiter des systèmes de taille moyenne à grande (de l'ordre de quelques centaines d'atomes), plus réalistes que les modèles accessibles par les méthodes post Hartree-Fock puisqu'il est possible de considérer l'environnement chimique.

A l'opposé des méthodes traditionnelles (les méthodes Hartree-Fock et Post Hartree-Fock) qui sont basées sur la fonction d'onde multiélectronique, la DFT tire ses origines des travaux de Llewellyn Thomas et de Enrico Fermi en 1927 et de Paul Dirac en 1930 [139, 140]. Elle est basée sur **la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs**.

La fonction d'onde multiélectronique utilisée dans les méthodes HF et post HF dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), alors que la **densité électronique utilisée en DFT ne dépend que de trois variables d'espace quelle que soit la taille du système** : il s'agit par conséquent d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

5.1 La Densité électronique

La DFT se caractérise par le fait que l'énergie d'un système se décrira par sa seule densité électronique. **Pour un système à N électrons se trouvant dans un état représenté par une fonction d'onde ψ , sa densité électronique noté $n(\vec{r})$ est le produit de probabilités de trouver l'un des N électrons dans un élément de volume d^3r , centrée sur la position \vec{r} quel que soit son spin et quel que soit la position des $N-1$ autres électrons.** Cette densité électronique ou encore densité de

probabilité qui représente le nombre d'électrons par unité de volume à un point donné de l'espace repéré par le vecteur position est donnée par l'équation suivante :

$$n(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.17)$$

Dans la relation précédente, l'intégrale multiple correspond au fait que **les électrons sont indiscernables**. La densité électronique $n(\vec{r})$ est nulle à l'infini :

$$n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.18)$$

et dont son intégrale sur tout l'espace nous donne le nombre total des électrons,

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.19)$$

La fonction d'onde d'une molécule à N électrons dépend de 3 N coordonnées d'espace et de N coordonnées de spin. La densité électronique d'une molécule dépend simplement de trois coordonnées $r = (x, y, z)$, vecteur position d'un point donné de l'espace. Les n électrons dépendants de 3 n coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $n(r)$ qui ne dépend plus que de 3 variables. Autrement dit, il y a une correspondance entre la densité électronique et l'énergie.

Une comparaison entre la DFT et la méthode HF montre que la DFT est moins coûteuse numériquement et plus précise, notamment pour les solides.

En mécanique quantique, l'écriture des équations est grandement simplifiée par l'utilisation des unités atomiques (u.a.) [91]. Dans la suite de ce travail, toutes les équations sont écrites en unités atomiques c'est-à-dire $\hbar = m = e = 1$, m étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron aura donc une charge égale à -1).

5.2 Les théorèmes de la DFT

Thomas et Fermi ont proposé un formalisme quantique (incomplet) à la fin des années 1930. Hohenberg et Kohn [141] en 1960 ont perfectionné les postulats de Thomas-Fermi et ont révolutionné la méthode DFT par deux théorèmes.

Ces théorèmes disposent qu'il est possible d'obtenir l'énergie de l'état fondamental ou encore l'énergie la plus basse possible d'un système d'électrons en ne connaissant que sa densité électronique. Leurs deux théorèmes sont cohérents et sont devenus la base de la DFT.

5.2.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Directement extrait de leur article, le premier théorème stipule que : « *le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est (à une constante additive près) une fonctionnelle unique de la densité $n(\vec{r})$* ; dès lors que, en

retour, $V_{ext}(\vec{r})$ permet de déterminer le hamiltonien \hat{H} , l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité $n(\vec{r})$ [142]».

Le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel représentant l'interaction électrique entre les électrons et les noyaux et/ou un champ appliqué. **Ici, la fonction d'onde se détermine de manière unique par la densité d'électrons.**

Une fois que ce théorème a défini le potentiel externe, on a déjà défini de manière unique la densité de charge du niveau fondamental du système. L'énergie totale du système à l'état fondamental s'écrit donc comme :

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})] + V_{e-N}[n(\vec{r})] \quad (2.20)$$

Avec

$$V_{e-N}[n(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.21)$$

Pour vérifier le postulat selon lequel toutes les propriétés d'une molécule peuvent se déterminer à partir de la densité électronique de l'état fondamental, on a besoin du second théorème de HK.

5.2.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Ce deuxième théorème est issu du principe variationnel et stipule que : « **la fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$ qui produit l'énergie de l'état fondamental du système, donne la plus basse énergie si et seulement si, la densité d'entrée est la densité réelle de l'état fondamental n_0** ».

Cette fonctionnelle de la densité est indépendante du potentiel extérieur et peut être définie par :

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = \langle \psi[n(\vec{r})] | T + V_{ee} | \psi[n(\vec{r})] \rangle = T[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] \quad (2.22)$$

Avec ψ , T et V_{ee} représentant respectivement la fonction d'onde associée à l'état fondamental, l'opérateur énergie cinétique et l'opérateur potentiel d'interaction électron-électron.

En se servant de (2.19), (2.20) et (2.21) l'énergie totale devient :

$$E[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.23)$$

Lorsque la densité $n(\vec{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental, la fonctionnelle $E[n(\vec{r})]$ est minimale : c'est le principe variationnel de HK.

Les limites

- Les théorèmes de HK se trouvent bloqués du fait qu'ils ne disent pas comment construire l'application $n(\vec{r}) \rightarrow \psi[n(\vec{r})]$ qui permet de déterminer la fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$.
- De plus, les théorèmes de HK ne donnent pas une méthodologie précise permettant de résoudre les équations de Schrödinger.

La recherche d'une approche plus efficace s'est dès lors imposée.

5.3 Les équations de Kohn et Sham : approche orbitale

Pierre Kohn et Lu Sham [143] ont proposé en 1965 une méthode pratique pour la détermination de l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité. **Leur méthode s'est avérée être plus adéquate car le seul terme indéterminé est la plus petite valeur de l'énergie totale : c'est le terme d'échange-corrélation.**

On a :

$$T[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + (T[n(\vec{r})] - T_S[n(\vec{r})]) \quad (2.24)$$

Où $T_S[n(\vec{r})]$, qui est une bonne approximation de $T[n(\vec{r})]$, est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction. On le définit par :

$$T_S[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.25)$$

De même on a :

$$V_{ee}[n(\vec{r})] = E_H[n(\vec{r})] + (V_{ee}[n(\vec{r})] - E_H[n(\vec{r})]) \quad (2.26)$$

$E_H[n(\vec{r})]$ est l'énergie de Hartree, ou encore l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron qui s'écrit :

$$E_H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.27)$$

Enfin, la fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$ se divise en trois parties :

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.28)$$

Avec

$$E_{XC}[n(\vec{r})] = \{V_{ee}[n(\vec{r})] - E_H[n(\vec{r})]\} + \{T[n(\vec{r})] - T_S[n(\vec{r})]\} \quad (2.29)$$

L'expression $E_{XC}[n(\vec{r})]$ est appelée « énergie d'échange-corrélation », et la fonctionnelle décrite à l'équation (2.22) s'écrit :

$$E[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.30)$$

En appliquant le principe variationnel, cette équation devient :

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_S[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.31)$$

Et la résolution de l'équation de KS ci-dessous permet de déterminer l'état fondamental du système :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.32)$$

L'expression du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\vec{r})$ est donnée par l'expression(2.32)

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.33)$$

Les équations de KS peuvent être réécrites comme suit :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.34)$$

Avec

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.35)$$

La densité électronique est ensuite obtenue par une sommation :

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.36)$$

L'énergie de l'état fondamental devient donc :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int V_{\text{ext}} n(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.37)$$

L'équation de KS (2.33) est une réécriture de l'équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (2.35).

Ces équations seront résolues de façon itérative et permettront d'établir une correspondance entre le problème à N électrons interagissant et évoluant dans un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ et le problème fictif beaucoup plus simple de N électrons n'interagissant pas et évoluant dans un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\vec{r})$.

Dans la pratique, on part d'un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\vec{r})$, on calcule les fonctions $\psi_i(\vec{r})$ en résolvant les équation(2.34). Ensuite, on déduit la densité $n(\vec{r})$ à partir de (2.36), puis un nouveau potentiel effectif à partir de (2.35), qui est en général différent du potentiel d'entrée. Ce procédé est répété jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte ($V_{\text{eff}}(\vec{r})$ constant ou convergent).

La connaissance de l'expression exacte de $E_{XC}[n(\vec{r})]$ permettrait de connaître l'expression exacte de $n(\vec{r})$ et l'énergie totale E. Malheureusement, il est impossible de donner une expression exacte de $E_{XC}[n(\vec{r})]$, **puisque'on a aucune indication sur la forme explicite du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\vec{r})$** . Il est donc indispensable de recourir à une approximation qui nous permettra de définir la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[n(\vec{r})]$.

5.4 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le manque d'une information complète sur la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[n(\vec{r})]$ nous permet de poursuivre la recherche des autres approximations plus précises afin de résoudre le formalisme de KS.

En 1995, T. Ziegler [144] a classé les fonctionnelles d'énergies d'échange-corrélation en trois catégories.

5.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

C'est la toute première fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation, elle a été proposée par Dirac en 1927 [145]. L'énergie de corrélation qui n'est pas connue analytiquement, a bénéficié des paramètres qui étaient proposés à partir des années 1970. Vosko et al. [146], Perdew et Zunger [147] ou encore Perdew et Wang [148] ont proposé des formules au début des années 1980 qui étaient considérées comme la limite de ce qu'on pouvait obtenir à ce niveau d'approximation.

L'approximation de la densité locale (LDA « Local Density Approximation ») suppose que la densité électronique varie très lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [149]:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.38)$$

Où

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})] \quad (2.39)$$

$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation (énergie d'échange $\varepsilon_x[n(\vec{r})]$ et énergie de corrélation $\varepsilon_c[n(\vec{r})]$) par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$.

L'énergie d'échange ε_x est donnée par l'équation ci-dessous [149]:

$$\varepsilon_x[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (n(\vec{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (2.40)$$

L'une des fonctionnelles la plus utilisée fut développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [146]. Ces trois auteurs ont utilisé les résultats des calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder pour ajuster l'expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle porte leur nom et est très connue sous l'abréviation « VWN ».

La LDA, malgré son succès, *a rencontré certaines limites particulièrement sur sa tendance à sous estimer les longueurs des liaisons dans les molécules et donc à surestimer les énergies de liaisons.*

Dès les années 1985, les chercheurs ont continué sur l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Les résultats de ces travaux ont débouché sur **une deuxième génération de fonctionnelles**

incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles *prennent en compte la densité électronique ainsi que son gradient ce qui les rends plus performantes*.

5.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer la limitation de la théorie LDA selon laquelle elle n'est pas valable **lorsque la densité électronique varie rapidement**, l'approximation du gradient généralisé (GGA « Generalized Gradient approximation ») a été mise sur pied. La forme de sa fonctionnelle d'échange-corrélation est semblable à celle de la LDA mais avec en plus le gradient de densité $\nabla n(\vec{r})$ et écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.41)$$

avec

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad (2.42)$$

Les résultats de l'approximation GGA sont meilleurs que ceux de l'approximation LDA concernant l'estimation de l'énergie totale, l'énergie d'atomisation et les barrières d'énergie. En générale, la GGA réduit les erreurs commises sur le calcul des énergies de cohésion. En plus, elle donne une meilleure représentation des systèmes étudiés. En outre, les résultats obtenus avec la LDA et la GGA sont identiques pour le calcul du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique.

Parmi *les fonctionnelles GGA les plus utilisées*, on peut citer :

- Comme **fonctionnelles d'échange**, celles de : Perdew–Wang (PW86) [150], Becke (B88) [151] et Perdew-Wang (PW91) [152].
- Comme **fonctionnelles de corrélation**, nous avons parmi les plus utilisées celle de : Lee, Yang, Parr (LYP) [153], de Perdew 86 (P86) [154] et de Perdew–Wang (PW91) [152].

5.5 Les fonctionnelles hybrides

Becke a introduit en 1993 [155] les fonctionnelles hybrides pour augmenter la précision dans l'utilisation de la DFT. Les fonctionnelles hybrides se basent sur un schéma simple d'amélioration [156], elles sont plus précises car elles donnent une meilleure description des structures électroniques des molécules et des propriétés associées. *Ces fonctionnelles hybrides font intervenir à la fois la fonctionnelle d'échange calculée dans la méthode de HF et les fonctionnelles locales et non locales d'échange et de corrélation de la DFT* au travers de la combinaison linéaire suivante [156] :

$$E_{xc}^{hybride} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_1(E_x^{GGA} - E_x^{LSDA}) + a_2(E_c^{GGA} - E_c^{LSDA}) \quad (2.43)$$

Avec $a_0 = 0,20$, $a_1 = 0,72$ et $a_2 = 0,81$ qui sont des coefficients empiriques déterminés par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble de molécule :

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.44)$$

Les fonctionnelles hybrides peuvent être décrites comme "globales" dans le sens où elles prennent un rapport constant de GGA/ méta-GGA pour l'échange exact en tous points de l'espace [157]. Nous présentons plus bas quelques fonctionnelles hybrides très connues que nous avons utilisé dans cette thèse.

5.5.1 La fonctionnelle B3LYP

La fonctionnelle B3LYP est définie comme ci-dessous : [158]

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_1\Delta E_x^{B88} + a_2E_c^{LYP} + (1 - a_2)E_c^{VWN} \quad (2.45)$$

Cette fonctionnelle donne des résultats très précis pour un grand nombre de systèmes. Elle combine trois paramètres de fonctionnelle d'échange HF, d'échange de Becke et d'échange locale, avec celles de la corrélation locale (VWN) et par la suite corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

C'est une fonctionnelle très précise dans le calcul des propriétés électroniques, des descripteurs globaux de la réactivité et dans la détermination des propriétés spectroscopiques. C'est la méthode la plus utilisée dans la littérature pour l'étude des propriétés électroniques des semiconducteurs organiques.

5.5.2 La fonctionnelle B3PW91

La fonctionnelle B3PW91 est définie comme ci-dessous [158]:

$$E_{xc}^{B3PW91} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_1\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + a_2\Delta E_c^{PW91} \quad (2.46)$$

Elle spécifie la même fonctionnelle que précédemment, mais avec la prise en compte de la corrélation non locale fournie par Perdew 86 ajoutée de celle de Perdew/Wang 91 (PW91).

Tout comme la B3LYP, elle est indiquée pour le calcul des propriétés électroniques : énergie de bande interdite, potentiel d'ionisation, dureté chimique, souplesse, énergie d'ionisation etc.

Dans cette thèse, les résultats de cette fonctionnelle permettent de contrôler ceux proposés par la fonctionnelle B3LYP lors des optimisations, de la détermination des propriétés électroniques et thermodynamiques.

5.6 Les fonctionnelles corrigées pour les longues distances (LC-DFT)

Il est apparu que la partie non coulombienne des fonctionnelles d'échange s'éteint généralement trop rapidement et devient très imprécise à grande distance, ce qui rend ces fonctionnelles inadaptées à

la modélisation de processus tels que les excitations d'électrons vers des orbitales élevées. Différents schémas ont été conçus pour résoudre ces problèmes. Ce qui a débouché sur quelques fonctionnelles qui incluent des corrections à longue distance à savoir : la LC-BLYP, LC-wHPBE, la CAMB3LYP, la WB97XD pour ne citer que celles-là.

5.6.1 La fonctionnelle WB97XD

La fonctionnelle WB97XD [158], c'est une fonctionnelle hybride à plages séparées, qui utilise l'échange **HF à courte distance**. Elle comprend la dispersion empirique et inclut les corrections de longue portée.

La WB97XD propose une correction supplémentaire de la dispersion contenant 22% d'échange HF à courte portée et $\gamma = 0,2$ (propose une taille adéquate de la courte portée) [159].

La WB97X-D, comprend 100% d'échange exact à longue portée, une petite fraction (environ 22%) d'échange exact à courte portée, une fonction de densité d'échange B97 modifiée pour l'interaction à courte portée, la fonction de densité de corrélation B97 et des corrections de dispersion empiriques [160]. En effet la fonction WB97XD utilise une version du modèle de dispersion D2 de Grimme [158].

La WB97XD est plus précise que les deux méthodes précédentes pour la détermination des propriétés d'optiques non linéaires.

Dans cette thèse la WB97XD est utilisée de façon prioritaire pour évaluer et discuter des propriétés d'optique non linéaire. La méthode de Hartree-Fock est utilisée pour confirmer les tendances observées en optique non linéaire par la WB97XD. Néanmoins au niveau des propriétés d'optique linéaire, la fonctionnelle B3LYP peut proposer elle aussi dans certains cas de bons résultats et constituer un autre élément de contrôle.

5.6.2 La fonctionnelle CAM-B3LYP

La CAM-B3LYP est une version corrigée de la B3LYP pour prendre en compte la longue portée utilisant la méthode d'atténuation de Coulomb proposée par Handy et al. [161].

Elle constitue à ce jour la méthode la plus indiquée pour la détermination des propriétés d'optiques non linéaires.

Handy et al. [161] ont démontré que la CAM-B3LYP donne des énergies d'atomisation de qualité similaire à celles de B3LYP, tout en étant performant pour les excitations par transfert de charge dans un modèle dipeptide. La fonctionnelle CAM-B3LYP comprend 0,19 Hartree-Fock (HF) plus 0,81 Becke

1988 (B88) à courte distance, et 0,65 HF plus 0,35 B88 à longue distance. La région intermédiaire est décrite de manière lisse par la fonction d'erreur standard avec le paramètre 0,33 [161].

5.7 Cycle d'auto-cohérence de la DFT

Le cycle auto-cohérent de la DFT est donné à la [figure13](#) ci-contre. Cet organigramme nous donne la procédure à suivre pour la détermination des différentes propriétés du système.

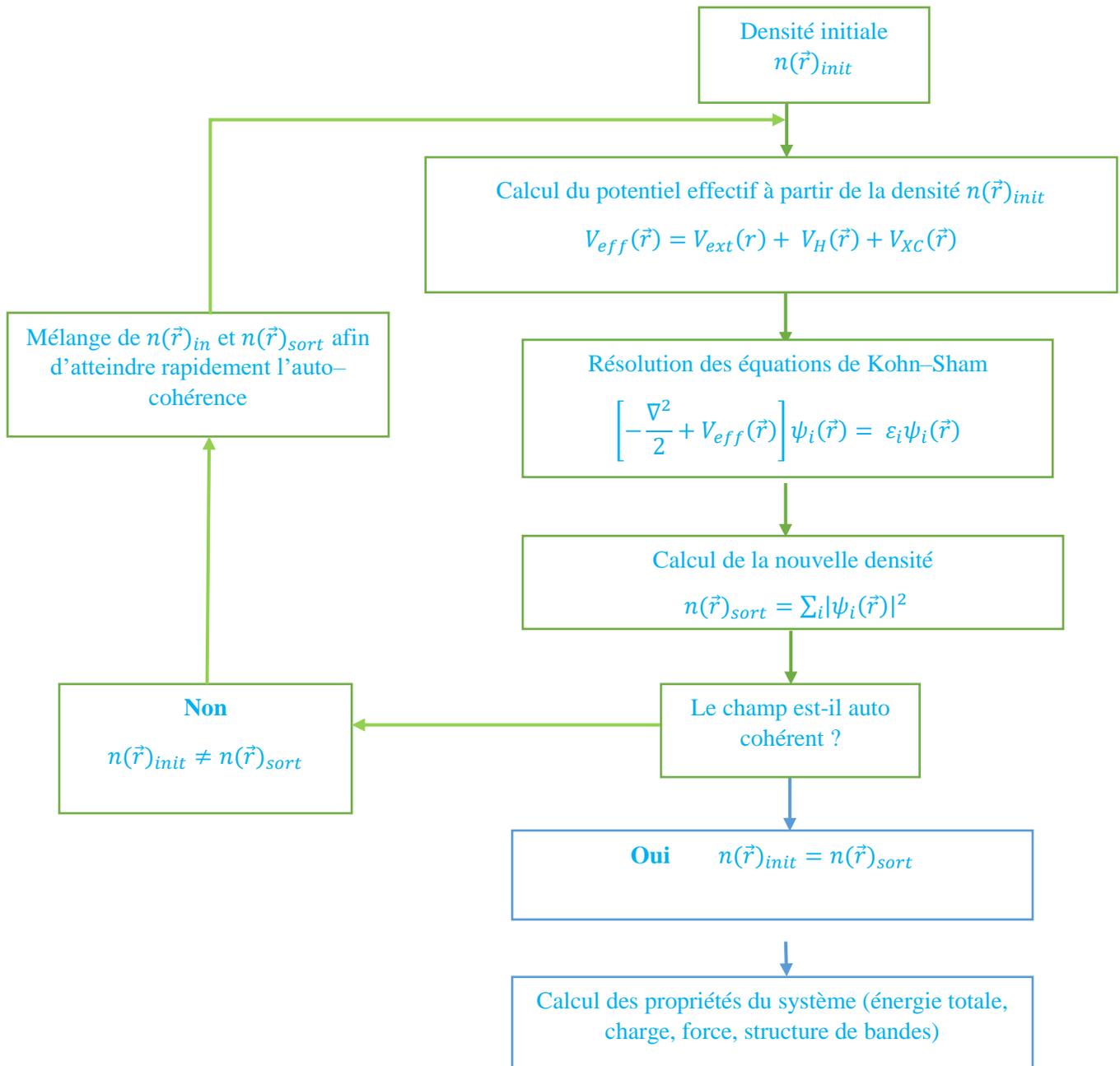


Figure 13. Cycle d'auto-cohérence de la DFT [102].

On obtient les propriétés du système uniquement lorsque l'auto-cohérence est atteinte (i.e. densité précédente est égale à la densité actuelle).

6. Les fonctions de base

Les fonctions de base se trouvent au cœur des méthodes ab initio et DFT. A l'image de la méthode idéale de détermination de l'énergie totale pour un problème donné, le choix de la fonction de base optimale donne en pratique un équilibre entre la précision, la transférabilité et la stabilité.

La fonction de base est une fonction mathématique représentant l'onde stationnaire associée à un électron en interaction avec les autres particules constituant l'atome ou l'entité moléculaire considérée, et qui détermine la région de l'espace correspondant à une probabilité de présence donnée de cet électron et à son niveau d'énergie.

Il existe deux grands types de fonctions de bases généralement utilisées dans le calcul de structure électronique : *les orbitales de type gaussienne (GTO « Gaussian Type Orbital »)* [162] et *les orbitales de type Slater (STO « Slater type Orbital »)* [163].

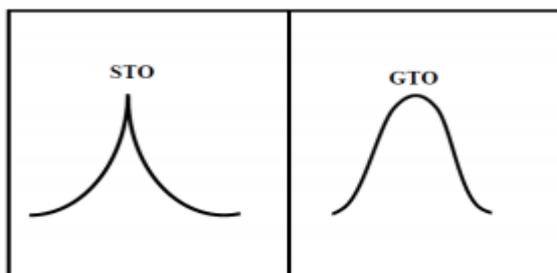


Figure 14. Les fonctions de base STO et GTO [162].

Les équations de types Slater et Gaussienne sont données respectivement par (2.47) et (2.48) :

$$s_v(r) = e^{-\zeta_v|r|} = e^{-\zeta_v\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \quad (2.47)$$

et

$$g_v(r) = e^{-\zeta_v r^2} = e^{-\zeta_v(x^2+y^2+z^2)} \quad (2.48)$$

r représente la distance de l'électron au noyau atomique et ζ_v représente une constante liée à la charge effective du noyau.

- ❖ Les fonctions de base STO sont très précises mais nécessitent d'énormes quantités de mémoire
- ❖ Par contre les bases GTO donnent de bons résultats avec un temps de calcul raisonnable.

Une base STO correspond à plusieurs combinaisons linéaires des bases GTO. Le choix de la fonction de base influe sur la validité des résultats. *Plus la fonction de base est grande plus précise sont les résultats de calculs mais toutefois, une moyenne ou une petite fonction de base peut donner de bons résultats en fonction de la constitution de la molécule étudiée.*

6.1. Types de fonctions de base

Les types de fonctions de base sont énumérés comme ci-dessous :

- **La fonction de base minimale** : Une fonction de base (GTO, STO) correspond à une orbitale atomique. Elle possède un nombre minimal de fonction de base pour décrire chaque atome.
- **La fonction de base double-zêta** : comme la fonction de base minimale, elle a plutôt besoin de deux fonctions de base pour décrire chaque orbitale atomique et on la note DZ.
- **La fonction de base triple-zêta** : elle a besoin de trois fonctions de base pour décrire chaque orbitale atomique.

Il en existe beaucoup plus comme la quadruple-zêta (QZ), 5Z, 6Z, ... qui diffère de part la taille de la fonction de base requise pour chaque orbitale atomique.

- **La fonction de base de valence fractionnée** : elle utilise seulement une fonction de base pour chaque orbitale atomique et une large fonction de base pour les orbitales atomiques de valence.

6.2. Les fonctions de base Pople

Elles ont été développées par Nobel John Pople [163] et elles sont incluses dans le logiciel de simulation Gaussian dont il fait partie des développeurs.

- **STO-3G** est une **fonction de base minimale** dans laquelle chaque orbitale moléculaire est représentée par trois gaussiennes (3G) pour approcher le comportement d'un STO.
- **La fonction de base fractionnée de valence double zêta de Pople notée 6-31G** est faite de six gaussiennes pour la description des électrons de coeur, et dont la valence est décrite par deux orbitales avec une contractée GTO faite par trois gaussiennes pour la première couche de valence et une seule gaussienne pour la deuxième couche de valence.
- **La fonction de base 6-31G* ou 6-31G(d)** est une fonction **6-31G** ajoutée d'une fonction de polarisation d sur les atomes autres que celui d'hydrogène. 6-31G** est la fonction de 6-31G* avec en plus les fonctions de polarisation p pour l'hydrogène.
- **La fonction de base 6-311G** est une fonction de base fractionnée triple zêta qui bénéficie d'un ajout d'une fonction GTO à la fonction 6-31G. Elle dispose de 6 gaussiennes sur les électrons de cœurs, 3 gaussiennes sur la première couche de valence, une gaussienne sur la deuxième couche de valence, une gaussienne sur la troisième couche de valence.
- **La fonction de base 6-31+G** est la fonction 6-31G ajoutée des fonctions de diffusions s et p. 6-31++G ont des fonctions de diffusion pour les atomes d'hydrogène.

Tous les calculs réalisés dans le cadre de cette thèse ont été effectués avec la fonction de base de Pople 6-311G(d,p).

7. Présentation du code de simulation Gaussian 09 et GaussView 6.0

7.1. Gaussian 09

Le logiciel *Gaussian 09* est un code de simulation numérique utilisé pour prédire les propriétés des atomes, des molécules et des systèmes réactifs. Il a été créé par John Pople [163] en 1970 (Gaussian 70) et avec le temps, des mises à jour ont été effectuées. Gaussian 16 est la dernière version de ce logiciel. *Le code Gaussian implémente les méthodes de mécanique moléculaire, semi-empiriques, DFT, ab-initio et hybrides.* Son appellation provient essentiellement du type de fonction de bases Gaussiennes qu'il utilise et qui le rend plus rapide par rapport aux autres logiciels aux fonctions de base de type Slater.

À partir des lois fondamentales de la mécanique classique ou quantique pour les systèmes atomiques et moléculaires, ce code permet de :

- Prédire l'**énergie minimale** (calcule l'énergie du système la plus stable possible, la symétrie des orbitales et le moment dipolaire) ;
- Faire l'**optimisation de la géométrie** (calcule les coordonnées atomiques, les paramètres optimisés comme la distance interatomique et les angles, les valeurs propres de la HOMO et la LUMO, le moment dipolaire et les charges atomiques de Mulliken) ;
- Faire l'**analyse des fréquences vibrationnelles et des propriétés thermochimiques** (détermine la stabilité de la molécule ; l'anharmonicité des fréquences ; les constantes des forces ; les intensités IR et Raman ; les propriétés thermodynamiques comme la température, la pression, les isotopes utilisés, la masse moléculaire, l'énergie thermique, la capacité calorifique à volume constant, l'entropie, l'enthalpie et l'énergie minimale) ;
- Calculer les **orbitales moléculaires et l'analyse des charges de la molécule** (analyse partielle ou totale des charges et le potentiel électrostatique dérivé des charges) ;
- Calculer les **transitions électroniques et les spectres ultraviolets et visibles** (calcule l'état fondamental de l'état excité, l'énergie d'excitation et la force d'oscillation, le dichroïsme électronique circulaire) ;
- Calculer l'**énergie potentielle de surface** ;
- Calculer l'**effet de solvation** ;
- Calculer la **polarisabilité** ;
- Calculer la **force des noyaux** ;

- Calculer le **volume moléculaire** ;
- Faire l'**analyse NMR** ;
- Calculer le **potentiel électrostatique et la densité électronique**.

Le logiciel Gaussian 09 (G09) est très utilisé par les chimistes, les physiciens et les ingénieurs des matériaux. Pour une meilleure utilisation de ce logiciel, plusieurs étapes et une approche systématique nous donnerons plus de chance d'avoir des résultats raisonnables.

7.2. GaussView 6.0

GaussView (Gv) est un logiciel de modélisation et de visualisation des résultats après la simulation dans G09. C'est un logiciel d'interface graphique pour G09 qui permet de dessiner les molécules, de configurer les calculs, d'enregistrer le fichier d'entrée de G09 et d'examiner graphiquement les résultats. Il permet de lancer les calculs soit directement dans GaussView si G09 est installé sur la machine ou alors d'enregistrer le fichier d'entrée et d'ouvrir G09 avant de lancer les calculs. Parmi la multitude de logiciels de modélisation et de visualisation, GaussView 6.0 est la dernière version de ce logiciel et est le seul qui est étroitement lié à G09 et que nous avons utilisé dans ce travail de thèse.

8. Détails des simulations

Nos calculs numériques s'effectuent en trois phases à savoir ; la modélisation, la simulation et la visualisation et exploitation des résultats.

8.1 Modélisation

Dans cette phase, connaissant la formule développée du matériau nous le modélisons à l'aide d'un éditeur en respectant la valence des atomes et la nature des liaisons covalentes présentes. Une fois la molécule totalement construite par l'entremise du tableau périodique et de la bibliothèque de quelques fragments organiques usuels nous définissons les paramètres de la simulation à réaliser. Pour cela nous choisissons le type de simulation, ensuite la base à utiliser, l'état dans lequel on veut étudier le système (état fondamental ou excité) et les grandeurs à déterminer et les ressources matérielles que le calcul utilisera (nombre de processeur, quantité de mémoire, répertoire des fichiers relatifs au calcul). Toutes ces informations sont contenues dans un fichier d'*entrée*. C'est ce fichier d'entrée qui sera soumis au code de simulation de mécanique quantique Gaussian. Nous avons utilisé dans nos travaux l'éditeur GaussView (Gv).

8.2 La simulation

Dans cette phase nous chargeons le fichier d'entrée dans le code de simulation. Ici on précise le lieu du fichier d'entrée (répertoire d'entrée) et le lieu du fichier de sortie (répertoire de sortie) et on

valide le démarrage du calcul. La durée du calcul est fonction du type de calcul, de la méthode de calcul, de la fonctionnelle renseignée, de l'étendu de la base, de la présence ou non de fonctions diffuses, des capacités de calculs de l'ordinateur et enfin de la version du code de simulation et les ressources maximales qu'il est possible d'allouer pour un calcul.

Nos simulations ont été effectuées grâce à la version Windows du code de simulation numérique Gaussian 09.

- **Optimisation** ; Les structures et les géométries des molécules ont été complètement optimisées en utilisant 4 méthodes : la méthode Hartree-Fock (HF) et les fonctionnelles B3LYP, B3PW91 et WB97XD de la DFT.
- **La base** : tous les calculs réalisés sont faits sur la 6-311G(d, p)
- **Ressources allouées au calcul** : pour tous nos calculs nous avons alloué 1 Gb de mémoire et 4 processeurs logiques. Des ordinateurs de type core i5 et core i7 en desktop et laptop ont été utilisés.
- **Types de calculs réalisés** : Pour tous les 7 matériaux nous avons soumis les calculs suivants au code de simulation : **Optimisation, Fréquences et Energie** dans les systèmes pris à l'état fondamental et excité ; en présence et en l'absence d'un champ extérieur ; à l'état neutre ou en présence de charges.

8.3 Visualisation et exploitation des résultats

A l'issue des simulations dans le code Gaussian 09, un fichier **de sortie** est produit par le logiciel. Ce fichier comprend l'ensemble des informations qui ont été utilisés dans la tâche réalisée.

Il s'agit de façon non exhaustive :

-**des paramètres structuraux** initiaux et de la structure optimisée que nous pouvons directement exploiter.

-**les spectres de vibration IR et Raman** à partir desquels on peut identifier les modes de vibrations de nos systèmes. Pour les exploiter on a recours à GaussView et à Gausssum.

-**les paramètres thermodynamiques** : ils sont directement exploitables à travers *le fichier de sortie* mais aussi à travers GaussView.

- **les propriétés optoélectroniques et d'optique non linéaire** : les grandeurs telles que le moment dipolaire, le tenseur de polarisabilité et les tenseurs d'hyperpolarisabilité de premier et second ordre sont disponibles dans le fichier de sortie suivant les mots clés insérés dans le fichier d'entrée. A partir de ces données des tenseurs et des formules présentées au chapitre 1, nous déterminons le reste des grandeurs nécessaires analytiquement à l'aide d'une subroutine Matlab ou d'une feuille de calcul Excel.

-Les propriétés électroniques et les orbitales frontières : le fichier de contrôle (chk) produit à chaque calcul en plus du fichier **output** contient les informations électroniques du système telles que l'HOMO et la LUMO. A l'aide de GaussView on peut extraire ces valeurs et représenter par ailleurs le diagramme HOMO-LUMO. Pour terminer à travers les équations et théorèmes disponibles dans la littérature et présentés au chapitre 1, on peut calculer analytiquement le reste de paramètres électroniques et les descripteurs de la réactivité globale.

9. Matériaux

Nous étudions dans le cadre de cette thèse un total de 7 matériaux dont les structures optimisées proposées par les différentes approches de calculs sont données ci-dessous. Il est important que nous nous assurions avant de procéder à la détermination des propriétés électroniques et optiques que les matériaux simulés vérifient un certain nombre de préalables (absence de fréquences imaginaires, stabilité thermodynamique et l'absence d'instabilités) et se rapprochent de la réalité tel que largement évoqué au chapitre 1.

9.1. Définition, composition et nomenclature des matériaux

Dans un souci de clarté et d'identification aisée de chaque matériau nous avons reporté dans le **tableau 2** ci-dessous : la définition, le label, la formule, le nombre d'atomes (Nat) et le nombre d'électrons (Nél) de nos 7 matériaux.

Tableau 2: Définition, label, formule brute, le nombre d'atomes (N_{at}) et le nombre d'électrons ($N_{él}$) de nos 7 matériaux.

Matériau			Composition /formule chimique		
No	Définition	Label	Formule	Nat	Nél
1	<i>2-styrylquinoléine (2-SQ)</i>	M01	$C_{17}H_{13}N$	31	122
2	<i>2-(3-nitrostyryl)quinoléine (2-SQN)</i>	M02	$C_{17}H_{13}N_2O_2$	33	144
3	<i>2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate</i>	M1	$C_{21}H_{17}NO_2$	41	166
4	<i>2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate</i>	M2	$C_{21}H_{17}N_2O_4$	43	188
5	<i>2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium</i>	M3	$C_{21}H_{16}NO_2K$	41	184
6	<i>2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums</i>	M4	$C_{21}H_{15}NO_2K_2$	41	202
7	<i>2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium</i>	M5	$C_{21}H_{16}N_2O_4K$	43	206

Le nombre maximal d'atomes dans nos 7 matériaux est de **43** (M2 et M5). Les systèmes contenant les atomes de potassium sont les plus denses électroniquement. Le nombre d'électrons maximal est de **206** obtenu dans le 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5).

9.2. Les molécules de 2-styrylquinoléine (2-SQ) et de 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (2-SQN)

Nous présentons sur les figures 15,16, 17 et 18 ci-dessous, les structures optimisées des molécules de 2-styrylquinoléine (2-SQ) et de 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (2-SQN) obtenues à travers nos différentes méthodes. L'analyse des paramètres moléculaires optimisés de la 2-styrylquinoléine montre que la structure optimisée obtenue est fortement tributaire de la méthode utilisée. Ainsi les méthodes HF et DFT/WB97XD optimisent relativement de la même façon tandis que les méthodes DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 se rapprochent dans leur manière d'optimiser les structures. Le nombre de doubles liaisons C=C au sein de la quinoléine est invariant et égale à 3 peu importe la méthode de calcul.

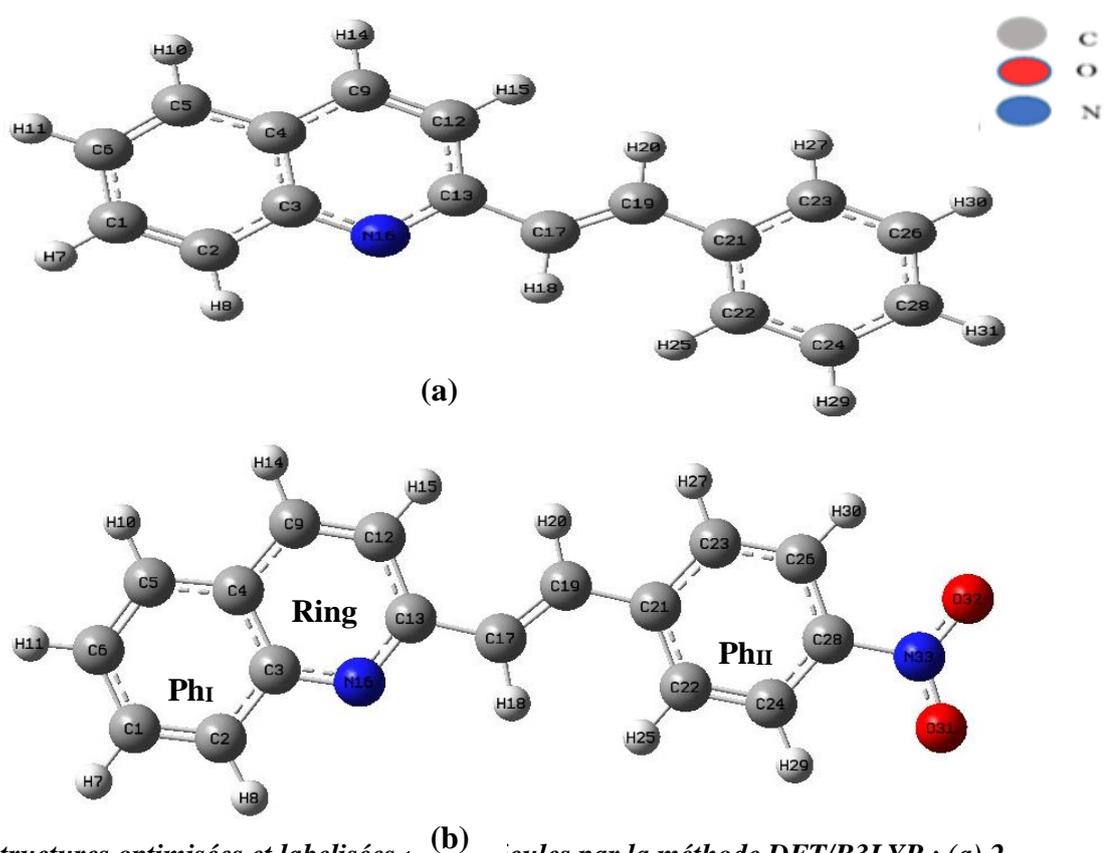


Figure 15. Structures optimisées et labelisées des molécules par la méthode DFT/B3LYP : (a) 2-styrylquinoléine (M01) (b) 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)

Code de couleur ; Les sphères de couleurs grises représentent l'atome de carbone (C), celles de couleur blanchâtre représentent les atomes d'hydrogènes (H), les atomes d'oxygène (O) sont de couleur rouge, les atomes d'azote (N) sont de couleur bleue.

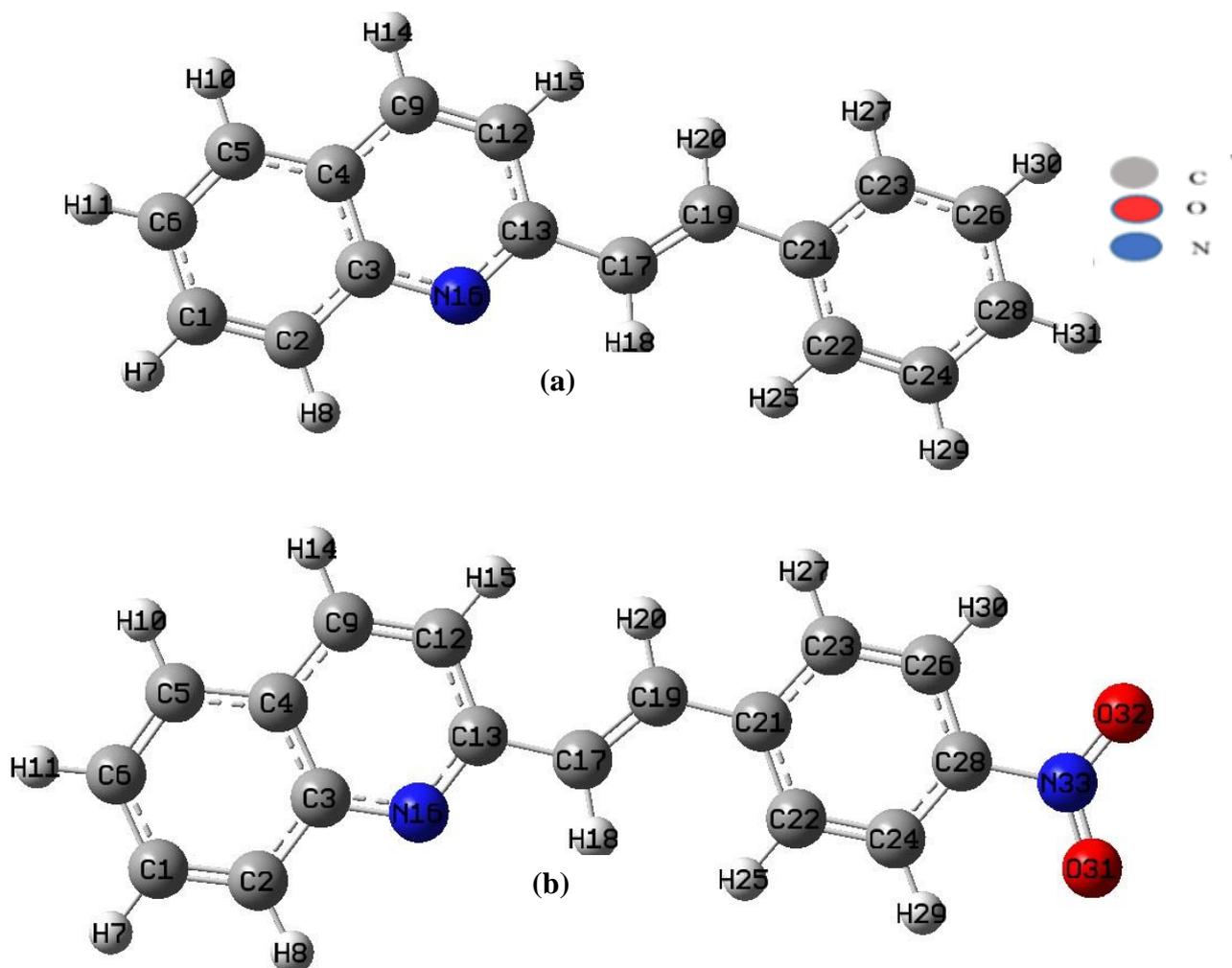


Figure 16. Structures optimisées et labélisées des molécules par la méthode DFT/B3PW91:(a) 2-styrylquinoléine (M01) (b) 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)

On s'est aperçu à l'issue des optimisations que l'ajout du nitro modifiait la distribution électronique au sein du groupe phényle et bien qu'il soit un accepteur d'électrons fort tout se passe comme s'il fournissait des électrons au phényle qui est son plus proche voisin.

Nous nous attardons sur deux types de liaisons assez importantes dans chaque groupement à savoir la liaison Carbone-Azote(C-N) dans la quinoléine et la double liaison carbone-carbone(C=C) dans le phényle pour guider nos observations. Dans la quinoléine, à travers les méthodes DFT/B3LYP et DFT/B3PW91, on a une liaison simple entre le carbone et l'azote ce qui contraste avec la double liaison obtenue à travers les méthodes HF et DFT/WB97XD. Dans le phényle, on n'a pas de doublets d'électrons à travers la B3LYP, par contre l'optimisation B3PW91 établit une double liaison(C=C) entre C22 et C24, un résultat identique à celui de la WB97XD. Cette double liaison est conservée lors de l'optimisation par la méthode de HF, dans laquelle une deuxième liaison C=C s'établit entre C23 et C26.

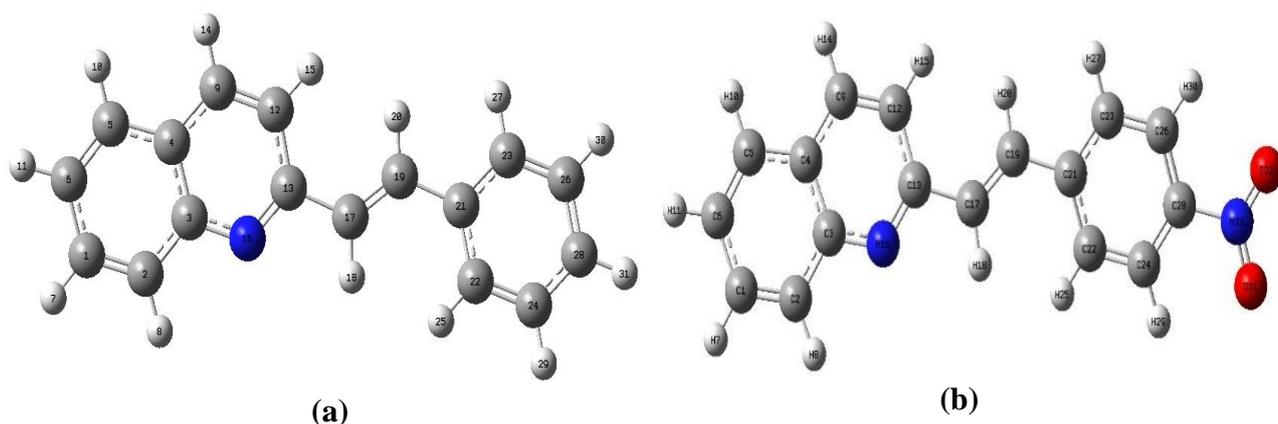


Figure 17. Structures optimisées et labelisées des molécules par la méthode HF : (a) 2-styrylquinoléine (M01) (b) 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)

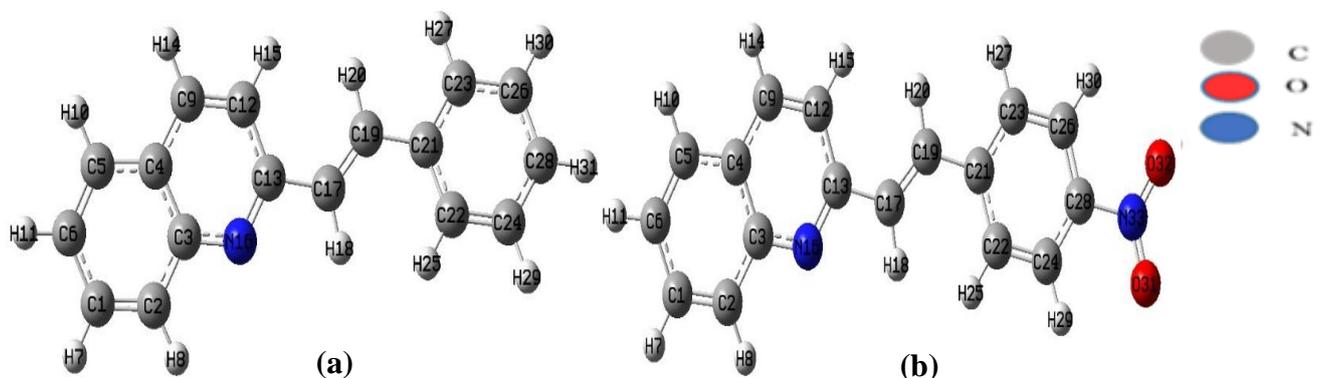


Figure 18. Structures optimisées et labelisées des molécules par la méthode DFT/WB97XD:(a) 2-styrylquinoléine (M01) (b) 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)

Code de couleur : Les sphères de couleurs grises représentent l'atome de carbone (C), celles de couleur blanchâtre représentent les atomes d'hydrogènes (H), les atomes d'oxygène (O) sont de couleur rouge, les atomes d'azote (N) sont de couleur bleue.

Dans la molécule de 2-(3-nitrostyryl)quinoléine, au sein de la quinoléine, la liaison entre le carbone et l'azote endocyclique demeure simple comme dans M01 à travers les méthodes B3LYP et B3PW91. De même qu'elle est toujours double à travers la WB97XD et la méthode HF. En somme l'ajout de nitro ne modifie pas le nombre de doublets d'électron au sein du groupement quinoléine. Dans le groupe phényle, des modifications importantes sont enregistrées : on obtient une double liaison C=C entre les carbones C22 et C24 par calcul B3LYP, à travers la B3PW91 on a deux doubles liaisons C=C entre les carbones C22=C24 et C23=C26.

Le nombre de doubles liaisons C=C par la HF est le double de celui de la B3PW91 à savoirs quatre : C23=C26, C26=C28, C22=C24, C28=C24. Seule la double liaison entre C28 et C24 est transformée en simple liaison par l'optimisation WB97XD qui recense 3 doubles liaisons C=C dans le phényle.

Nos deux molécules pour minimiser leur énergie gardent leurs groupes fonctionnels dans le même plan à savoir le plan (x,y), tous les groupements sont coplanaires. Nous n'avons pas enregistré de fréquences négatives dans les deux composés au terme des optimisations, nous pouvons en déduire que nos systèmes sont stables et l'optimisation fiable pour la suite des calculs.

9.3 Les monomères non dopés : le 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et le 2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)

9.3.1 Le monomère de 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)

La structure géométrique du monomère intrinsèque de 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) à l'issue des calculs réalisés sur la base 6311-G(d,p) à travers les méthodes utilisées : Hatree-Fock, DFT/ WB97XD, DFT /B3LYP et la DFT/B3PW91 est proposée sur la figure 17 suivante.

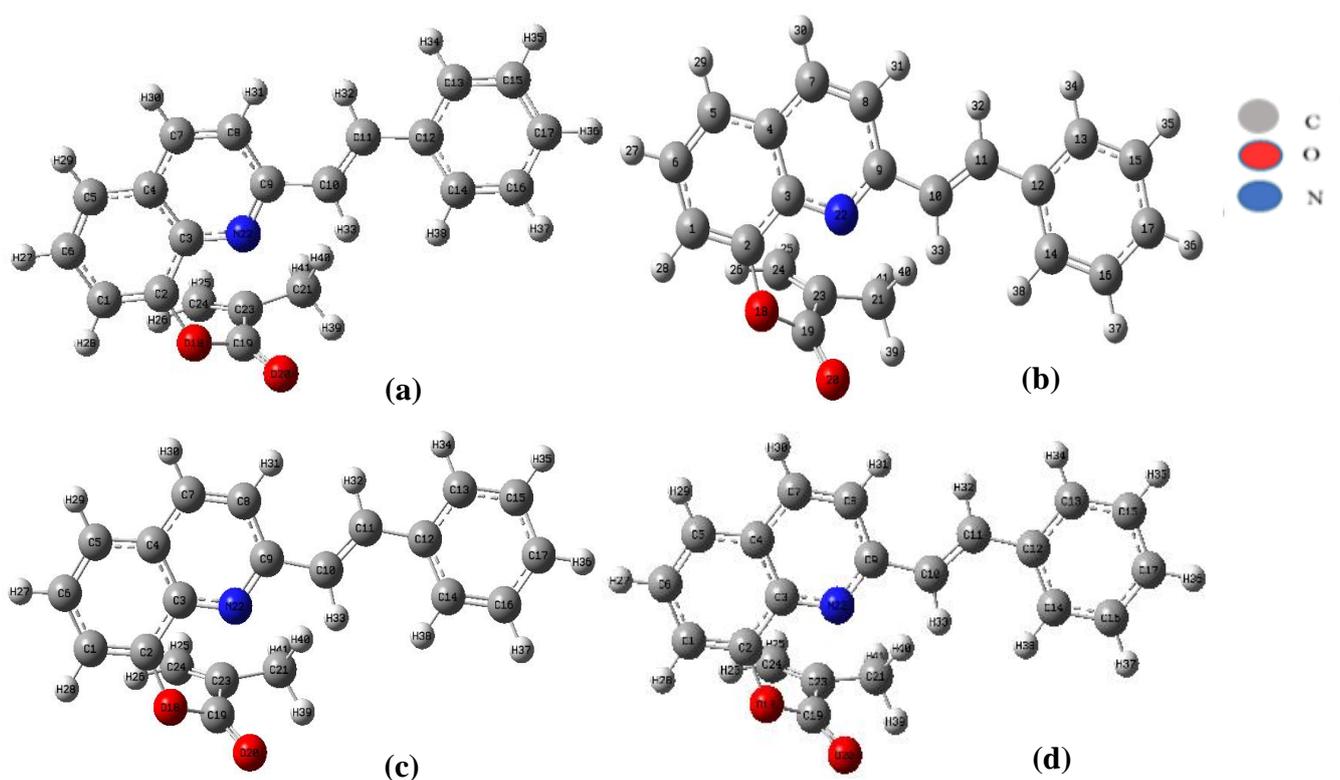


Figure 19. Structures optimisées et marquées du monomère intrinsèque de 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) en utilisant nos 4 méthodes sur la base 6-311G (d, p) : (a) HF, (b) B3PW91, (c) WB97XD, (d) B3LYP

Notre molécule pour minimiser son énergie garde peu importe la méthode utilisée les groupements cycliques dans le même plan et seuls les fragments non cycliques du MMA restent dans le plan transverse au plan principal. Le monomère après optimisation a des structures ramifiées.

Les différentes méthodes ne proposent pas une optimisation similaire, en effet il existe des disparités au niveau de la structure à l'équilibre traduite par un nombre de doubles liaisons carbone=carbone(C=C) différent obtenu à l'intérieur du donneur que constitue le groupe phényle(phII), mais aussi une différence de nature au niveau de la liaison établie entre le carbone et l'azote endocyclique dans la quinoléine. En effet, on enregistre un total de 3 doubles liaisons C=C dans le phényle de la quinoléine (phI) et une liaison C=N par la HF, une liaison C=C entre C14 et C16 dans le benzène (phII) et une double liaison C=N à travers la méthode WB97XD. Le changement de pseudo potentiel utilisé entraîne une perte de la double liaison entre C et N dans la quinoléine à travers la B3. Toutefois combiné à la LYP, il n'existe aucun doublet dans phII mais le doublet entre C14 et C16 est maintenue dans phII à travers la PW91.

Le monomère M1 comporte 41 atomes pour 43 liaisons interatomiques et 68 angles de valence. Aucune fréquence imaginaire n'a été enregistrée à l'issue de l'optimisation, de ce fait on peut considérer notre molécule stable et utilisable pour la suite de l'étude.

9.3.2 Le monomère de 2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate(M2)

Nous avons reporté sur [la Figure 20](#). Les structures optimisées et marquées du monomère 2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate(M2) en utilisant nos 4 méthodes sur la base 6-311G (d, p). Le monomère M2 comporte 43 atomes pour 45 liaisons atomiques et 71 angles de valence.

A l'analyse de ces structures optimisées, nous avons constaté quelques différences dans la distribution de doubles liaisons carbone=carbone (C=C) à travers les méthodes tout comme précédemment.

En effet, nous observons que l'optimisation par HF propose plus de doubles liaisons C=C à l'intérieur du noyau benzénique, un total de 4 liaisons C=C, soit 2 doubles liaisons supplémentaires que les méthodes utilisant la B3, mais juste une liaison de plus que dans la WB97XD ; tout se passe comme si le long de la chaîne, la molécule propose une distribution électronique qui lui permet une énergie plus basse par la méthode HF et la WB97XD.

Les méthodes basées sur la B3 optimisent la liaison entre l'azote endocyclique et le carbone C9 en y établissant une simple liaison entre les deux atomes, une configuration qui contraste avec celle des optimisations HF et WB97XD ou une double liaison C9=N16 est présente.

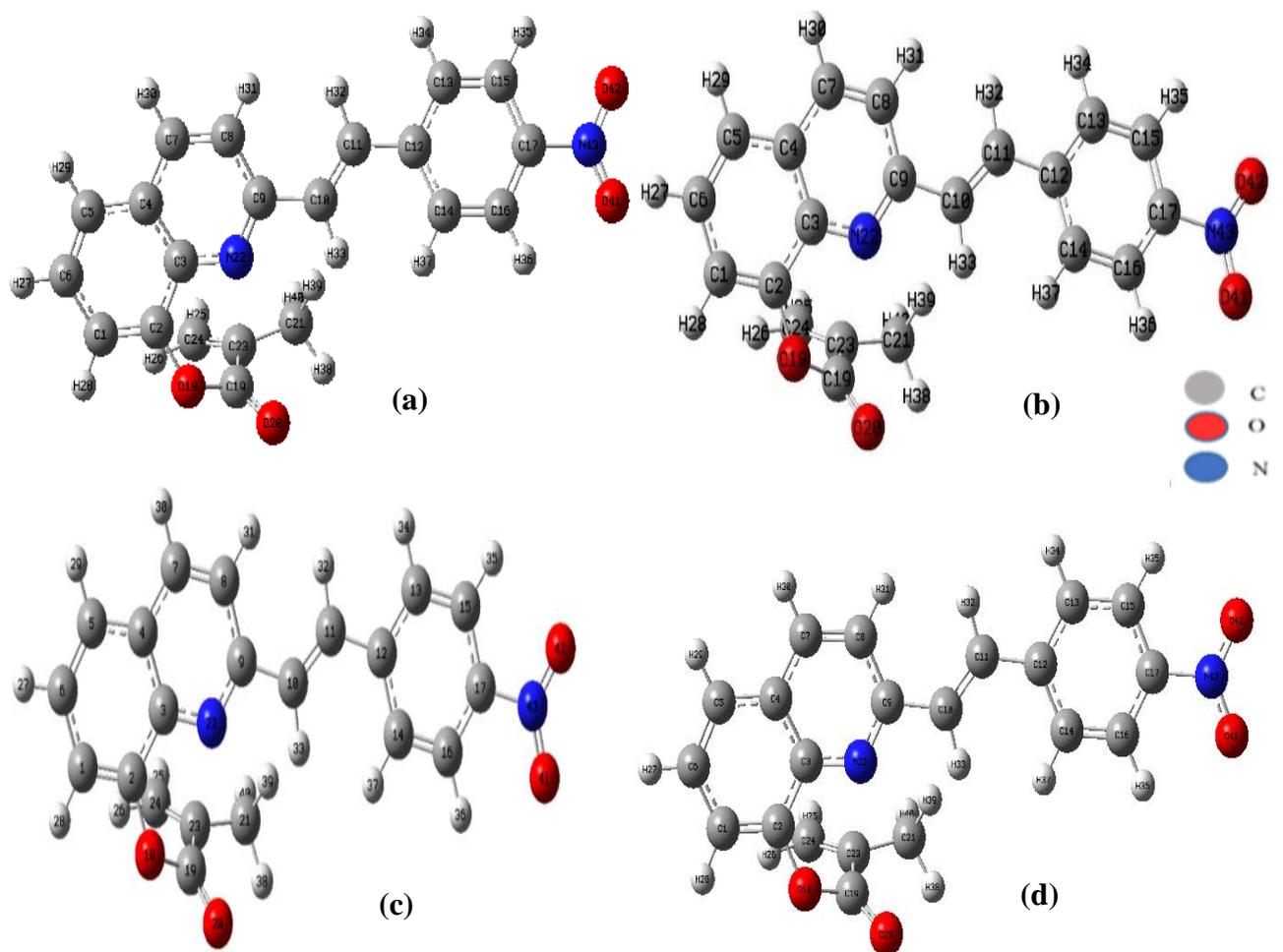


Figure 20. Structures optimisées et marquées du monomère 2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropyl-2-énoate(M2) en utilisant nos 4 méthodes sur la base 6-311G (d, p). (a) HF, (b) WB97XD, (c) B3PW91, (d) B3LYP

Enfin, l'on remarque que l'ajout du nitro a généré l'apparition dans le phényle d'une double liaison C=C à travers toutes les optimisations. De ce fait, on signale par exemple ici, une légère différence entre les deux monomères avec la présence d'une double liaison entre le carbone 16 et le carbone 17 dans le monomère M2 (HF) ce qui n'est pas le cas dans le monomère M1 ou on a une liaison simple entre les deux carbones, on serait alors tenté d'expliquer cela par la présence du groupement NO₂ qui serait vu comme un donneur d'électrons dans ce cas par la HF, bien qu'il soit reconnu comme un fort accepteur d'électrons. Aucune fréquence imaginaire n'a pas ailleurs été enregistrée ce qui permet de considérer ses 4 structures comme stables et fiables pour la suite de l'étude.

Globalement nous pouvons conclure que les deux systèmes ont été bien optimisés et que les bases et les méthodes choisies sont adéquates au vu de l'absence de fréquences imaginaires dans les deux systèmes monomères.

9.4 Les monomères dopés

9.4.1 Le dopage

Nous procédons au dopage basé sur la substitution d'atomes ou groupe d'atomes présents sur la chaîne carbonée par les dopants. Afin de déceler le dopant le plus indiqué, nous avons substitué à l'hydrogène ou au nitro plusieurs dopants parmi lesquels : le chlore (Cl) qui est un halogène ayant permis de doper efficacement le PEDOT conformément aux travaux de Mveme et al [74, 15], le cyanure (CN), l'acide carboxylique (COOH), le groupe hydroxyle (OH), le lithium (Li), le potassium (K), le sodium (Na) utilisés dans les travaux de C. C. Fonkem et al. [164], le brome (Br) et le fluor (F) utilisé par W. Ejuh et al [80].

La substitution c'est essentiellement déroulé suivant le schéma de la Figure 21 ci-dessous :

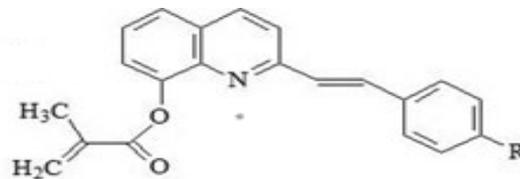


Figure 21. Procédure de dopage des monomères intrinsèques de styrylquinoléines au site para. Le dopant R = chlore (Cl), cyanure (CN), acide carboxylique (COOH), groupe hydroxyle (OH), lithium (Li), potassium (K), sodium (Na), brome (Br), fluor (F).

Nous présentons les structures optimisées de quelques-uns de ces systèmes sur la Figure 22:

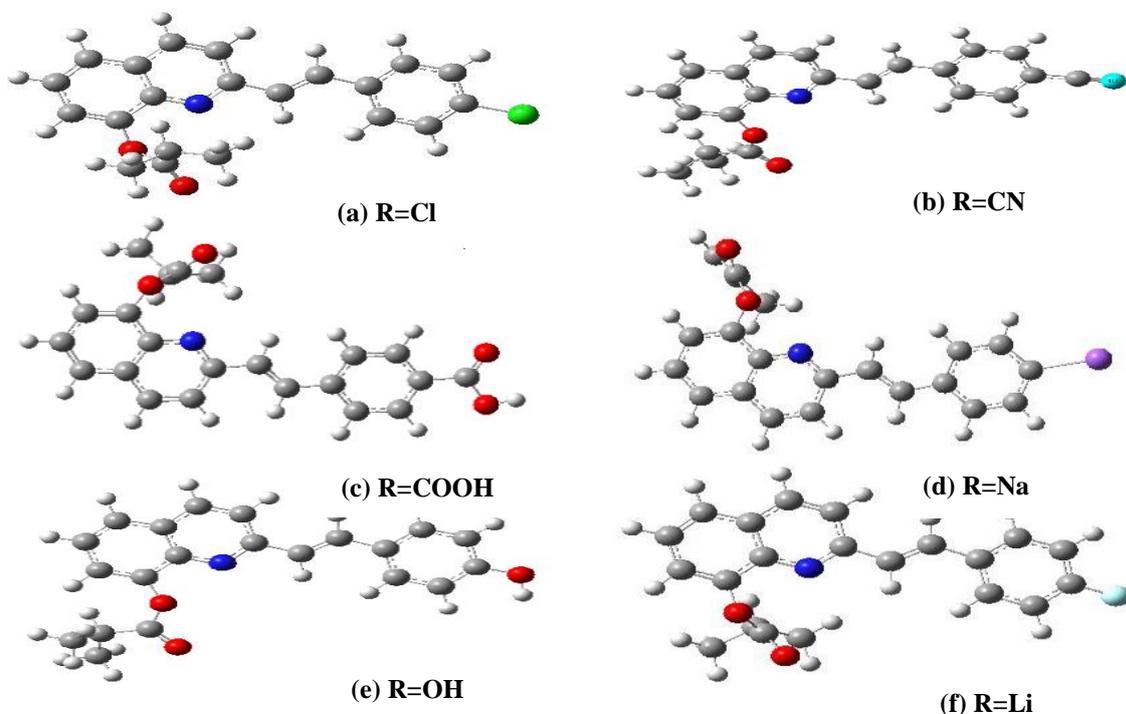


Figure 22. Structures optimisées après dopage du monomère intrinsèque 2-(2-Phénylvinényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (MI au niveau de théorie DFT/B3LYP: (a) R=Cl, (b) R=CN, (c) R=COOH, (d) R=Na, (e) R=OH, (f) R=F

Le potassium, le lithium et le sodium sont de la famille des métaux alcalins, ils se caractérisent par une réactivité chimique élevée et sont reconnus efficaces pour le dopage de type n. Le dopage de type n consiste à insérer des atomes de type donneur d'électrons afin d'obtenir une plus forte densité d'électrons libres dans le système [165].

Les meilleurs dopants sont ceux qui auront des effets significatifs sur la réduction de la bande interdite pour ce qui est du comportement électronique. Et pour le comportement d'optique non linéaire on analyse la capacité du dopant à faire croître l'hyperpolarisabilité de premier ordre β .

En utilisant comme paramètres de tri, l'énergie de Gap et l'hyperpolarisabilité de second ordre β après ajout du dopant, seul l'insertion du potassium a permis d'obtenir des améliorations significatives de E_{gap} et de β . Nous avons ainsi retenu le potassium qui est donneur d'électrons comme meilleur dopant en position para sur le benzène.

Par ajout d'un second potassium sur le site para du phényle dans le cycle quinoléine tout en conservant celui sur l'autre site para dans un cas et le nitro dans l'autre cas, nous avons obtenu deux nouveaux monomères dopés. La substitution sur le site présent sur la quinoléine c'est aussi faite avec le brome, le lithium, le sodium et n'a malheureusement pas donné de résultats pertinents comparé à ceux engendrés par le potassium sur le même site.

Il en est ressorti que le potassium constitue le dopant le plus adéquat de ces deux monomères de 2-styrylquinoléine pour une amélioration significative de leurs propriétés électroniques et d'optique non linéaire. Partant des monomères de base M1 et M2 nous allons concevoir pour la suite du travail trois nouveaux matériaux à l'issue du dopage.

9.4.2. Monomères dérivés à un seul potassium

Il s'agit essentiellement de substitutions obtenues par remplacement de l'atome d'hydrogène dans le système intrinsèque par un potassium qui joue le rôle d'injecteur d'électrons.

- Le matériau *2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium* nommé M3 est obtenu à partir de M1 par le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de potassium.
- Le matériau *2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium* nommé M5 est obtenu à partir de M2 par le remplacement d'un hydrogène sur la quinoléine par un potassium.

Dans le monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3), aucune fréquence négative n'a été enregistrée après optimisation, un point stationnaire
Thèse de Doctorat/Ph.D en PHYSIQUE /Sciences des Matériaux NOUDEM Patrick |2023

a été trouvé et montre que la molécule se trouve à un point d'énergie minimum du système. Afin de minimiser son énergie, la molécule garde les groupes phényle, quinoléine et éthylène ainsi que l'atome de potassium dans le même plan et le fragment non-cyclique de méthyl méthacrylate reste dans le plan transversal au plan principal. La structure après optimisation est ramifiée.

Sur les structures optimisées présentées, la couleur bleue représente l'azote(N), le rouge l'oxygène(O), le gris foncé le carbone(C), et le blanc l'atome d'hydrogène(H).

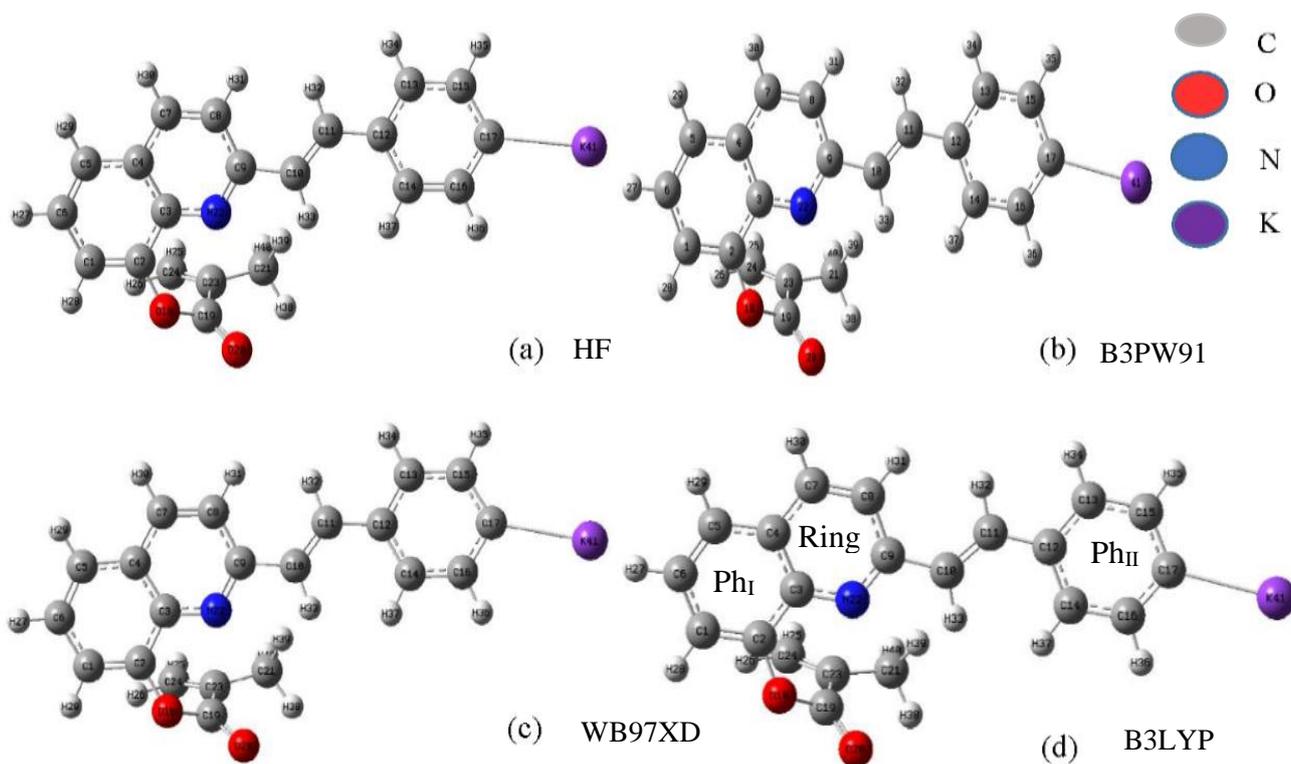


Figure 23. Structures optimisées et marquées du monomère dérivé de 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3) en utilisant nos 4 méthodes sur la base 6-311G (d, p). (a) HF, (b) B3PW91, (c) WB97XD, (d) B3LYP

La méthode HF propose dans son optimisation l'existence d'une double liaison entre les atomes C14=C16, et entre les atomes N16=C9, la double liaison C=C sera transformée en liaison simple par toutes les optimisations DFT. La double liaison C=N est maintenue dans l'optimisation par DFT/WB97XD uniquement, elle est transformée en liaison simple par les méthodes DFT/B3LYP et DFT/B3PW91. Pour toutes les méthodes on a 3 doubles liaisons C=C dans la quinoléine (C1=C2, C6=C5, C7=C8).

Dans le monomère 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium(M5).

Il n'existe pas de fréquence négative au terme des optimisations par nos 4 méthodes. Un point stationnaire a été trouvé et les structures correspondent à un point d'énergie minimum du système.

Pour minimiser son énergie, la molécule garde les groupes phényle, quinoléine et éthylène ainsi que les atomes de potassium et le groupement nitro dans le même plan, seul le fragment non-cyclique de méthyl méthacrylate reste dans le plan transversal au plan principal. La structure après optimisation est ramifiée.

Nous présentons les structures optimisées du monomère *2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5)*.

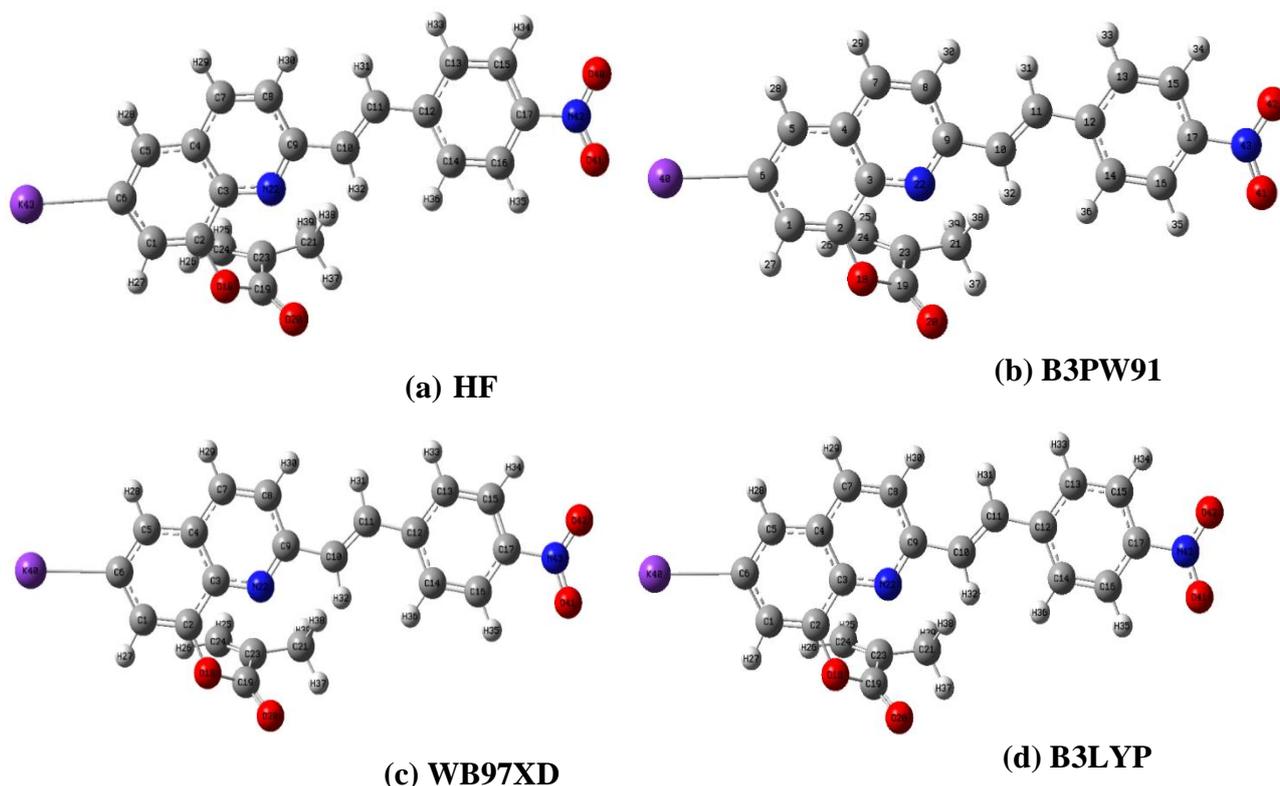


Figure 24. Structures optimisées et marquées du monomère *2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium(M5)*. En utilisant nos 4 méthodes sur la base 6-311G (d, p). (a) HF, (b) B3PW91, (c) WB97XD, (d) B3LYP

Dans ce monomère, la HF propose après son optimisation l'existence de 4 double liaisons C=C entre les atomes (C14=C16, C16=C17, C17=C15, C15=C13) dans le cycle benzène, et une double liaison C=N entre les atomes N16=C9 dans la quinoléine. Cette distribution des doubles liaisons est maintenue à travers la WB97XD pour laquelle seule une double liaison C=C sera transformée en liaison simple (C16=C17). La double liaison C=N est maintenue dans l'optimisation par DFT/WB97XD, mais il apparait une différence majeure avec les optimisations réalisées jusqu'ici avec la disparition de la double liaison C5=C6 dans le phényle du cycle quinoléine. Cette disparition de la double liaison C5=C6 est confirmée à travers les méthodes B3LYP et B3PW91 dans lesquelles, c'est une liaison simple qui existe entre l'atome d'azote N16 et l'atome de carbone C9. La B3PW91 propose

une optimisation avec deux doubles liaisons C=C (C14=C16, C15=C13) dans le benzène donneur contre une seule dans la B3LYP (C14=C16).

9.4.3. Monomère dérivé à deux potassiums

Le monomère *2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums* (**M4**), ne présente lui aussi aucune fréquence négative au terme de l'optimisation peu importe la méthode. Un point stationnaire a été trouvé et les structures correspondent à un point d'énergie minimum du système. Pour minimiser son énergie, la molécule garde comme les autres, les groupes phényle, quinoléine et éthylène ainsi que les atomes de potassium dans le même plan et le fragment non-cyclique de méthyl méthacrylate reste dans le plan transversal au plan principal. La structure après optimisation est ramifiée.

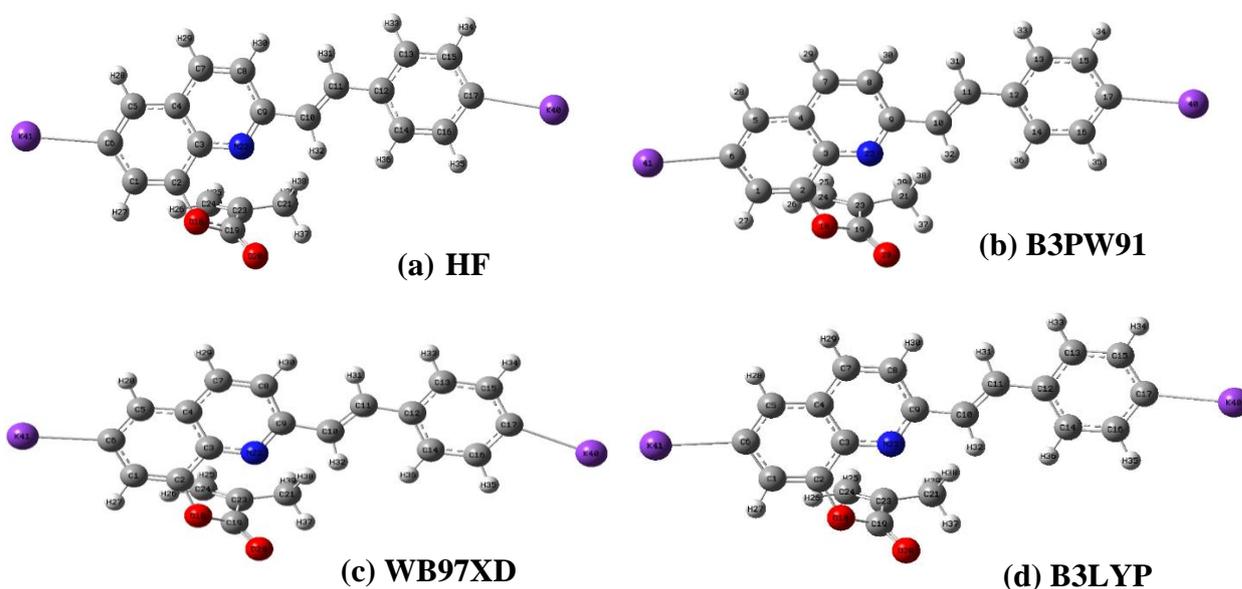


Figure 25. Structures optimisées et marquées du monomère *2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums* (**M4**) en utilisant nos 4 méthodes sur la base 6-311G (d, p). (a) HF, (b) B3PW91, (c) WB97XD, (d) B3LYP

Tout comme dans le cas du monomère M3, seule la méthode HF propose dans son optimisation l'existence d'une double liaison entre les atomes C14=C16 dans le phényle, et entre les atomes N16=C9 dans la quinoléine, la double liaison C=C sera transformée en liaison simple par toutes les optimisations DFT. La double liaison C=N est maintenue dans l'optimisation par DFT/WB97XD uniquement, elle est transformée en liaison simple par les méthodes DFT/B3LYP et DFT/B3PW91. Les 3 doubles liaisons C=C dans la quinoléine (C1=C2, C6=C5, C7=C8) sont maintenues par toutes les optimisations.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes ab-initio et DFT avec leurs approximations respectives, les fonctions de base, les détails de nos simulations, les logiciels Gaussian 09 et GaussView 06. Une présentation des structures optimisées de tous les matériaux a aussi été proposée car on ne peut pas réaliser de mesures sur le système si celui-ci est hors équilibre. Heureusement pour nous toutes les structures présentent un point d'équilibre et ne présentent pas de fréquences imaginaires, elles sont dans l'état indiqué pour procéder à la détermination des paramètres optiques et électroniques. Notre prochain chapitre sera de facto consacré à la présentation et à l'interprétation de nos résultats obtenus à l'issue des différents calculs conformément aux équations présentes au chapitre 1 et disponibles dans la littérature.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Ce chapitre a pour but de déterminer, de présenter et de discuter au moyen des calculs DFT, et Hartree-Fock, les propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques, le comportement électronique, mais aussi les descripteurs quantiques, les spectres d'absorption UV-vis, les propriétés optoélectroniques et enfin les paramètres d'optique linéaire et non linéaire de nos échantillons présentés dans les chapitres précédents.

Partie A : CHROMOPHORES DE 2-STYRYLQUINOLEINE ET DE 2-(3-NITROSTYRYL) QUINOLEINE

A.1. Paramètres moléculaires

Les paramètres moléculaires tels que les distances des liaisons interatomiques et les angles de valence de la 2-SQ (M01) et de la 2-SQ+NO₂ (M02) sont résumés dans les tables S.1 et S.2 en annexe.

A.1.1. Paramètres structuraux de la 2-Styrylquinoléine

Dans le tableau 3, nous avons reportés les distances interatomiques de certaines liaisons appartenant au donneur (phényle), au récepteur (quinoléine) et au transmetteur (éthylène). En comparant nos résultats aux données expérimentales, nous observons que les 4 méthodes utilisées dans le cadre de ce travail sont assez efficaces car les résultats sont assez proches des valeurs expérimentales, ceci nous permet de valider nos 4 méthodes pour la suite des travaux.

Tableau 3: Valeurs expérimentales et théoriques de quelques longueurs de liaisons sélectionnées en Angstrom (Å) de la 2-styrylquinoléine (2-SQ). ^{a, b} sont les valeurs expérimentales des références G. Valle et al 1986 [129], L. G. Kuz'mina et al.2011 [127] respectivement.

Method	C22=C24	C1-C6	C21-C22	C13-N16	C3-N16	C23-C26	C19-C21	C13-C17	C17=C19	C9=C12
EXP	1,386 ^a	1,41 ^a	1,406 ^a	1,327 ^a	1,358 ^a	1,385	1,456 ^{a,b}	1,471 ^{a,b}	1,337 ^b	1,357 ^a
HF	1,380	1,416	1,395	1,297	1,354	1,385	1,477	1,477	1,344	1,351
Incertitude	0,004	0,004	0,008	0,023	0,003	0	0,014	0,004	0,005	0,005
WB97XD	1,386	1,413	1,400	1,317	1,359	1,388	1,469	1,469	1,337	1,361
Incertitude	0	0,002	0,004	0,008	0,001	0,002	0,009	0,001	0	0,003
B3LYP	1,880	1,415	1,407	1,327	1,359	1,391	1,465	1,465	1,345	1,366
Incertitude	0,001	0,003	0	0	0,001	0,004	0,006	0,004	0,006	0,007
B3PW91	1,386	1,412	1,404	1,324	1,356	1,389	1,461	1,461	1,344	1,365
Incertitude	0	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,007	0,005	0,006

Toutefois, la précision de la HF diminue dans la détermination de la longueur entre C et N à l'opposé de la B3PW91 et la B3LYP qui sont plus précises. La WB97XD offre une précision absolue

dans la détermination de la longueur de la liaison éthylénique, tout comme la B3LYP et la B3PW91 sont très précises dans la détermination des longueurs du cycle benzénique.

La HF et la WB97XD sont les plus précises dans la détermination des longueurs des doubles liaisons C=C dans le cycle de la quinoléine.

A.1.2. Paramètres structuraux de la 2-(3-nitrostyryl) quinoléine

Le nitro est sans influence sur la longueur du groupement éthylénique à travers la HF et la WB97XD, de légères variations de la longueur avec une incertitude de 0,002 et 0,001 en Armstrong sont respectivement enregistrées par la B3LYP et la B3PW91.

Dans le tableau 4, nous avons reporté les valeurs en degrés de quelques angles appartenant à chacun de nos groupes fonctionnels et nous avons comparé ces valeurs à celles du calcul expérimental réalisés par G. Valle et al [129]. Il ressort du calcul d’incertitude que nos 4 méthodes proposent des valeurs assez cohérentes avec les résultats expérimentaux pour le calcul d’angles. Globalement les résultats des calculs théoriques sont inférieurs aux calculs expérimentaux en présence d’une double liaison et supérieurs en l’absence de doubles liaisons. Tout de même les méthodes B3LYP et B3PW91 sont dans l’ensemble plus précises.

Sur l’influence du nitro, les méthodes perdent de la précision sur le calcul de l’angle de la liaison éthylénique, en effet de M01 à M02 on perd de la précision pour 0,5% à travers HF et WB97XD contre seulement 0,38% par B3LYP et 0,41% par B3PW91.

Tableau 4: Valeurs expérimentales et théoriques de quelques angles en degré (°) de la 2-(3-nitrostyryl) quinoléine

Méthode	C17=C19-C21	C12-C13=N16	C12=C1-C2	C3-N16=C13	C21-C22-C23	C19-C21-C22
EXP	127^a	121,5^a	127^a	120,1^a	117,3^a	122,1^a
HF	125,846	122,300	125,846	119,620	118,446	123,022
Incertitude	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
WB97XD	125,623	122,453	125,623	118,937	118,371	122,758
Incertitude	0,01	0,01	0,01	0,01	0,09	0,01
B3LYP	126,44	122,136	126,440	119,140	117,999	123,298
Incertitude	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
B3PW91	126,290	122,267	126,290	119,018	118,062	123,234
Incertitude	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

a valeurs expérimentales des références G. Valle et al. 1986 [129]

Dans les liaisons avec Azote les calculs théoriques d’angles en l’absence de nitro sont plus précis que ceux en présence du nitro. Le calcul d’angles dans M01 est assez proche des résultats expérimentaux.

Les observations faites pour 2-SQ restent valables pour le composé M02. La méthode de HF et la DFT\WB97XD sont les plus précises dans la détermination des longueurs des doubles liaisons C=C dans le cycle de la quinoléine.

Globalement nos différentes méthodes se sont montrées assez précises dans la détermination des paramètres structuraux elles peuvent être considérées comme ayant été convenablement choisies et validées pour effectuer la suite de l'étude.

A.2. Analyse vibrationnelle

Nous n'avons pas enregistré de fréquences négatives dans les deux composés au terme des optimisations, de ce fait nous en déduisons que les structures moléculaires optimisées obtenues sont stables [96]. La molécule M01 de 2-styrylquinoléine contient 31 atomes et 87 modes normaux de vibrations ; et la 2-(3-nitrostyryl) quinoléine M02 quant à elle contient 33 atomes donc 93 modes normaux de vibrations.

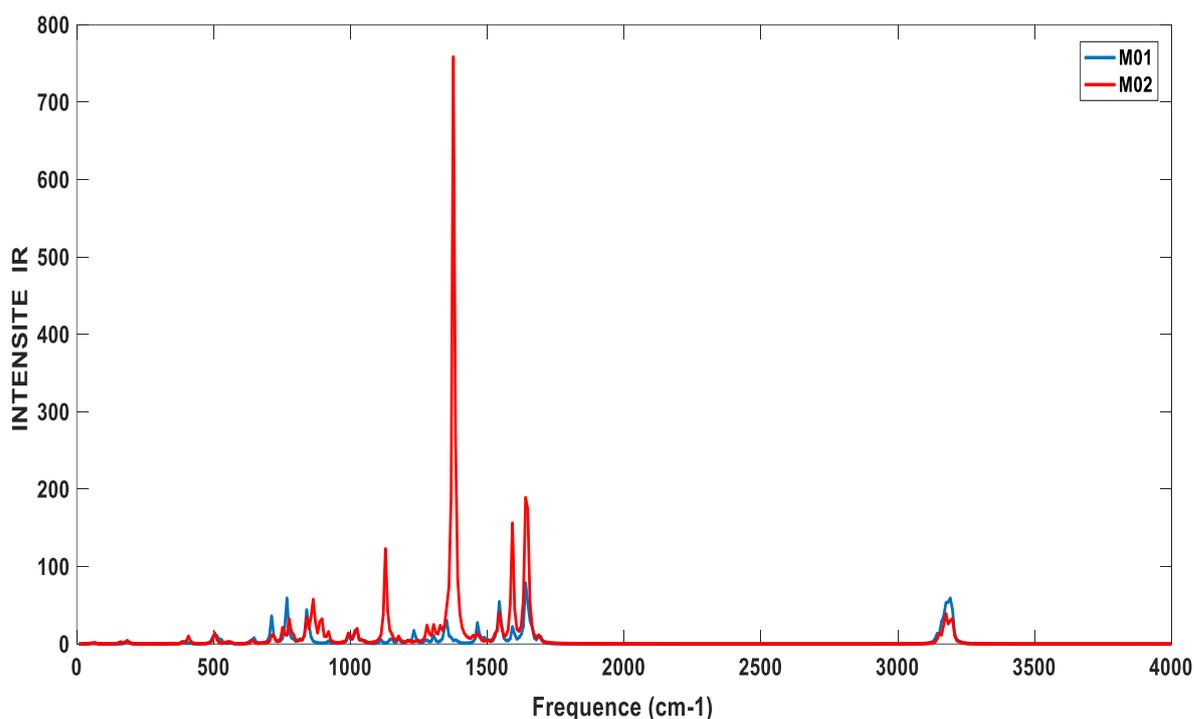


Figure 26. Intensité IR et Activité Raman des molécules de 2-styrylquinoléine (2-SQ) et de 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (2-SQN) à travers la DFT/B3LYP.

Sur la Figure 26 ci-dessous, nous représentons les spectres IR et Raman des deux molécules ; du fait de l'absence de données expérimentales sur ces composés, en se basant sur les données expérimentales issues des données IR des monomères de 2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2), 2-(2-Phényléthenyl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1),

des travaux de Rajeev et al. [166] sur la 2-[(E)-2-phényléthényl]quinoléine-5-carboxylic acide un dérivé de la 2-styrylquinoléine et enfin des données théoriques disponibles dans la littérature nous avons pu suggérer quelques indexations que nous avons regroupés dans le [Tableau 5](#).

Tableau 5: Analyse vibrationnelle et assignation de quelques modes de vibration dans les molécules 2-styrylquinoléine (2-SQ) et de 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (2-SQN)

Méthode	Fréquences expérimentales et calculées (cm ⁻¹)					
M01	2-styrylquinoléine (2-SQ)					
EXP	-	1735^a	1633^b	1599^a	1559^{a,b}	1318^a
HF	3344	1768,1800	1640	1600-1632	1584	1304-1360
WB97XD	3216	1704-1744	1640	1632	1552	1312-1368
B3LYP	3192	-	1640	1592	1544	1304-1352
B3PW91	3200	1704	1656	1608	1552	1312-1360
Liaison suggérée	C-H	-	C=C	phenyl	Phenyl, C-H	C-N, C-C
M02	2-(3-nitrostyryl)quinoléine (2-SQN)					
EXP	-	1735^a	1600^b	1592^a	1508a-1513^b	1318^a
HF	3352	1792-1752	1632	1584	1560	1304-1336
WB97XD	3216,3176,3224	1712	1648	1576	1552	1312-1336
B3LYP	3200,3176,3152	-	1640	1592	1528-1544	1312
B3PW91	3200,3184,3160	-	1656	1624	1536-1552	1328
Liaison suggérée	C-H	-	C=C	Phenyl	C=N, phenyl	C-C, C-N

Théoriquement les bandes indiquant la flexion de la liaison C-H dans les composés aromatiques sont attendues dans la zone de fréquences allant de 3000 à 3100 cm⁻¹ [166] et dans la région de 3095 à 3075 cm⁻¹ dans les alcènes substituées [167]. Dans ce travail nous pensons que les bandes apparues autour de 3100 cm⁻¹ dans M01 et M02 peuvent être attribuées aux vibrations de flexion de la liaison C-H conformément aux prédictions théoriques. De plus, l'apparition de trois bandes autour de 1600 cm⁻¹ [168], peut-être une caractéristique de la quinoléine, nous suggérons ici que les bandes obtenues aux fréquences 1632, 1648, 1640, 1656 cm⁻¹ à travers nos 4 méthodes indiquent la flexion de la double liaison carbone-carbone dans la molécule M02 ; les vibrations de flexion de C=C étant théoriquement prévues dans la région 1625-1430 cm⁻¹ [169]. De ce fait nous suggérons aussi que les bandes apparues à 1656 cm⁻¹ par la B3PW91 et à 1640 cm⁻¹ par les autres méthodes peuvent être attribuées à la liaison C=C dans M01.

La 2-(3-nitrostyryl)quinoléine présente un pic à 1312 cm⁻¹ et à 1328 cm⁻¹ par la B3PW91 et la B3LYP, des valeurs assez proches de la valeur expérimentale de 1318 cm⁻¹ obtenue dans le spectre IR du monomère M2, nous suggérons conformément aux travaux de Rajeev et al. [166], que ce pic peut être attribué à la vibration de flexion de la liaison C-C, tout comme ceux apparus à 1304 cm⁻¹ (B3LYP) et 1312 cm⁻¹ (B3PW91) dans M01. A travers la même démarche, nous pensons que le pic expérimental apparu à 1592 cm⁻¹ dans le spectre expérimental de M2 et qui est identique au pic B3LYP apparu à

1592 cm^{-1} dans M02 et M01, nous pensons que cela peut être assigné à la vibration de flexion du phényle dans la quinoléine et du phényle libre.

Nous avons enregistré aux fréquences 1560 cm^{-1} et 1552 cm^{-1} à travers la HF et la WB97XD une bande proche de la bande expérimentale de 1508 cm^{-1} dans le spectre de IR de M02, nous suggérons qu'il s'agit de la bande indicative de la flexion de la liaison C=N. Nous suggérons par ailleurs que la bande à 1544 cm^{-1} (B3LYP) et 1552 cm^{-1} (B3PW91) dans M01 correspond à la bande expérimentale apparue à la fois dans les travaux de Gouichaoua et al. [117], Rajeev et al. [166] à 1559 cm^{-1} et elle peut représenter la flexion ν du phényle et la distorsion δ de la liaison C-H. Nous avons obtenu à travers la WB97XD, HF et la B3PW91 des pics dans l'intervalle de fréquences [1700,1800] qui corroborent la valeur expérimentale apparue à 1735 cm^{-1} dans M01 et M02, malheureusement nous n'avons pas pu suggérer une liaison probable à ces signaux.

Il en est de même pour certains signaux de très fortes intensités à l'exemple de ceux autour de 1408-1450 cm^{-1} pour lesquels nous n'avons pas pu suggérer une identification, seule une étude expérimentale sur ces deux composés permettrait une identification plus efficace et précise des bandes de chaque liaison. Nous nous sommes limités aux valeurs expérimentales des spectres IR pour procéder aux identifications au vu de leur disponibilité dans deux références contrairement aux spectres Raman disponibles dans une unique référence.

A.3. Thermodynamique

Pour se prêter à des réactions avec d'autres composés, ou encore à des applications futures en couches minces en remplacement d'Alq3 par exemple. Nos deux molécules doivent présenter une certaine stabilité thermodynamique. A cet effet, placé dans des conditions de température et de pression respectives de 298,150 Kelvin et 1 atmosphère, nous avons déterminé certains paramètres pouvant permettre de discuter de la stabilité thermodynamique de ces deux molécules, il s'agit en l'occurrence de l'énergie libre de Gibbs (G) qui est cette énergie fondamentale de tout système thermodynamique soumis à une pression et une température données, et qui permet de statuer sur la stabilité chimique du composé. Les valeurs obtenues de nos différentes méthodes sont reportées dans le [Tableau 6](#), aux côtés de l'énergie électronique (EE), l'enthalpie (H), l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPVE), la capacité calorifique à volume constant (Cv), l'énergie thermique E_{th} , et l'entropie (S) qui permet une évaluation du désordre chimique interne des molécules. Il est important que le système ne puisse pas s'autodétruire.

De prime à bord, il est observé une très bonne convergence non seulement entre les méthodes DFT mais aussi avec la méthode HF sur la détermination des propriétés thermodynamiques de nos molécules. Nous avons obtenu une énergie libre de Gibbs de $-445,755 \times 10^3$ kcal/mol pour le composé M01 et $-574,118 \times 10^3$ kcal/mol pour le composé M02. Ces énergies sont négatives, nous en déduisons que nos deux composés sont thermodynamiquement stables.

Tableau 6: Propriétés thermodynamiques de la 2-styrylquinoléine et de la nitrostyrylquinoléine.

Molécules	2-styrylquinoléine (M01)				2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
EE ($\times 10^3$ kcal/mol)	-442,981	-445,720	-445,885	-445,704	-570,690	-574,040	-574,250	-574,020
ZPVE (kcal/mol)	0,167	0,158	0,156	0,157	0,170	0,160	0,160	0,160
H ($\times 10^3$ kcal/mol)	-442,805	-445,552	-445,719	-445,539	-570,510	-573,870	-574,080	-573,850
G ($\times 10^3$ kcal/mol)	-442,841	-445,589	-445,755	-445,574	-570,550	-573,910	-574,120	-573,890
E _{Th} (kcal/mol)	174,938	166,449	164,798	165,219	178,890	170,050	167,970	168,510
C _v (cal/mol.K)	51,050	54,872	55,407	55,425	59,070	63,130	63,970	63,920
S (cal/mol.K)	118,944	122,296	119,707	119,950	132,265	135,670	134,621	134,789

L'ajout du nitro dans la molécule intrinsèque abaisse son énergie libre de Gibbs et augmente sa stabilité chimique de 28%. De même, l'enthalpie des composés est négative et connaît une diminution de 28% par ajout de nitro, ce qui favorise la stabilité thermodynamique prédite par l'énergie de Gibbs.

M. Budyka et V. Oshkin en 2010 [125] ont obtenu par calcul DFT/B3LYP sur la base 6-31G* pour le 2-SQ trans et cis des énergies totales respectives $-445,779 \times 10^3$ kcal/mol et $-445,780 \times 10^3$ kcal/mol, des valeurs qui diffèrent de celles que nous obtenons dans ce travail de $-0,106 \times 10^3$ kcal/mol.

L'énergie thermique, la capacité calorifique et l'entropie connaissent des augmentations de 2, 15, et 12% respectivement de leur valeur par ajout de nitro. La croissance de l'entropie et de l'énergie thermique E_{th} peuvent trouver leur origine dans les délocalisations électroniques plus nombreuses et sur une chaîne carbonée plus longue dans M02 que dans M01, ce qui s'accompagne de désordres microscopiques plus nombreux qui augmentent l'énergie cinétique d'agitation des électrons et créent de facto plus de désordres dans l'édifice moléculaire. La capacité de déformabilité thermique quant à elle s'améliore suite au dopage au nitro.

A.4. Propriétés électroniques et analyse des orbitales moléculaires frontières (FMO)

Nous reportons dans le [Tableau 7](#) ci-contre, quelques propriétés électroniques de nos systèmes. Nous nous limitons par la suite à l'exploration des résultats issus des fonctionnelles B3LYP et B3PW91 qui sont assez précises à ce jour pour le calcul des propriétés électroniques des molécules π -conjuguées comparativement à nos deux autres méthodes [38, 170].

Tableau 7: Propriétés électroniques de la 2-styrylquinoléine et de la nitrostyrylquinoléine.

Paramètres	Molécules							
	2-styrylquinoléine (M01)				2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
E_{LUMO} (eV)	1,722	-0,238	-2,004	-2,077	-0,847	-1,072	-2,899	-2,948
E_{HOMO} (eV)	-7,787	-7,793	-5,925	-6,012	-8,326	-8,273	-6,426	-6,339
E_{gap} (eV)	9,509	7,554	3,921	3,935	7,479	7,200	3,527	3,391
IP (eV)	6,230	7,681	7,349	7,429	6,767	8,146	7,807	7,885
EA (eV)	-0,538	0,364	0,606	0,685	-0,13	1,119	1,492	1,553
E_{fund} (eV)	6,768	7,317	6,743	6,744	6,897	7,026	6,315	6,332
λ (nm)	130,403	164,147	316,278	315,097	165,791	172,213	351,584	365,631

A.4.1. HOMO-LUMO

L'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) de la molécule intrinsèque de 2-styrylquinoléine se trouve à -2 eV indépendamment de la fonctionnelle, tandis que celle de l'orbitale moléculaire occupée de plus grande énergie (HOMO) se trouve à -5,925 eV à travers la B3LYP contre -6,012 eV au moyen de la B3PW91 ; ce qui conduit à l'obtention d'une bande interdite entre les deux couches de : **3,921 eV(B3LYP)**, **3,935 eV(B3PW91)**. Ces énergies de gap électronique sont inférieures à 4 eV d'où le composé de 2-styrylquinoléine intrinsèque pourrait être considéré comme un semi-conducteur à large bande. La valeur $E_{HOMO} = -5,925$ eV du calcul B3LYP se rapproche de la valeur expérimentale $E_{HOMO} = -5,83$ eV obtenu par Andrea Magri et al. [171] en 2015 pour le composé Alq3 tout en étant supérieure de 1,63% en valeur absolu à celle-ci. La 2-styrylquinoléine intrinsèque dispose donc d'une bande HOMO assez proche de celle d'Alq3. Elle pourrait bien de ce fait par analogie à Alq3 se prêter facilement au transport des trous.

Lorsque l'on insère le groupement nitro, on observe des déformations dans nos deux orbitales frontières, ces déformations s'accompagnent de la croissance des épaisseurs des bandes. La LUMO est plus fortement impactée par l'ajout de nitro comparée à la HOMO. En effet, La LUMO subit un élargissement minimal de 41 % et maximal de 44% de sa bande d'énergie ce qui permet d'obtenir avec

les fonctionnelles B3PW91 et B3LYP des niveaux LUMO de **-2,948 eV** et de **-2,899 eV** respectivement. La HOMO est quant à elle sujette à un élargissement maximal de 8% (B3LYP) et minimal de 5% (B3PW91). Le composé dopé au nitro avec -6,426 eV de valeur maximale pour la HOMO, propose une HOMO qui s'éloigne des valeurs recherchées pour les CTPs.

Ces modifications des orbitales frontières s'accompagnent de la réduction de la bande interdite de -10% à travers la B3LYP pour une énergie de gap **E_{gap}=3,527 eV** et de -13,82% à travers la B3PW91 pour **E_{gap}=3,391 eV**. Ces valeurs de l'énergie de gap sont très élevées par rapport à la valeur expérimentale de Alq3 qui est de **2,82 eV** [171]. Le départ d'un électron d'une couche à une autre en présence du nitro diminue la bande interdite mais nécessite toujours une énergie de transition assez élevée contrairement à Alq3 : le nitro réduit la bande interdite de la molécule intrinsèque.

Les travaux disponibles dans la littérature à ce jour, attribuent un caractère électrophile à la LUMO, on constate que l'ajout de nitro qui est par ailleurs un fort accepteur d'électron modifie l'électrophilie de la molécule intrinsèque et accroît son pouvoir attracteur d'électron. Les valeurs enregistrées en sa présence pour la LUMO de M02 sont assez proches de la valeur de -3,01 eV [171] obtenue expérimentalement pour la LUMO de Alq3. Ces énergies de gap se rapprochent du domaine optique de 3 eV et sont du même ordre que l'énergie de gap théorique de 3,15 eV par Shihong Dong et al. [172] à travers l'utilisation de GAUSSIAN 03 et 3,06 eV par Anna Popczyk et al. [173] à l'aide de GAUSSIAN 09 obtenue par calcul B3LYP/6-31G pour Alq3. Nos calculs sont encore plus proches de ceux d'Alq3 si l'on se réfère au gap de 3,22 eV obtenu cette fois par Andrea Magri et al par calcul DFT/B3LYP [171].

L'énergie fondamentale (E_{fund}) de la molécule intrinsèque à travers nos deux méthodes est de **6,74 eV** ; de même pour la molécule dopée on a une valeur de **6,315 eV**. Il en ressort que l'ajout de nitro réduit de 6% la valeur de l'énergie fondamentale. E_{fund} étant la différence entre le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique constitue un paramètre permettant l'étude de la stabilité électronique du système. Les valeurs obtenues sont grandes et confirment la stabilité électronique précédemment observée par les autres paramètres. L'ajout du nitro entraîne une légère diminution de la stabilité électronique ce qui est en accord avec l'apparition d'un processus de transfert de charges plus important dans M02.

Nous représentons sur les figures 27 et 28, la distribution de la densité de charges des orbitales moléculaires frontières de nos molécules dans le but de mieux appréhender le processus de transfert de charges au sein de celles-ci.

Les orbitales HOMO et LUMO obtenues sont constituées de zones chargées négativement et favorables aux électrophiles, identifiables par la couleur rouge, mais aussi de zones favorables aux nucléophiles et chargées positivement que nous identifions à la couleur verte.

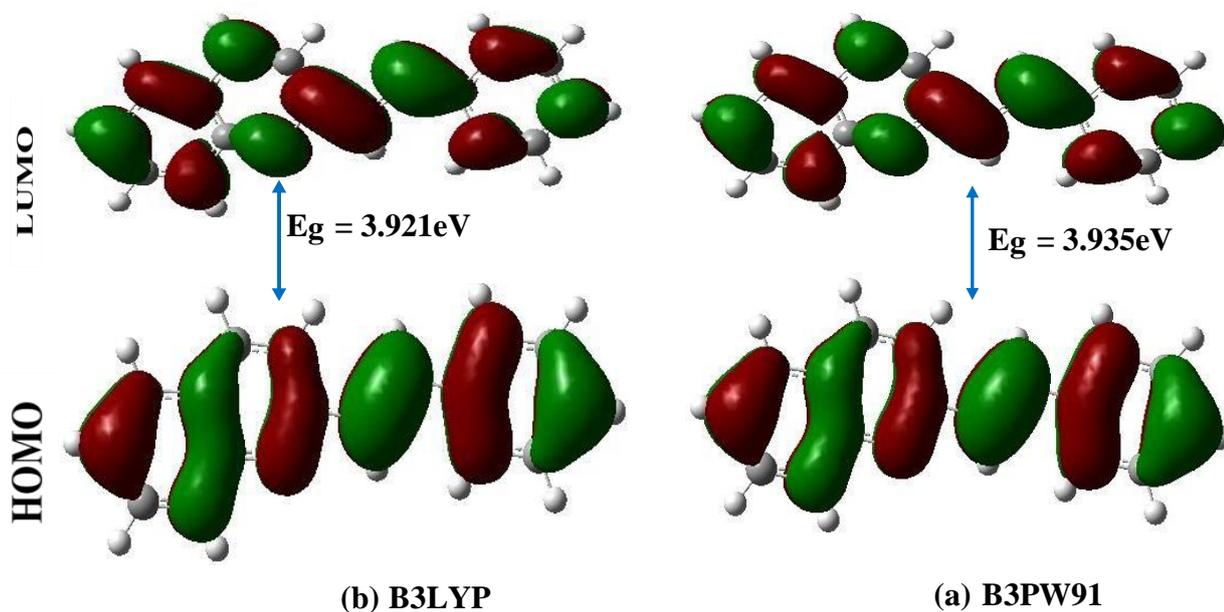


Figure 27. Orbitales moléculaires frontières de la 2-styrylquinoléine (2-SQ). (a) B3PW91 (b) B3LYP. Les zones favorables aux électrophiles, en couleur rouge, et les zones favorables aux nucléophiles en couleur verte.

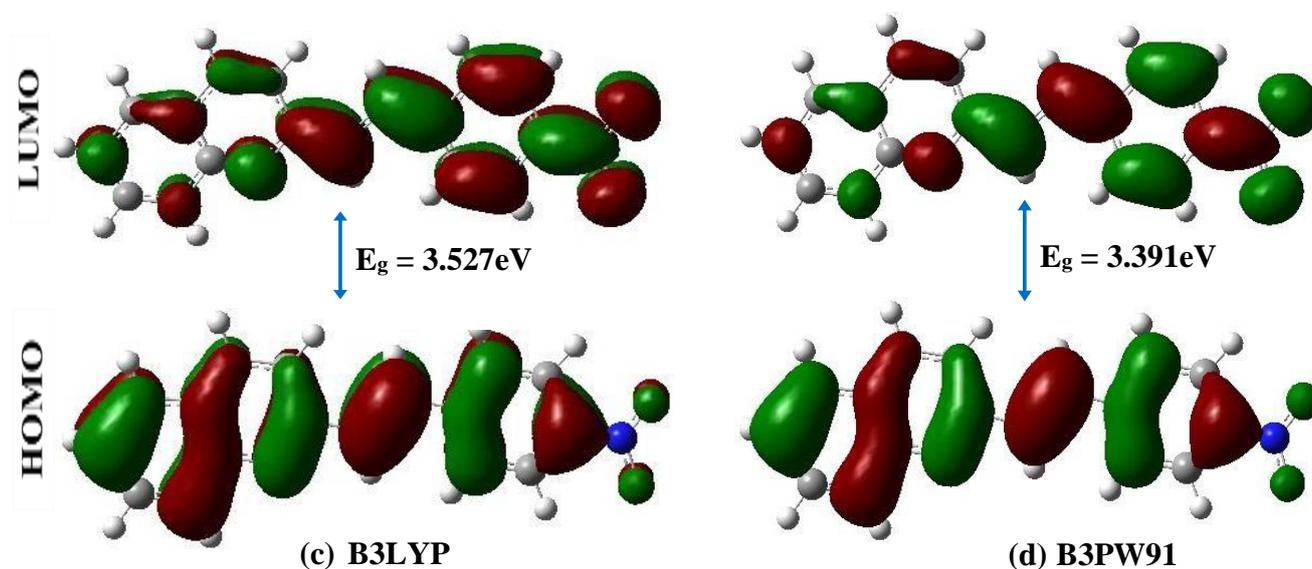


Figure 28. Orbitales moléculaires frontières du 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02) : (c) B3LYP (d) B3PW91. Les zones favorables aux électrophiles en couleur rouge, et les zones favorables aux nucléophiles en couleur verte.

A.4.2. Affinité électronique - Energie d'ionisation

La 2-styrylquinoléine présente une affinité électronique de 0,606 eV(B3LYP) et 0,685 eV(B3PW91). L'ajout du nitro crée une forte augmentation de l'affinité qui passe à 1,492 eV(B3LYP) et 1,553 eV en B3PW91. Relativement à notre molécule référence d'Alq3, dont l'affinité électronique dans le vide est de 0,64 eV, l'affinité de M01 est égale à celle de Alq3 à plus ou moins 7%. Ce qui pourrait prédestiner celle-ci aux mêmes applications spécifiques qu'Alq3.

La convergence observée ici n'est pas préservée par ajout du nitro, en effet la molécule M02 double la valeur de l'apport énergétique qu'il faudrait lui apporter pour faire passer un électron du niveau du vide à sa LUMO. On enregistre à cet égard une affinité électronique moyenne de 1,523 eV dont la valeur maximale est de 1,553 eV par la B3PW91. Une affinité plus de deux fois supérieure à celle de Alq3 mais de seulement 8 à 10% supérieure à la valeur de 1,41 eV obtenue pour Al (Op)₃ qui est une molécule qui a été développée en guise d'alternative à Alq3 et capable non seulement d'accroître la capacité à accepter les électrons mais aussi à délocaliser plus efficacement les électrons supplémentaires [171]. M02 pourrait se prêter du point de vue de l'affinité électronique aux mêmes usages qu'Al(Op)₃. L'augmentation de AE dans M02 montre que le nitro augmente la stabilité anionique de M01 de ce fait, M01 et M02 pourraient être de bons matériaux de transport d'électrons.

L'énergie d'ionisation IP, est assimilable à cette énergie qu'il faut fournir pour extraire un électron du niveau HOMO vers le niveau du vide : oxydation. Il constitue également un paramètre important qui renseigne sur la stabilité et la réactivité du système. Dans le cas spécifique des OLEDs, il est bien connu que plus le IP de la couche émissive est faible, plus il est facile de créer un trou [174].

La 2-styrylquinoléine présente une IP adiabatique de 7,349 eV et 7,429 eV respectivement à travers la B3LYP et la B3PW91. Notre molécule intrinsèque, confirme à travers son énergie d'ionisation, l'existence d'une délocalisation aisée d'électrons en son sein, qui la rapproche par ailleurs des valeurs basses souhaitées [5-5,7] eV dans le cas des matériaux pour les OLEDs [174]. M01 pourrait servir à la création et au transport des trous. Toutefois cette valeur reste supérieure à la valeur de 5,9 eV obtenu pour Alq3 par A. Schmidt et al. [175].

L'insertion du nitro produit une augmentation moyenne de 6% de l'énergie d'ionisation et conduit à l'obtention d'une IP de 7,807 eV (B3LYP) et 7,885 eV (B3PW91) pour M02. Le matériau M02 pourrait être moins performant dans la création de trous comparé au matériau intrinsèque donc moins efficace dans la conception des OLEDs que la molécule intrinsèque.

A.5. Descripteurs chimiques

Les descripteurs chimiques sont des paramètres indiqués qui permettent de discuter de la stabilité et de la réactivité des composés organiques sur la base de leurs propriétés électroniques. Nous avons résumé dans le [Tableau 8](#), pour nos deux composés, les valeurs calculées au moyen des différentes équations explicitées au chapitre 1, pour la détermination du potentiel chimique (μ_{CP}), l'électronégativité (χ), le transfert de charge maximum (ΔN_{max}), la dureté (η), la souplesse (S), les indices d'électrophilicité et de nucléophilicité (ω) et (υ) respectivement.

Tableau 8: Descripteurs chimiques de nos chromophores de 2-styrylquinoléine

Paramètres/Méthodes	Molécules							
	2-styrylquinoléine (M01)				2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
μ_{CP} (eV)	-2,846	-4,022	-3,977	-4,057	-3,318	-4,632	-4,649	-4,719
χ (eV)	3,033	4,016	3,965	4,057	4,586	4,673	4,663	4,644
η (eV)	3,384	3,659	3,372	3,372	3,448	3,513	3,158	3,166
S (eV) ⁻¹	0,295	0,273	0,297	0,297	0,29	0,285	0,317	0,316
ω (eV)	1,197	2,211	2,346	2,441	1,597	3,054	3,423	3,517
υ (eV) ⁻¹	0,836	0,452	0,426	0,410	0,626	0,327	0,292	0,284
ΔN_{max}	0,841	1,099	1,180	1,203	0,962	1,319	1,473	1,491

Les résultats obtenus par la B3LYP et par la B3PW91 sont assez rapprochés dans cette section à l'image du comportement de υ et de η dans M01 et M02, où les valeurs sont quasiment les mêmes. Un constat qui permet de poursuivre notre analyse des résultats sur les seules valeurs de la B3LYP.

Un électron de la molécule intrinsèque prise dans son état moléculaire stable doit disposer d'une énergie de -3,977 eV correspondante à son potentiel chimique (μ_{CP}) pour s'échapper de la molécule. L'énergie exigée à un électron de la molécule avec groupe nitro est quant à elle de -4,649 eV, soit une décroissance de 16%. L'insertion de nitro rend le départ d'un électron de la forme moléculaire stable plus aisé dans M02. Nous déduisons que l'ajout de nitro améliore la réactivité chimique de la 2-styrylquinoléine intrinsèque.

Les diagrammes HOMO-LUMO ont présenté de nombreuses zones chargées et potentiellement électrophiles ou nucléophiles. Nous avons obtenu un indice d'électrophilicité de 2,346 eV dans M01 contre 3,423 eV dans M02. Le système dopé dispose ainsi d'une plus grande habileté à accepter les électrons. L'ajout de nitro favorise la prédominance d'un caractère électrophile au détriment du caractère nucléophile dans la molécule tout en maintenant un certain niveau de stabilité dans le

composé. C'est une hausse significative de 45% de la capacité à accepter les électrons, cette propriété est en totale convenance avec le caractère de bon accepteur d'électron intrinsèque au nitro.

Pour appréhender les déformations susceptibles de se produire à l'acceptation ou aux départs des électrons nous avons déterminé la résistance de chacun de ces composés à des modifications éventuelles de leur nuage. Pour cela nous avons calculé pour chacun d'eux la dureté chimique (η). Nous obtenons par notre calcul B3LYP une dureté chimique de 3,965 eV pour M01 et 4,663 eV pour M02. Il est connu à ce jour, que plus grande est la dureté chimique, plus la stabilité de la molécule est grande, Ce résultat montre que le nitro améliore la stabilité du 2-styrylquinoléine de 17%. Nous avons calculé la souplesse des deux molécules et avons obtenus une souplesse de 0,297 eV pour la molécule M01 et 0,317 eV pour la M02, d'où une souplesse plus grande en présence du nitro qu'en son absence.

A.6. Spectres d'absorption et fluorescence

A.6.1. Spectre d'absorption

Par calcul DFT dépendant du temps avec usage de la fonctionnelle B3LYP (TD-B3LYP) sur la base 6-311G(d,p), on a obtenu les spectres d'absorption de nos deux molécules que nous avons représentés sur la [Figure 29](#), ci-dessous en compagnie de la force de l'oscillateur associé à la transition. Il y ressort que l'essentiel de l'absorption se déroule entre l'état fondamental S_0 et le premier état excité singlet S_1 tel que reporté par de nombreux auteurs dans la littérature [172]. Toutefois on se rend aussi compte que la bande de M01 est moins large que celle de M02, qui absorbe sur un spectre de fréquences plus large.

Les spectres d'absorption de nos deux chromophores présentent deux bandes d'absorption parmi lesquelles une bande principale intense et une bande secondaire moins intense. Dans les deux cas, seules 3 bandes sur les 6 calculées sont intenses.

Dans M01, **l'absorption maximale** survient à la longueur d'onde $\lambda = 334,791\text{nm}$, et correspond majoritairement à la transition HOMO→LUMO (87%). La force de l'oscillateur est maximale pour cette transition $f = 0,893$. La seconde bande d'absorption pointe à $\lambda = 309,254\text{ nm}$ et correspond au passage H-2→LUMO (97%). Les deux bandes d'absorption de M01 se trouvent dans le proche UV (400-200 nm).

Cette longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda = 334,791\text{nm}$ que nous avons obtenu par TD-B3LYP est inférieure à $\lambda = 340\text{ nm}$, la valeur expérimentale obtenue par M. F. Budyka et al. [176], pour le trans 2-styrylquinoléine pris sous forme neutre dans l'éthanol.

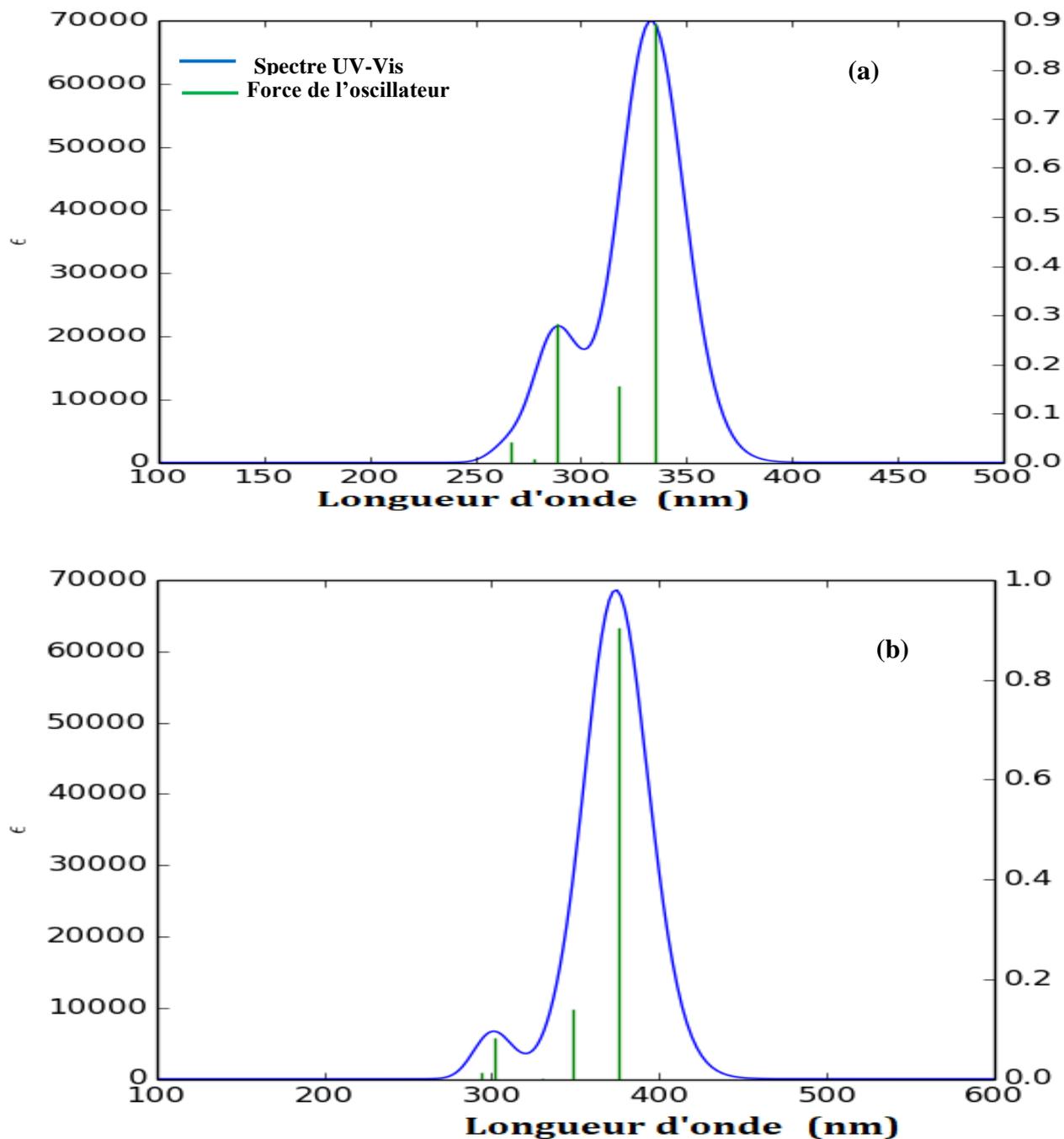


Figure 29. Spectres d'absorption théoriques DFT/B3LYP des chromophores de styrylquinoléines : (a) 2-styrylquinoléine (M01), (b) 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02). En ordonnée l'absorbance (ϵ) et en abscisse la longueur d'onde.

En présence du nitro, l'absorption maximale survient à la longueur d'onde $\lambda = 375,366$ nm, et correspond majoritairement à la transition HOMO \rightarrow LUMO (98%). Soit un déplacement de 40,575 nm vers des longueurs d'ondes plus grandes : la présence du groupe nitro NO_2 crée un effet bathochrome. Un déplacement du spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, qui induira des valeurs d'énergies excitées qui se rapprochent faiblement du gap optique de 3 eV. La bande

d'absorption secondaire intervient à la longueur d'onde $\lambda = 302,081 \text{ nm}$ et est la résultante de la transition électronique de poids prépondérant HOMO \rightarrow L+1 (80%). Comparé à la longueur de cette même bande dans M01, on a un déplacement de 7 nm vers les petites longueurs d'onde par ajout de nitro. Le spectre d'absorption de M02 a une amplitude légèrement plus grande que celui de M01 et il absorbe du proche UV au visible.

L'ajout du nitro pourrait induire un léger gain en transparence. La valeur d'absorption maximale expérimentale obtenue pour le nitrostyrylquinoléine dans sa forme neutre dans le solvant éthanol est de 355 nm [177], une valeur en dessous de notre longueur théorique de 20 nm.

Nous avons rapporté dans le [tableau 9](#), ci-dessous les énergies d'excitations, les longueurs d'ondes correspondantes, la force de l'oscillateur et la nature des transitions de nos deux chromophores.

Tableau 9: Energies d'excitation permises singulet-singulet (E) en eV, longueur d'onde (λ) en nm, force d'oscillateur (f) et nature des transitions des molécules de 2-styrylquinoléines et de 2-(3-nitrostyryl)quinoléine obtenue en utilisant la TD-DFT/B3LYP

No Etat excité	Molécule							
	2-styrylquinoléine (2-SQ)				2-(3-nitrostyryl)quinoléine (2-SQN)			
	E(eV)	λ (nm)	f	Contribution majeure	E(eV)	λ (nm)	f	Contribution majeure
1	3,704	334,792	0,893	HOMO \rightarrow LUMO (87%)	3,303	375,366	0,905	H \rightarrow L (98%)
2	3,907	317,410	0,156	H-1 \rightarrow L (52%)	3,554	348,924	0,141	H -1 \rightarrow L (91%)
				H \rightarrow L+1 (34%) H \rightarrow L (11%)				
3	4,010	309,255	0,001	H-2 \rightarrow L (97%),	3,744	331,187	0,000	H -5 \rightarrow L (76%) H -5 \rightarrow L+1 (13%)
4	4,292	288,878	0,282	H - 1 \rightarrow L (39%), H \rightarrow L+1 (56%)	3,758	329,954	0,001	H -2 \rightarrow L (83%) H -2 \rightarrow L+1 (12%)
5	4,468	277,517	0,007	H-3 \rightarrow LUMO (74%)	4,105	302,082	0,082	H \rightarrow L+1 (80%)
				HOMO \rightarrow L+2 (19%)				
6	4,640	267,252	0,042	H-4 \rightarrow LUMO (80%)	4,219	293,890	0,013	H - 4 \rightarrow L (78%) H \rightarrow L+3 (11%)
				H-1 \rightarrow L+1 (27%)				

Sur la seule base du calcul numérique, on est passé de $\lambda_{abs,1}^{max} = 334,792 \text{ nm}$ dans M01 à $\lambda_{abs,1}^{max} = 375,366 \text{ nm}$ dans le nitrostyrylquinoléine, soit un déplacement bathochrome suite aux modifications structurales induites par l'ajout de nitro et aux délocalisations de doublets créés. Nous pensons aussi, que ce déplacement significatif peut reposer sur les mêmes bases que celles déjà émises à travers les travaux expérimentaux de M. F. Budyka et al. [177], ou il est émis l'hypothèse selon

laquelle la présence d'électrons π -sur le noyau benzénique augmente le transfert de charge intramoléculaire, ce qui conduit à un déplacement bathochrome.

Mais aussi, le groupe nitro étant un accepteur plus fort que le cycle quinoléine, son introduction change la direction du transfert de charges intramoléculaire entre les deux substituants aryles au niveau de la double liaison, ce qui produit le décalage bathochrome lorsqu'on passe de M01 à M02.

Expérimentalement, dans la molécule de Al(op)3, Andrea Magri et al. [171] ont obtenu dans un échantillon de films minces sur du quartz, un spectre d'absorption à deux bandes intenses. La première bande s'est formée entre 325 et 375 nm et est attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, La seconde bande est apparue entre 400 et 475 nm et est associée aux transitions $n \rightarrow \pi$. On constate que les deux bandes d'absorption de M01 et M02 sont toutes les deux contenues dans le spectre d'absorption du cluster de Al(op)3.

Le spectre d'Al(op)3 expérimental présente une longueur d'onde maximum d'absorption à 366 nm. On s'aperçoit que la longueur d'onde maximale d'absorption de la molécule de 2-styrylquinoléine intrinsèque (334,792 nm) se rapproche de celle d'Al(op)3 expérimentale sur un modèle en couche mince à 31,208 nm de différence.

En récapitulatif, il ressort que les deux chromophores présentent de bonnes propriétés d'absorption avec des capacités d'absorption dans l'UV proche du visible et très faiblement dans le visible pour M02. Ils pourraient bien se prêter à la fabrication des capteurs optiques.

A.6.2. Fluorescence

On s'intéresse à présent aux propriétés de fluorescence de nos deux chromophores, pour cela nous avons réalisé un nouveau calcul DFT Dépendant du Temps (TD) basé sur la B3LYP (TD-DFT/B3LYP). Les spectres d'émission de la 2-styrylquinoléine (M01) et de la 2-(3-nitrostyryl)quinoléine M02 sont proposés sur la Figure 30 ci-dessous.

Le spectre de la 2-styrylquinoléine (M01) sur la Figure 30-a) montre l'existence d'une seule transition électronique intense sur les 6 calculées, un résultat légèrement différent de celui de la 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02) sur la Figure 30-b) où on distingue une transition intense et une autre moyennement intense.

La molécule intrinsèque de 2-styrylquinoléine émet à la longueur d'onde d'émission maximale $\lambda_{\text{émission},1}^{\text{max}} = 375,890 \text{ nm}$ située dans le proche UV : il s'agit essentiellement de la transition HOMO \rightarrow LUMO (100%). L'énergie de la transition est de 3,31 eV.

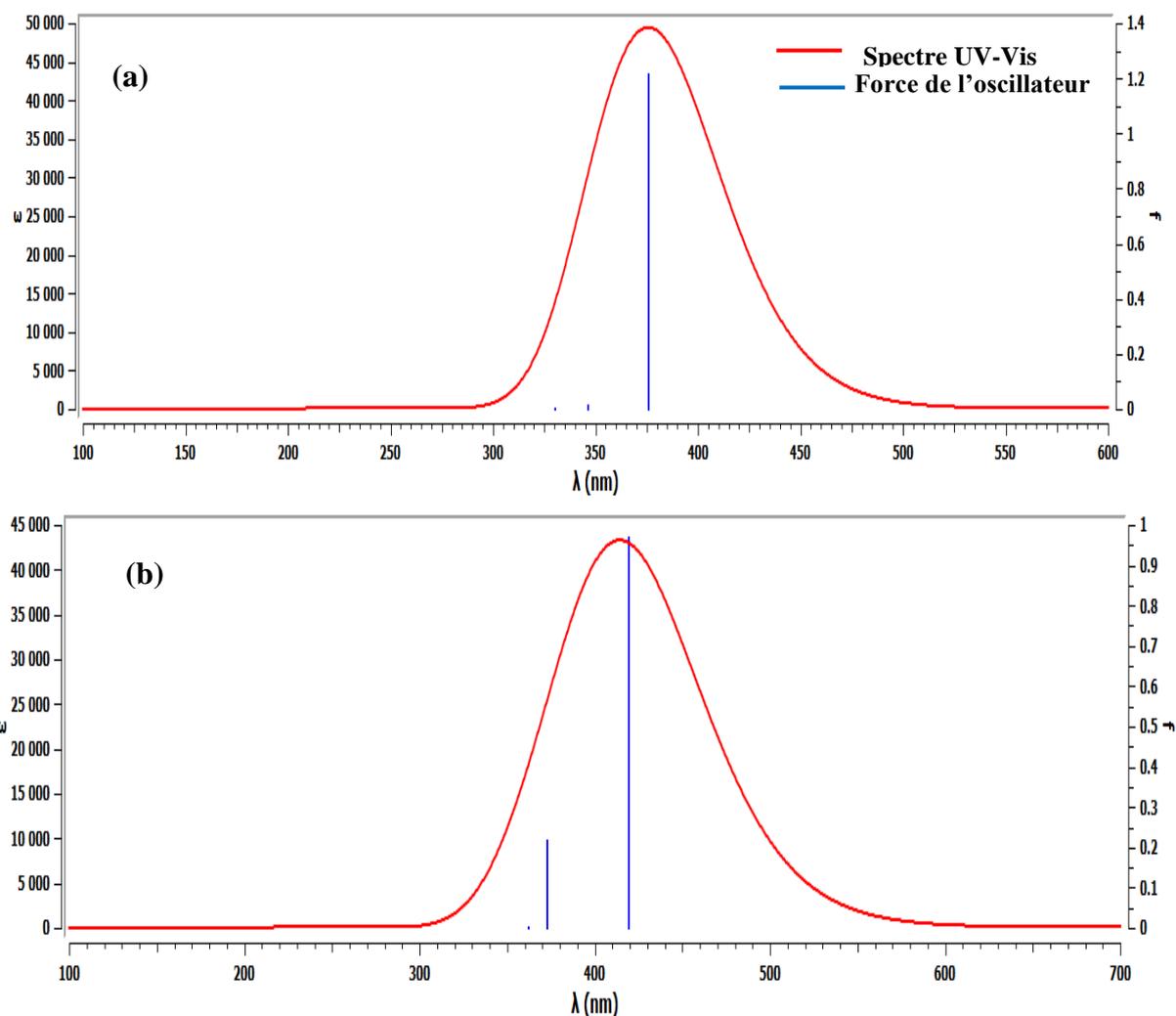


Figure 30. Spectres d'émission théoriques TD-DFT/B3LYP des chromophores de 2-styrylquinoléine : (a) 2-styrylquinoléine (M01), (b) 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02). En ordonnée l'absorbance (ϵ) et en abscisse la longueur d'onde. En rouge le spectre d'émission et en bleu la force de l'oscillateur des transitions étudiées.

En présence du nitro, la longueur d'onde d'émission connaît un shift vers les grandes longueurs d'ondes. M02 émet de façon maximale à la longueur d'onde $\lambda_{\text{émission},2}^{\text{max}} = 419,522 \text{ nm}$ située dans le visible. Il s'agit de la couleur violette. Le spectre de M02 est plus large et plus étendu dans le visible que celui de M01, l'énergie associée à la transition est de 2,955 eV qui est incluse dans le gap optique de 3 eV. Il s'agit de la transition HOMO→LUMO (97%).

Les résultats obtenus montrent que l'essentiel de la fluorescence se déroule entre les transitions HOMO-LUMO entre l'état fondamental et le premier état excité. Le monomère M02 du fait de sa fluorescence dans le visible peut se prêter à la fabrication des OLEDs.

A.7. Optoélectronique

Nous apprécions le comportement optoélectronique de nos deux matériaux par le choix de la détermination d'un certains nombres de paramètres optoélectroniques que sont : le champ électrique

moyen (E), la polarisation électrique (P), le déplacement électrique (D), la constante diélectrique relative (ϵ), la constante diélectrique relative (ϵ_r), l'indice de réfraction (n), l'imperméabilité électrique (η) pour ne citer que ceux-là. Ces paramètres sont répertoriés dans la [Tableau 10](#) ci-dessous.

Tableau 10: *Quelques propriétés optoélectroniques sélectionnées de la 2-styrylquinoléine (M01) et de la 2-styrylquinoléine avec nitro (M02) : Champ électrique moyen (E), polarisation électrique (P), le déplacement électrique (D), la constante diélectrique relative (ϵ), la constante diélectrique relative (ϵ_r), indice de réfraction (n) l'imperméabilité électrique (η)*

Molécules	2-styrylquinoléine (M01)				2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
$E (\times 10^9 \text{ Vm}^{-1})$	1,841	1,595	1,427	1,434	6,47	5,558	5,264	5,256
$P (\times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2})$	4,895	4,537	4,608	3,863	16,436	16,216	14,559	14,857
$D (\times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2})$	6,525	5,949	5,871	5,133	22,165	21,137	19,22	19,511
$\epsilon (\times 10^{-11})$	3,545	3,73	4,115	3,579	3,426	3,803	3,651	3,712
ϵ_r	4,004	4,213	4,648	4,042	3,869	4,295	4,124	4,193
χ_e	3,004	3,213	3,648	3,042	2,869	3,295	3,124	3,193
n	2,001	2,053	2,156	2,01	1,967	2,073	2,031	2,048
η	0,25	0,237	0,215	0,247	0,258	0,233	0,242	0,239

La molécule M01 présente un champ électrique moyen de $1,427 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$ par la B3LYP, un résultat confirmé par la B3PW91. On est dans cette molécule en régime des champs électriques forts ce qui traduit une forte densité de dipôles au sein de la molécule. Mveme et al. [178] ont obtenu un champ électrique moyen de $0,644 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$ pour le PEDOT par calcul DFT/B3LYP sur la base 6311-G(d,p), nous observons que le champ enregistré dans M01 est deux fois supérieur à celui du PEDOT qui est un bon matériau optoélectronique [178].

Dans le matériau M02, on enregistre un champ moyen de $5,264 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$, une valeur elle aussi confirmée par la B3PW91. On observe que le passage de M01 à M02 s'accompagne d'une forte hausse du champ moyen traduite par un taux de croissance de l'ordre de 266%. On en déduit que l'ajout du fort accepteur NO_2 dans la chaîne initiale push-pull de M01 pour en faire une chaîne accepteur-transmetteur-donneur-accepteur (A-T-D-A) modifie profondément : la densité électronique, le sens de délocalisation des électrons, la distribution et la densité des moments dipolaires au sein de M02 d'où le fort champ enregistré.

L'indice de réfraction (n) est autre paramètre optoélectronique important car il renseigne sur la transparence du matériau, une caractéristique qui est souvent recherchée pour des applications diverses. Nous obtenons à travers nos 4 méthodes un indice de réfraction moyen de 2,055 pour la molécule M01 et de 2,030 pour M02. On note de légères diminutions de la valeur de n par ajout du

Thèse de Doctorat/Ph.D en PHYSIQUE /Sciences des Matériaux NOUDEM Patrick |2023

nitro, à travers les méthodes HF (-1,6%) et B3LYP (-5.8%). Le volume obtenu semble fortement corrélé à la méthode d'optimisation. Pour apprécier le résultat obtenu nous avons comparé ces valeurs de l'indice à celle d'un matériau optoélectronique largement utilisé comme Alq3 mais aussi au verre qui constitue un matériau de référence. A. Zawadzka et al. [179] ont trouvé expérimentalement en 2014, des valeurs d'indices de n allant de 1,7 à 2 pour Alq3, tandis que P. Gunter [180] propose $n=1,5$ comme l'indice du verre, une valeur largement rencontrée dans la littérature. Nous observons à l'issue de la comparaison que les deux molécules de 2-styrylquinoléine étudiées ici pourraient constituer des alternatives au plan optoélectronique à Alq3 et au verre.

Nous remarquons conformément aux résultats du [Tableau 10](#) que les grandeurs telles que la polarisation électrique P et le déplacement électrique D adoptent pratiquement le même comportement que le champ électrique moyen E . Toutefois, ces grandeurs sont très élevées et subissent des croissances plus fortes que celle du champ par insertion de l'accepteur d'électrons supplémentaire.

L'insertion de NO_2 génère une croissance minimale de 215% à travers la B3LYP et une valeur maximale de 284,62% à travers la B3PW91, une croissance forte renchérie par le calcul ab-initio avec 235% de hausse pour ce qui est de la polarisation électrique. L'influence de NO_2 s'applique aussi au déplacement électrique qui subit des taux de croissances positifs très élevés allant de 239,69% par calcul Hatree-Fock et au minimum de 227,37% obtenu par la B3LYP. Ces grandeurs mettent en exergue l'existence de très forts transferts de charges intramoléculaires en présence du nitro qui engendrent une croissance des déplacements électriques et une polarisation électrique générale au sein du matériau.

À la vue de ces différents résultats, nous pouvons dire que nos deux molécules de 2-styrylquinoléine présentent d'excellentes propriétés électriques et sont le siège de forts transferts de charges intramoléculaires. De ce fait nous pensons que ces deux matériaux sont deux bons candidats pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques nécessitant un champ électrique fort. Nous suggérons qu'ils pourraient spécifiquement être utilisés dans la fabrication des OLEDs en remplacement d'Alq3 ou du PEDOT. Conformément aux travaux de : Andersson et al. 1995 [181], Jenekhe et al. 1990 [182], Gouichaoua et al. 2019 [117]. Ils pourraient aussi avoir des applications dans le photovoltaïque, et les commutateurs optiques.

A.8. Optique

A.8.1. Optique linéaire

Nous avons déterminé dans cette section, les paramètres d'optique linéaire et non linéaire de nos deux matériaux. La comparaison aux propriétés optiques d'Alq3 est faite pour une meilleure appréciation des résultats obtenus. Les propriétés d'optique linéaire telles que le moment dipolaire (μ), la polarisabilité moyenne ($\bar{\alpha}$), l'anisotropie de polarisabilité ($\Delta\alpha$), la réfractivité molaire (MR), les éléments du tenseur de susceptibilité électrique linéaire ainsi que la valeur moyenne χ_e de la susceptibilité ont été déterminés et sont reportés dans le [Tableau 11](#).

Tableau 11: Moment dipolaire (μ), polarisabilité moyenne ($\bar{\alpha}$), anisotropie de la polarisabilité ($\Delta\alpha$), réfractivité molaire (MR), tenseur de susceptibilité d'ordre 1 et susceptibilité électrique d'ordre 1 de la 2-styrylquinoléine (M01) et de la 2-styrylquinoléine avec nitro (M02).

Molécules	2-styrylquinoléine (M01)				2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
μ (D)	1,836	1,712	1,647	1,648	7,014	6,568	6,878	6,826
$\bar{\alpha}$ ($\times 10^{-24}$ esu)	29,877	32,125	34,572	34,427	32,477	35,374	41,13	38,904
$\Delta\alpha$ ($\times 10^{-24}$ esu)	35,71	40,612	47,14	46,839	39,385	46,008	61,567	55,875
MR (esu/mol)	75,377	81,047	87,221	86,855	81,937	89,246	103,766	98,15
$\chi^{(1)}_{xx}$	5,206	5,733	6,778	5,647	4,996	5,959	5,977	6,097
$\chi^{(1)}_{xy}$	-0,264	-0,229	-0,234	-0,194	0,307	0,296	0,249	0,256
$\chi^{(1)}_{yy}$	2,663	2,776	2,993	2,491	2,541	2,804	2,461	2,516
$\chi^{(1)}_{xz}$	0,007	0,012	0	0	-0,005	-0,005	0	0
$\chi^{(1)}_{yz}$	-0,025	-0,019	0	0	0,034	-0,024	0	0
$\chi^{(1)}_{zz}$	1,139	1,126	1,169	0,983	1,068	1,119	0,93	0,961
χ_e	3,002	3,212	3,646	3,04	2,868	3,294	3,123	3,191

Nous obtenons un moment dipolaire de 1,84 D par calcul HF et 1,65 D à travers la DFT excepté la WB97XD qui propose 1,71 D. Ces valeurs du moment ne sont pas très élevées, ceci suppose une faible densité de charges dans la molécule intrinsèque.

Dans la molécule M02, on obtient au niveau HF un moment dipolaire de 7,014 D qui est assez cohérent avec les valeurs DFT : 6,568 D par la WB97XD ; 6,878 D par la B3LYP et 6,826 D à travers la B3PW91. Cela s'accompagne d'une croissance de 282% aux niveaux HF et WB97XD et de 314% aux niveaux B3LYP et B3PW91.

Le moment dipolaire de la molécule dopée est assez élevé, nous pensons que cela est dû à l'augmentation de la densité électronique suite aux apports en électron des atomes du nitro.

La polarisabilité est une grandeur qui dans le domaine de l'optique classique établit une correspondance linéaire entre la polarisation induite P et l'intensité du champ électrique E qui règne dans le matériau. Nous avons obtenu pour M01 une polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$ en puissance 10^{-24} esu de 29,877 par HF ; 32,125 par WB97XD ; 34,572 et 34,427 par B3LYP et B3PW91 respectivement.

Pour la molécule dopée, on enregistre une polarisabilité $\bar{\alpha}$ de $32,477 \times 10^{-24}$ esu et $35,374 \times 10^{-24}$ esu aux niveaux HF et WB97XD contre $41,130 \times 10^{-24}$ esu et $38,904 \times 10^{-24}$ esu aux niveaux B3LYP et B3PW91.

On observe par insertion de nitro une augmentation de la distribution électronique ce qui engendre une croissance minimale de 8% par HF et maximale de 18% par B3LYP de la valeur $\bar{\alpha}$. En effet avec l'ajout du nitro on passe d'un système à 122 électrons à un système à 144 électrons, soit 22 électrons supplémentaires. Le matériau comportant du nitro s'oppose plus efficacement à l'échelle microscopique à une modification de ses propriétés sous l'action d'un champ électromagnétique. Les deux matériaux M01 et M02 présentent une polarisabilité moyenne forte.

En procédant à une analyse directionnelle du comportement optique en termes de polarisabilité il ressort que nos deux matériaux sont anisotropes, la polarisabilité dépend de la direction, ce qui peut s'expliquer par son caractère local. Nous avons calculé l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$ et avons obtenu $35,710 \times 10^{-24}$ esu au niveau HF et $47,140 \times 10^{-24}$ esu au niveau B3PW91, les modifications électroniques suite au rajout du nitro génèrent une augmentation de disparité de la réponse microscopique ce qui conduit à une anisotropie de $39,385 \times 10^{-24}$ esu par HF et $61,567 \times 10^{-24}$ esu par la B3LYP.

Tenant compte de l'équation (1.13) qui établit une relation directe entre la polarisabilité et la susceptibilité de premier ordre, nous avons déterminé la susceptibilité $\chi^{(1)}$. La mesure de la capacité de nos matériaux à déformer leur nuage électronique est une donnée importante pour des applications en optique. La détermination de **la susceptibilité électrique de premier ordre** $\chi^{(1)}$ nous limite à la compréhension du comportement en régime linéaire. Nous avons reporté pour nos deux matériaux les éléments du tenseur de premier ordre et la valeur moyenne de la susceptibilité électrique d'ordre 1 dans le [tableau 11](#). Nous obtenons une susceptibilité moyenne χ_e de 3,635 pour M01 et de 3,123 pour M02 respectivement à travers la B3LYP, soit une diminution de la valeur de χ_e de 14% par ajout de

nitro, cette légère baisse est elle aussi enregistrée au niveau HF, ou le passage de 3,002 dans M01 à 2,868 dans M02, révèle une diminution de 4%.

On est tenté de dire que l'insertion de nitro favorise une déformation moins accrue du nuage électronique de la molécule de 2-styrylquinoléine en régime linéaire. Cette décroissance contraste néanmoins avec la croissance signalée par les fonctionnelles B3PW91 et WB97XD au travers desquelles nous obtenons 3,040 et 3,212 pour M01, des valeurs qui vont subir de légères hausses dans M02 ponctuées par l'obtention de 3,294 par WB97XD et de 3,191 par B3PW91, soit une croissance de 5% à travers la B3PW91 et de 2% par la WB97XD. Toutefois, peu importe la fonctionnelle, il est important de signaler que les deux composés présentent une activité optique d'ordre 1 assez significative avec une valeur moyenne de χ_e de 3 dans M01 et M02.

Coté **anisotropie**, les deux molécules étant planes, leur réponse optique doit théoriquement se limiter dans le plan 2D. L'analyse du tenseur montre que les deux matériaux ont des réponses anisotropiques et que l'essentiel de la réponse optique est réalisé suivant les trois directions principales x,y et z. L'absence de ramification dans la chaîne carbonée principale se traduit par une quasi-nullité de la réponse optique dans les plans (x,z) et (y, z) et cela peu importe la méthode. On enregistre en effet $\chi^{(1)}_{xz} = \chi^{(1)}_{yz} = 0$ pour M01 et M02. Il existe dans la molécule intrinsèque une direction privilégiée de meilleure réponse optique suivant l'axe (xx), elle est suivie de la direction (yy) et la direction (zz) ne participe que très faiblement. L'ajout du nitro ne modifie pas le comportement anisotropique dans la réponse optique d'ordre 1, la molécule conserve ses axes de meilleures réponses même en sa présence.

En somme, ces deux matériaux exhibent des nonlinearités optiques et feraient bien de bons clients pour des propriétés optiques de premier ordre.

A.8.2. Optique non linéaire en mode statique

Nous nous plaçons en mode statique pour évaluer la réponse optique des matériaux M01 et M02. À cet égard nous avons déterminé le tenseur d'hyperpolarisabilité de premier ordre et sa valeur totale (β_T) ainsi que le tenseur d'hyperpolarisabilité de second ordre et sa valeur moyenne ($\bar{\gamma}$) pour nos deux molécules. Les valeurs sont regroupées dans le [tableau 12](#).

Concernant l'hyperpolarisabilité calculée en mode statique, nous remarquons à travers son tenseur la présence d'une forte anisotropie d'hyperpolarisabilité marquée par une prépondérance de sollicitation de l'axe des (XXX) suivi de l'axe des (ZZZ), l'axe (YYY) n'étant quasiment pas impliqué.

On en déduit une délocalisation forte des charges dans les directions (XXX) au détriment des autres directions.

L'ajout de nitro maintient la forte anisotropie mais inverse les axes de sollicitations prépondérants, en effet, on passe de l'axe de meilleure réponse (XXX) dans M01 pour l'axe (ZZZ) dans M02. De plus la contribution sur l'axe des x s'annihile au profit de celle suivant l'axe (YYY). Globalement au vu de la faible contribution de certains axes lors de l'apparition de l'hyperpolarisabilité, nos deux composés peuvent être considérés comme des cas de molécules à réponse optique plane (2D). Le nitro induit un changement de l'axe de délocalisation prioritaire des charges.

L'hyperpolarisabilité statique totale β_T des molécules intrinsèques M01 et dopées M02 calculée au moyen des formules disponibles dans la littérature et proposées au chapitre 1, donne : $\beta_{T,WB97XD,M01} = 9,293 \times 10^{-30}$ esu et $\beta_{T,B3LYP,M01} = 12,890 \times 10^{-30}$ esu dans M01 tandis qu'on obtient $\beta_{T,WB97XD,M02} = 21,847 \times 10^{-30}$ esu et $\beta_{T,B3LYP,M02} = 61,326 \times 10^{-30}$ esu dans M02. Il y'a une forte croissance de la capacité de déformation du nuage électronique, en régime non linéaire lorsque l'on rajoute l'accepteur d'électrons à notre structure A-CH=CH-D initiale pour obtenir la structure A-CH=CH-D-A. Cela est aisément perceptible à travers les forts taux de croissances obtenus de 135% et 375% de la valeur de β_T lorsque l'on passe de M01 à M02. Ces modifications dans les propriétés ONL confirment une relation étroite entre les propriétés de structures moléculaires et les phénomènes d'ONL qui se produisent pour les composés à base de 2-styrylquinoléine.

L'urée est un matériau de référence en optique linéaire avec une hyperpolarisabilité expérimentale $\beta_{EXP,urée} = 2,3 \times 10^{-30}$ esu [183]. On s'aperçoit que la 2-styrylquinoléine dispose d'une hyperpolarisabilité 4 fois supérieure à celle de l'urée tandis que la 2-styrylquinoléine avec nitro présente une hyperpolarisabilité 9 fois plus grande que l'urée en se référant à la WB97XD.

La méthode de Hatree-Fock permet elle aussi une bonne investigation des propriétés d'optique non linéaire des matériaux organiques. Au niveau de théorie HF l'hyperpolarisabilité de M01 est le double de celle de l'urée tandis que celle de M02 est 5 fois supérieure. On conclut alors qu'au niveau de théorie ab-initio et DFT les molécules de 2-styrylquinoléine sont de meilleurs matériaux pour l'optique non linéaire que l'urée lorsqu'elles sont prises en mode statique.

Pour compléter l'investigation à des ordres supérieurs, la détermination de l'hyperpolarisabilité de second ordre $\bar{\gamma}$ a été réalisée, nous constatons que nos matériaux conservent la capacité de déformation de leur nuage électronique même au 2ème ordre et sont donc optiquement très actifs même dans les ordres supérieurs, ce qui est une caractéristique importante pour des applications effectives

comme matériau ONL et cela est en toute cohérence avec les caractéristiques des groupes d'espaces qui annonçaient des systèmes de faibles symétries donc potentiellement très actifs en ONL.

Tableau 12: Composantes sélectionnées du tenseur d'hyperpolarisabilité statique de premier ordre β et de l'hyperpolarisabilité de second ordre statique moyenne ($\bar{\gamma}$) pour les molécules M01 et M02.

Les valeurs sont données en 10^{-30} esu pour β_T et en 10^{-36} esu pour $\bar{\gamma}$

Molécules	2-styrylquinoléine (M01)				2-(3-nitrostyryl) quinoléine (M02)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
β_{xxx}	-4,87	-8,983	-12,902	-12,823	-0,044	0,101	0,071	0,074
β_{yyy}	-0,01	-0,006	-0,002	-0,002	0,422	0,36	1,207	1,225
β_{zzz}	0,13	0,167	0,194	0,206	-10,502	-18,772	-53,159	-50,454
β_x	-4,416	-9,02	-12,755	-12,652	1,317	3,643	7,088	6,902
β_y	0,23	1,03	0,346	0,297	4,548	6,761	18,359	17,702
β_z	1,307	1,986	1,827	1,803	-11,299	-20,453	-58,083	-55,274
$\beta_T \times 10^{-30}$	4,612	9,293	12,89	12,783	12,251	21,847	61,326	58,448
γ_{xxxx}	208,522	363,922	660,832	649,871	0,684	1,471	0,995	1,019
γ_{yyyy}	0,3	0,353	0,245	0,252	7,126	11,24	19,536	19,452
γ_{zzzz}	4,653	6,51	7,267	7,113	228,247	468,883	1176,49	1124,25
γ_{xxyy}	1,398	5,229	1,686	1,55	0,75	3,121	3,066	3,105
γ_{yyzz}	0,998	7,96	4,644	4,179	3,163	18,195	20,27	20,261
γ_{xxzz}	0,436	0,528	0,454	0,442	36,013	59,654	132,884	130,121
$\bar{\gamma} \times 10^{-36}$ esu	43,828	79,644	136,382	133,916	63,182	128,707	301,892	290,339

On enregistre par la méthode de HF une valeur $\bar{\gamma} = 43,828 \times 10^{-36}$ esu pour M01 et $\bar{\gamma} = 79,644 \times 10^{-36}$ esu au niveau WB97XD. M02 quant à lui présente une valeur $\bar{\gamma} = 63,182 \times 10^{-36}$ esu par la HF et $\bar{\gamma} = 128,707 \times 10^{-36}$ esu. Par ajout de nitro, la valeur de $\bar{\gamma}$ double au niveau WB97XD.

Lorsque nous comparons ces valeurs une nouvelle fois à celle de l'urée de valeur expérimentale $\bar{\gamma} = 48 \times 10^{-36}$ esu ; il s'en suit avec le calcul HF que l'urée est un matériau 0,89 fois meilleure que la 2-styrylquinoléine conformément à la référence choisie. Par contre M02 présente une hyperpolarisabilité de second ordre statique 1,31 fois plus grande que celle de l'urée.

Par calcul DFT/WB97XD par contre, M01 et M02 présentent des hyperpolarisabilités statiques de second ordre 1,66 fois et 2,68 fois supérieure respectivement à celle de l'urée.

A.8.3. Hyperpolarisabilité dynamique de premier ordre

Les composés de 2-styrylquinoléine sont des chromophores capables de modifier leurs propriétés moléculaires et leur isomérisation (trans ou cis) sous l'influence de la lumière incidente [121, 177]. Or il est connu à ce jour que des modifications dans la structure entraînent des modifications au niveau électronique et de facto des modifications dans le comportement optique. Le passage de la forme trans stable à la forme cis suite à l'irradiation par un laser de 1064 nm de longueur d'onde est un phénomène continu qui produit des réorganisations intramoléculaires importantes (changement d'isomérisation) susceptibles de modifier aussi les propriétés optiques de second ordre.

Dans le Tableau 13, nous rapportons les résultats de l'hyperpolarisabilité de premier ordre $\beta(-2\omega, \omega, \omega)$ sous une lumière incidente de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm. Les tenseurs obtenus montrent que les deux grandeurs sont anisotropiques au sein des molécules de 2-styrylquinoléine et de nitrostyrylquinoléine. Dans la 2-styrylquinoléine intrinsèque l'hyperpolarisabilité de second ordre dynamique a un comportement quasi-plan confiné entre les axes principaux (XXX) et (ZZZ) tout comme en mode statique, la forte délocalisation électronique est maintenue suivant l'axe (XXX) et il ne se passe pratiquement rien suivant (YYY). Ce comportement n'est pas conservé en présence de nitro, ou chacun des axes principaux participe de façon significative aux délocalisations électroniques. Toutefois cela s'accompagne d'une inversion de l'axe de meilleure réponse de l'axe (XXX) pour l'axe (ZZZ) tout comme en mode statique. On note une sollicitation plus grande du matériau suivant l'axe des (YYY) contrairement au cas statique, on assiste alors à des changements de direction de délocalisation suite au nouvel état d'équilibre par ajout de nitro.

Le matériau M01 étant de type push-pull nous décidons de comparer son hyperpolarisabilité de premier ordre dynamique à celle d'un matériau organique qui constitue une référence en optique non linéaire à savoir le para-nitroaniline (p-NA) dont la valeur expérimentale est $\beta = 9,261 \times 10^{-30}$ esu [178]. Aux niveaux DFT/WB97XD et DFT/B3LYP l'hyperpolarisabilité dynamique totale de M01 obtenue est respectivement de $15,967 \times 10^{-30}$ esu et de $27,949 \times 10^{-30}$ esu, soit des valeurs 1,72 et 3 fois meilleures que celle du para-nitro aniline. Toutefois la valeur HF de M01 est inférieure à celle de la molécule organique de référence. Après ajout de nitro, β_T dynamique croît très fortement avec des taux de croissance de 204% ce qui conduit à l'obtention de $\beta_{T,RHF} = 19,746 \times 10^{-30}$ esu dans M02, une valeur 2 fois plus grande que celle du para-nitro aniline.

Dans la nitrostyrylquinoléine, à l'issue du calcul DFT on a obtenu $\beta_{T,WB97XD,M02} = 42,609 \times 10^{-30}$ esu et $\beta_{T,B3LYP,M02} = 189,118 \times 10^{-30}$ esu des valeurs 4,6 et 20 fois plus élevées que celle du paranitro-aniline respectivement. Ces valeurs sont par ailleurs 2 et 3 fois plus grandes que celles obtenues en

mode statique, de ce fait, pour des applications en ONL nécessitant de fortes valeurs de β_T nous pouvons recommander une utilisation du matériau en mode dynamique.

Tableau 13: Valeurs des composantes sélectionnées de l'hyperpolarisabilité dynamique de premier ordre $\beta(-2\omega, \omega, \omega)$ à la fréquence $\omega = 0,042827$ a.u. = 1064 nm pour les molécules M01 et M02. Les valeurs sont données en 10^{-30} esu.

Molécules	2-styrylquinoléine (M01)				2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
β_{xxx}	-6,916	-15,609	-28,165	-27,713	-0,056	0,201	0,295	0,29
β_{yyy}	-0,011	-0,005	-0,004	-0,004	0,756	0,905	5,098	4,863
β_{zzz}	0,144	0,198	0,211	0,229	-16,673	-36,189	-160,886	-147,526
β_x	-6,317	-15,662	-27,858	-27,368	2,164	7,365	23,598	22,148
β_y	0,321	1,767	0,755	0,642	7,483	13,623	61,105	56,782
β_z	1,437	2,556	2,129	2,069	-18,145	-39,696	-177,411	-163,041
β_T	6,487	15,967	27,949	27,454	19,746	42,609	189,118	174,061

A.8.4. Hyperpolarisabilité dynamique de second ordre

Quelques éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité de second ordre en mode dynamique $\gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ accompagnés de la valeur moyenne $\bar{\gamma}(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ ont été rapportés dans le **Tableau 14** ci-dessous.

Tableau 14: Valeurs des composantes sélectionnées de l'hyperpolarisabilité dynamique de second ordre $\gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ à la fréquence $\omega = 0,042827$ a.u. = 1064 nm pour les molécules M01 et M02. Les valeurs sont données en 10^{-36} esu.

Molécules	2-styrylquinoléine (M01)				2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
γ_{xxxx}	311,29	638,449	1500,66	1458,89	0,767	2,349	2,119	2,157
γ_{yyyy}	0,323	0,431	0,272	0,302	10,728	19,905	65,091	62,507
γ_{zzzz}	5,227	7,884	8,581	8,447	351,591	901,306	4180,57	3802,28
γ_{xxyy}	1,803	8,725	2,623	10,709	1,022	5,746	9,914	9,719
γ_{yyzz}	1,73	12,907	11,509	2,331	4,663	34,284	70,494	67,207
γ_{xxzz}	0,489	0,657	0,547	0,545	54,974	112,859	468,831	437,494
$\bar{\gamma}$	64,977	138,269	307,774	298,961	96,881	245,867	1069,252	979,157

Au second ordre, le comportement quasi-plan tend à disparaître dans M01 et disparaît définitivement par ailleurs dans M02. Le nuage électronique est désormais sollicité suivant tous les

axes principaux lors de la réponse à un champ électrique. Même à cet ordre il y'a inversion de l'axe de meilleure réponse suite à l'ajout de nitro, en effet dans M02, l'axe (XXX) gouverne pratiquement la réponse du matériau tant les valeurs suivant cette direction sont ultra-majoritaires devant celles des deux autres axes. Dans M02, l'axe (ZZZ) est l'axe de meilleure réponse au détriment de l'axe (XXX) qui devient l'axe minoritaire en termes de contribution, ce qui traduit une baisse de la délocalisation suivant cet axe.

Dans ce travail, nous obtenons, une hyperpolarisabilité dynamique moyenne $\bar{\gamma} = 138,269 \times 10^{-36} esu$ pour le matériau M01 et $\bar{\gamma} = 245,867 \times 10^{-36} esu$ pour le matériau M02 ceci au niveau de théorie DFT/WB97XD, soit une croissance de la valeur de $\bar{\gamma}$ de 78% suite à la présence du nitro. Par le calcul HF nous partons de $\bar{\gamma} = 64,977 \times 10^{-36} esu$ dans M01 à $\bar{\gamma} = 96,881 \times 10^{-36} esu$ dans M02, soit un taux d'amélioration de 49%.

Pour comprendre ces fortes croissances, nous pensons que du fait de l'irradiation continue, le passage de l'isométrie trans à cis s'accompagne d'un déplacement des atomes et des groupes d'atomes pour permettre à la molécule de prendre sa nouvelle conformation. Ce processus s'accompagne d'une forte croissance du déplacement électronique, ce qui accroît l'amplitude du transfert de charge intramoléculaire et qui conduit au final à une amélioration significative de l'hyperpolarisabilité dynamique de second ordre tel qu'observée.

Par comparaison à la valeur expérimentale $\gamma = 32 \times 10^{-36} esu$ du bleu de méthylène (matériau de référence en pour la génération de la 3^e harmonique) reportée par Leupacher et al. [184], nous percevons que cette valeur est 4 fois plus petite que celle du matériau M01 et 8 fois inférieure à celle du matériau M02(DFT/WB97XD). Nos deux matériaux présentent de ce fait de très bonnes propriétés optiques au second ordre.

Pour terminer, nous comparons les valeurs obtenues à celle de la molécule d'Alq3 à l'issu de calculs théoriques par l'entremise de la DFT /B3LYP/6-31G(d) par Anna Popczyk et al. [175] qui ont obtenu pour Alq3, $\gamma = 359 \times 10^{-36} esu$. À partir de ce résultat, nous constatons que l'hyperpolarisabilité $\bar{\gamma} = 307,774 \times 10^{-36} esu$ de la 2-styrylquinoléine intrinsèque par la DFT/B3LYP est de 16% inférieure à celle d'Alq3 qui est un excellent matériau organométallique. La 2-styrylquinoléine dopée au nitro présente quant à elle une hyperpolarisabilité $\bar{\gamma} = 1069,252 \times 10^{-36} esu$ qui est 3 fois supérieure à celle d'Alq3. Les composés de 2-styrylquinoléine étudiés ici, présentent une hyperpolarisabilité de second ordre en mode dynamique proche ou supérieure à celle d'Alq3, ils peuvent donc être de potentiels substitués à Alq3 dans des dispositifs d'optique non linéaire.

On est tenté de généraliser que pour cette famille de chromophores siège de photoisomérisation, plus la chaîne carbonée principale est dense électroniquement plus forte sera l'hyperpolarisabilité de second ordre en mode dynamique. En ce qui concerne l'hyperpolarisabilité de premier ordre, le retrait du nitro entraîne une croissance plus forte de la valeur de β_T comparativement au cas où le nitro est présent.

A.8.5. Susceptibilité de second ordre

Certains matériaux organiques présentent une non linéarité élevée du fait de l'existence de la structure conjuguée en leur sein qui facilite le transfert d'électrons entre les groupes donneurs et accepteurs et la délocalisation efficace des électrons en présence du champ extérieur : c'est le cas des chromophores et spécifiquement des composés azoïques [117]. Nos deux molécules de 2-styrylquinoléine sont elles aussi de la famille des chromophores, de plus elles présentent la structure conjuguée qui prédispose à de bonnes propriétés d'optique non linéaire et nous avons vu dans l'analyse de la structure moléculaire et des propriétés électroniques qu'il se produisait dans ces molécules un déplacement des doublets conduisant à un transfert de charge électronique important. Fort de cela nous avons déterminé le tenseur d'ordre $\chi^{(2)}$ et sa valeur totale $\chi_{tot}^{(2)}$ aux moyens des équations disponibles dans la littérature, pour nos deux molécules et les résultats sont consignés dans le [Tableau 15](#).

Nous avons étudié la possibilité de génération de la seconde harmonique en excitant nos composés avec une lumière incidente de fréquence de 1064 nm qui est celle produite dans les études expérimentales par les lasers couramment utilisés pour la SHG. L'analyse du tenseur d'ordre 2 de la susceptibilité montre l'existence d'une anisotropie optique même à l'ordre 2. En effet, le composé intrinsèque montre une réponse optique non linéaire gouvernée majoritairement par les directions (xxx) et (yyy), directions réelles de fortes délocalisations électroniques contribuant à la réponse d'ordre 2 du matériau ; la réponse suivant (zzz) étant pratiquement nulle. Ce comportement sera complètement modifié par l'ajout de nitro qui crée dans le matériau M02, un comportement optique gouverné principalement par les directions (zzz) et (yyy), la réponse du matériau tend à s'annuler suivant (xxx) cette fois. On peut donc en déduire que l'ajout de nitro annihile la réponse en (xxx) tout en créant en simultané une croissance de la réponse en (yyy) et inverse l'axe de meilleure réponse de l'axe (xxx) pour l'axe (zzz). Pour apprécier l'influence à l'échelle macroscopique de ces différentes modifications locales nous avons déterminé la susceptibilité optique totale d'ordre 2.

Nous obtenons dans le cadre de ce travail comme valeurs maximales de $\chi_{tot}^{(2)}$: 46,806 pmV⁻¹ au niveau de théorie B3LYP et 47,962 pmV⁻¹ au niveau B3PW91 quand la valeur minimale de 10,798 pmV⁻¹ est obtenue par le calcul ab-initio. La valeur HF est la moitié de celle de la WB97XD. Ces

valeurs traduisent une bonne activité optique de 2^e ordre, mais conformément aux travaux de D. M. Burland et al. [185] en 1994, ces valeurs sont insuffisantes pour la réalisation de réels dispositifs efficaces de doublages de fréquences.

On remarque une forte croissance de ces valeurs lorsque le nitro est rajouté, cela conduisant à l'obtention des valeurs maximales de 237,948 pmV⁻¹ (B3LYP) et 233,988 pmV⁻¹ (B3PW91) et minimales de 27,765 pmV⁻¹ par calcul ab-initio. Une nouvelle fois, il ressort que la valeur HF est proche de la moitié de la valeur WB97XD. Une forte croissance traduite par un taux de 157% au niveau ab-initio, contre une croissance quasi exponentielle au niveau DFT avec 387% de taux d'augmentation au niveau B3PW91 et 408% au niveau de théorie B3LYP. Ces fortes augmentations pourraient simplement trouver une explication dans l'augmentation du transfert intramoléculaire des électrons crée par l'ajout de nitro. Il apparait que le matériau M02 dispose d'une valeur de $\chi^{(2)}$ supérieure aux 60 pmV⁻¹ requis pour une réalisation de dispositifs performants de doublages de fréquences conformément aux travaux de Celest Samyn et al. [35] et D. M. Burland et al. [185].

Tableau 15: *Quelques composantes de la susceptibilité optique de second ordre $\chi^{(2)}$ ($-2\omega, \omega, \omega$) à la fréquence $\omega = 0,042827$ a.u. = 1064 nm pour les molécules M01 et M02. Les valeurs sont données en pmV⁻¹*

Molécules	2-styrylquinoléine (M01)				2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
$\chi^{(2)}_{xxx}$	-11,513	-25,829	-47,167	-48,415	-0,078	0,303	0,371	0,389
$\chi^{(2)}_{yyy}$	-0,019	-0,008	-0,006	-0,006	1,063	1,362	6,415	6,537
$\chi^{(2)}_{zzz}$	0,239	0,327	0,353	0,400	-23,444	-54,504	-202,427	-198,317
$\chi^{(2)}_x$	-10,516	-25,917	-46,653	-47,812	3,043	11,092	29,69	29,773
$\chi^{(2)}_y$	0,534	2,924	1,265	1,121	10,521	20,517	76,883	76,332
$\chi^{(2)}_z$	2,392	4,229	3,565	3,615	-25,513	-59,785	-223,219	-219,174
$\chi^{(2)}_{tot}$	10,798	26,422	46,806	47,962	27,765	64,173	237,948	233,988

Nous remarquons que le matériau M01 à une susceptibilité minimale donnée au niveau du calcul ab-initio, 10 fois supérieure à celle du quartz $\chi_{quartz}^{(2)} = 1$ pm/V [117] et 26 fois plus grande au niveau WB97XD, ce qui traduit de très bonnes propriétés non linéaires d'ordre 2. Le matériau M02 quant à lui propose une réponse d'ordre 2 qui est 27 et 64 fois supérieure à celle du quartz respectivement au niveau des méthodes Hatree-Fock et WB97XD. Ces matériaux au vu de leurs propriétés sont effectivement de potentiels candidats pour la génération de la seconde harmonique (SHG) et ses différentes utilisations sous réserve de détermination des valeurs expérimentales.

Toutefois, pour des applications en substitution d'Alq3 qui présente à l'ordre 2 une susceptibilité optique expérimentale de $10,45 \mp 0,98 \text{ pm/V}$ [179] dans des couches minces polarisées, par comparaison à nos résultats, nous déduisons aisément que cette valeur est celle obtenue au niveau de calcul ab-initio pour la molécule intrinsèque mais est deux fois plus petite que celle de la molécule dopée. Il ressort par ailleurs qu'en se limitant aux calculs DFT, les deux molécules présentent des réponses optiques d'ordre 2 plus fortes que celles de Alq3 et pourraient potentiellement les remplacer dans des dispositifs optiques nécessitant une forte réponse d'ordre 2.

A.8.6. Susceptibilité optique de troisième ordre (χ^3)

Certains composés tels que Alq3 proposent une génération de la 3^{ème} harmonique (THG) assez efficace sous une longueur d'onde de 1064 nm ; mais la connaissance au-delà de cet ordre reste un peu intrinsèque dans la littérature. Ahmad Saleh et al.[186] ont en avril 2022 proposé une étude expérimentale consacrée à la détermination de la susceptibilité d'ordre 5 pour Alq3 et il en est sorti que des films minces d'Alq3 proposaient une réponse optique de 5^e ordre notable.

Nous avons déterminé le tenseur d'ordre 3, sa valeur moyenne et sa valeur totale que nous avons reportés dans le [Tableau 16](#)

Tableau 16: Valeurs de certaines composantes du tenseur, de la valeur moyenne $\chi^{(3)}_{\text{moy}}$ et de la valeur totale $\chi^{(3)}_{\text{tot}}$ de la susceptibilité du troisième ordre dépendant de la fréquence $\chi^{(3)}(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ à $\omega = 1064\text{nm}$ pour les composés 2-styrylquinoléine et nitrostyrylquinoléine. Les valeurs sont données en $10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$.

Molécules	2-styrylquinoléine (M01)				2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
$\chi^{(3)}_{xxxx}$	57,577	117,385	279,2339	283,19	0,12	0,393	0,296	0,322
$\chi^{(3)}_{yyyy}$	0,06	0,079	0,050537	0,059	1,676	3,331	9,1	9,336
$\chi^{(3)}_{zzzz}$	0,967	1,45	1,5966	1,64	54,93	150,827	584,445	567,928
$\chi^{(3)}_{xxyy}$	0,333	1,604	0,48801	2,079	0,16	0,961	1,386	1,452
$\chi^{(3)}_{yyzz}$	0,32	2,373	2,1415	0,452	0,729	5,737	9,855	10,038
$\chi^{(3)}_{xxzz}$	0,09	0,121	0,10187	0,106	8,589	18,886	65,543	65,346
$\chi^{(3)}_{\text{moy}}$	19,535	39,638	93,627	94,963	18,909	51,517	197,947	192,529
$\chi^{(3)}_{\text{tot}}$	16,018	33,882	76,328	77,346	21,475	58,375	212,083	207,501

Le [Tableau 16](#) renseigne l'existence dans la molécule intrinsèque d'une susceptibilité moyenne d'ordre 3 au niveau ab-initio de $19,39 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ et au niveau WB97XD de $39,638 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$. Dans le matériau M02 nous obtenons au niveau ab-initio $18,909 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$, soit une diminution de

3% par ajout de potassium. Au moyen de la WB97XD, nous obtenons $51,517 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$. Ces valeurs traduisent une croissance forte suite à l'ajout du nitro qui est un accepteur fort. Nous en déduisons conformément aux calculs DFT que l'ajout de nitro est un excellent procédé pour améliorer le comportement de 3^e ordre de la 2-styrylquinoléine intrinsèque.

Par comparaison à la valeur de la susceptibilité expérimentale d'ordre 3, $\chi^{(3)}=2 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ du verre de silice (SiO₂) [117, 186], qui est un matériau de référence, on remarque que notre matériau intrinsèque dispose d'une susceptibilité 10 fois plus grande que celle du verre de silice au niveau de la théorie Hatree-Fock et 19 fois meilleure au niveau DFT/WB97XD. La réponse d'ordre 3 du matériau dopé au nitro est 9 fois plus élevée que celle de la silice au niveau de la théorie HF et 25 fois meilleure au niveau de théorie DFT/WB97XD. Au vu de ces différents résultats et constats nous pouvons prédire une utilisation de ces deux matériaux dans la génération des phénomènes optiques d'ordre 3 tel que la génération de la troisième harmonique (THG).

Par une nouvelle comparaison, cette fois à Alq3, dont la susceptibilité expérimentale d'ordre 3 rapportée par Popczyk A, et al. [173] est de $\chi^{(3)}=132 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$. Nous remarquons que nos molécules proposent une susceptibilité inférieure à celle du Alq3 qui est un excellent matériau dédié à la génération de la 3^e harmonique. Cette tendance n'est pas inversée après l'ajout du nitro.

Conclusion

Rendu au terme de cette partie A, il aura été question tout au long de celle-ci de présenter les résultats obtenus pour les deux chromophores à la base de cette thèse à savoirs M01 et M02. Les résultats ont été largement discutés en comparaison avec de nombreux composés de référence en optique non linéaire et dans les dispositifs optoélectroniques. Nous allons à présent étudier les propriétés optiques et électroniques des monomères formés à l'issue de la fonctionnalisation au MMA de ces deux chromophores et mettre en évidence l'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés électro-optiques de nos matériaux chromophoriques à base de 2-styrylquinoléine. Cela constitue l'essentiel de la partie B à suivre.

Partie B : CHROMOPHORES DE 2-STYRYLQUINOLEINE ET DE 2-(3-NITROSTYRYL) QUINOLEINE FONCTIONNALISES AU METHACRYLATE DE METHYLE(MMA)

B.1. Paramètres moléculaires

B.1.1. Longueurs des liaisons

Nous avons reporté pour nos deux monomères M1 et M2, dans les tableaux 5 et 6 de l'annexe les distances interatomiques obtenues à travers nos 4 méthodes de calculs, ceci en accord avec la labélisation utilisée pour nos structures optimisées.

On observe que la longueur des doubles liaisons C=C est fortement tributaire à la fois de la méthode de calcul, de l'environnement atomique direct de l'atome et du groupement chimique auquel il appartient. La longueur théorique des liaisons semble alors prendre en compte l'échange et la corrélation ; dès lors on comprend peut-être pourquoi la méthode HF propose les valeurs les plus basses. La B3LYP proposant les valeurs les plus élevées.

Malheureusement il n'existe pas encore de données expérimentales disponibles pour réaliser une comparaison sur la précision à accorder à ces valeurs. Dans cet état de chose, l'on se réfère à la précision proposée par ces méthodes dans la 2-SQ intrinsèque et la 2-SQ avec nitro pour valider nos méthodes. La présence nouvelle étant celle du Méthacrylate de Méthyle (MMA) qui est une petite molécule comparée à la 2-SQ et dont l'interaction à longue portée sur les paramètres de structure peut être minimisée. En effet en se référant à la longueur de la liaison éthylénique qui sert de transmetteur, il ressort que la longueur de la liaison reste inchangée au niveau de théorie B3LYP et B3PW91, où nous obtenons la valeur 1,345 Å qui correspond à une incertitude de 0,006 vis-à-vis de la valeur expérimentale de 2-SQ. De même à travers la WBXD97 qui intègre les interactions à longues et courtes portées, il ne se produit pas de changements entre les valeurs numériques dans la 2-SQ et celles des monomères pour cette liaison. Nous pouvons donc considérer ses fonctionnelles comme adéquates pour la suite de l'étude de nos monomères.

On note que la longueur des liaisons atomiques au sein de nos molécules dépend non seulement de la liaison étudiée mais aussi de la méthode et de l'environnement de la liaison. Il ne se dégage pas ici une méthode qui soit la plus précise, car suivant la liaison considérée une méthode peut rapidement s'imposer comme la meilleure et être la moins bonne pour une autre localisation de la liaison

B.1.2. Angles de valence

Comme indiqué précédemment avec les distances, il n'existe pas de valeurs expérimentales disponibles pour les angles de valences encore moins d'études théoriques permettant une comparaison de nos résultats.

Nous proposons alors ces valeurs à titre premier en attendant des travaux complémentaires sur ces monomères pour en faire une discussion nette et précise. Toutefois nous notons que les deux méthodes DFT proposent des valeurs légèrement plus élevées contrairement à la méthode ab-initio. On note une assez faible différence entre les résultats des 4 méthodes en matière de détermination des angles de valence. Ceci nous suggère que ces valeurs pourraient être une base de données initiale pertinente pour ce composé. Nous proposons dans les [tables 7 et 8](#) en annexe les résultats obtenus à l'issue des calculs.

La distribution différente des doubles liaisons C=C affecte aussi les angles et leurs valeurs. L'angle (C, N, O) mesure au vu des résultats 117,578 degrés en moyenne, une valeur qui n'est pas fortement éloignée de la valeur minimale de 117,557 degrés (HF) et maximale 117,597 degrés (B3LYP) ceci juste pour mettre en exergue que même dans le monomère M2, la distribution électronique particulière à chaque méthode influence de facto les valeurs des liaisons et des angles. Toutefois la B3LYP est reconnue comme donnant des résultats assez précis ; ceux-ci sont donc à considérer pour une description efficiente.

Toutefois, en se basant sur la valeur expérimentale de l'angle de la liaison éthylénique qui vaut expérimentalement 127° dans la 2-(3-nitrostyryl)quinoléine, nous obtenons exactement la même valeur au niveau DFT/B3LYP et DFT/B3PW91, et les valeurs 126,576° et 126,346° qui sont assez proches de la valeur expérimentale dans le monomère M1. Les méthodes sont donc suffisamment précises pour la détermination des paramètres structuraux de M1.

Dans le monomère M2, les valeurs de 126,498° et 126,405° obtenues au niveau B3LYP et B3PW91 sont assez proches de la valeur expérimentale mais sont plus petites que celles obtenues dans M1, les valeurs issues de la HF et de la WB97XD sont plus basses (125,894° pour HF et 125,886°) que la valeur expérimentale considérée. Les méthodes perdent légèrement de la précision dans le monomère avec nitro, mais restent assez efficaces pour poursuivre notre étude.

B.1.3. Influence du méthacrylate de méthyle

Nous nous attardons sur deux types de liaisons assez importantes dans chaque groupement à savoir la liaison Carbone-Azote(C-N) dans la quinoléine et la double liaison carbone-carbone(C=C) dans le phényle pour soutenir notre observation.

Dans le monomère M1 ou *2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate* le nombre de doubles liaisons C=C dans le phényle est identique au nombre obtenu dans M01 de ce fait la fonctionnalisation au MMA ne modifie pas le nombre de doubles liaisons C=C dans la molécule entière.

La fonctionnalisation au MMA de M02 a des effets variables suivant la méthode, en effet le passage de M02 au monomère M2 ou *2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate*, s'accompagne d'une disparition de la double liaison entre C22 et C24 au sein du phényle par le calcul DFT/B3LYP, nous pensons que cela est dû à la délocalisation. Par contre à travers la méthode B3PW91 l'ajout de MMA est sans incidence sur le nombre de double liaison C=C dans le phényle, le constat est valable même au niveau HF. A travers la WB97XD, l'ajout de MMA est à la fois sans incidence sur le nombre de doubles liaison C=C qui reste de 3 et mais aussi sur la double liaison C=N.

B.2. Analyse vibrationnelle

Afin de vérifier la stabilité des monomères étudiés, une analyse vibratoire est réalisée par la méthode DFT/B3LYP. Les spectres vibrationnels IR et RAMAN des monomères M1 et M2 sont représentés sur les [Figures 31. et 32.](#) ci-dessous, de M1 et M2. A titre de rappel, la B3LYP est une méthode efficace, précise et moins coûteuse en temps de calcul pour la détermination des fréquences de vibration des molécules [187, 188]. Aucune fréquence imaginaire n'a été observée dans les spectres vibrationnels IR et Raman. Selon D. Fouejio et al. [189], cela montre que les points de stabilité sur les surfaces d'énergie potentielle sont des minima locaux et donc que les monomères étudiés sont stables.

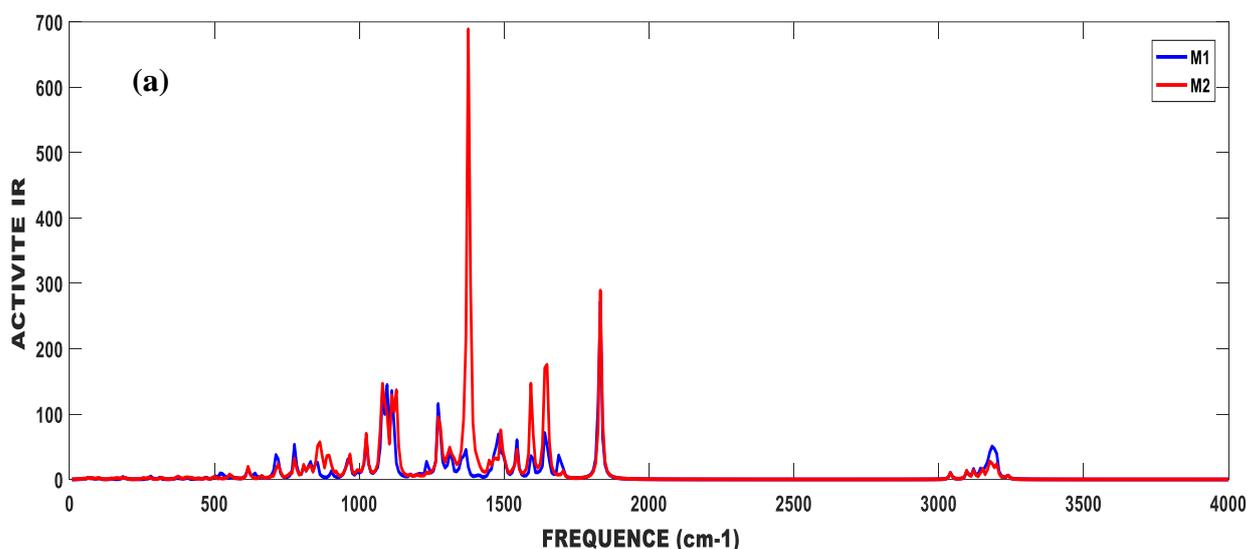


Figure 31. Spectres vibrationnels IR des monomères de base 2-(2-Phényléthényl)quinoléin-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2) en utilisant la DFT/B3LYP et la base 6311G (d,p).

Nous nous intéressons aux déformations d'étirement (ν), de torsion (τ), de déformations dans le plan (δ) et hors du plan (γ) de quelques liaisons sélectionnées dans nos monomères, en nous limitant aux résultats B3LYP. Notre analyse est faite par comparaison en grande partie à l'étude de spectroscopie vibrationnelle de la molécule d'acide 2-[(E)-2-phénylthényl] quinoléine-5-carboxylique

par Rajeev T.Ulahannan et al. [166], qui est une molécule qui diffère du monomère M1 par l'absence de la fonctionnalisation au méthacrylate. C'est la meilleure molécule de la littérature ayant des similitudes satisfaisantes et ayant une étude vibratoire théorique et expérimentale, mais aussi nous prenons en compte les valeurs expérimentales des spectres IR de M1 et M2 données par Guichaoua et al. [117].

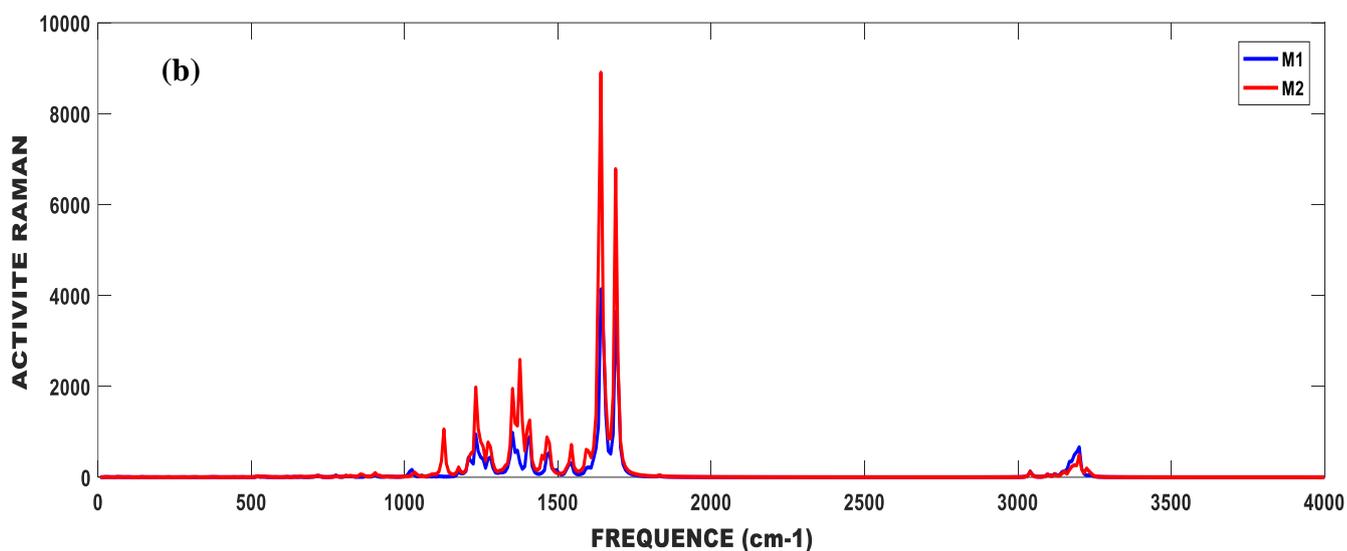


Figure 32. Spectres vibrationnels RAMAN des monomères 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2) en utilisant la DFT/B3LYP et la base 6311G (d,p).

Dans ce travail, nous attribuons l'étiquette **II** pour le benzène monosubstitué (**phII**) qui joue le rôle de donneur et **I** pour le benzène dans le cycle de la quinoléine (**phI**) et ring pour le cycle avec l'azote dans la quinoléine (Figure 33). Tous ces résultats sont basés sur la prise en compte simultanée des données des spectres IR et Raman. Les résultats de l'identification de certaines liaisons principales pour M1 et M2 sont rapportés dans les tableaux 17 et 18 respectivement.

A partir des spectres infrarouges et Raman, une sélection de certains modes vibrationnels de nos molécules a été étudiée.

Liaison C=O

Dans les spectres des acides carboxyliques, la vibration d'étirement C=O donne lieu à une forte bande dans la région de 1600-1700 cm^{-1} et les bandes de déformation dans le plan sont attendues à 725 ± 95 [166]. Pour les spectres IR et Raman, les vibrations d'étirement C19=O20 sont observées à 1640 cm^{-1} pour M1 et M2. La déformation dans le plan de C=O est obtenue à 720 cm^{-1} pour le monomère M2 mais à 560 cm^{-1} pour M1. De plus, une déformation hors plan apparaît à 616 cm^{-1} pour M2.

Tableau 17: Fréquences vibratoires IR et Raman et affectations des modes à des liaisons dans le monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1).

$\nu(\text{cm}^{-1})$	IRact	RAact	IR Exp ^{a,b}	RA Exp ^a	Attribution
3144	16,928	116,752	-	3145	$\nu\text{C-H}$
3040	10,431	130,841	3046	3054	$\nu\text{C-H}_{\text{II}}$
1640	71,142	4138,345	1600	1600	$\nu\text{C=C}, \nu\text{C=O}$
1544	60,258	312,118	1513	1514	νPh_I
1368	45,484	587,324	1364	1376	$\delta\text{CH}_{\text{II}}$
1312	105,276	105,276	1300	-	$\nu\text{C-O}, \nu\text{C-C}$
1272	404,669	404,669	1252	1261	$\nu\text{C-N}, \delta\text{C-H}_I$
832	26,971	23,959	838	836	$\gamma\text{C-C}, \gamma\text{C-H}_I$
776	53,233	41,368	773	791	TRing, γCH_I
664	5,151	8,741	656	662	$\tau\text{Ph}_I, \tau\text{Ring}$
640	9,336	12,364	620	618	$\delta\text{Ph}_{\text{II}}$

(a) R.T. Ulahannan et al. [166], (b) Guichaoua et al. [117].

Tableau 18 : Fréquences vibratoires IR et Raman et affectations des modes à des liaisons de M2.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	IRact	RAact	IR Exp ^{a,b}	RA Exp ^a	Attribution
3152	16,194	130,876	-	3145	$\nu\text{C-H}$
3040	10,138	124,873	3046	3054	$\nu\text{C-H}_{\text{II}}$
1640	170,478	8904,71	1600	1600	$\nu\text{C=C}, \nu\text{C=O}$
1544	45,607	715,531	1559	-	$\nu\text{Ph}_{\text{II}}, \delta\text{C-H}_{\text{II}}$
1448	29,257	479,507	1427	1420	νPh_{II}
1376	688,778	2585,355	1364	1376	$\delta\text{C-H}_{\text{II}}$
1272	95,347	770,299	1252	1261	$\nu\text{C-N}, \delta\text{C-H}_I$
808	22,681	35,380	814	-	$\gamma\text{Ph}_I, \delta\text{Ph}_I$
776	32,491	22,323	773	791	$\tau\text{Ring}, \gamma\text{C-H}_I$

(b) R.T. Ulahannan et al. [166], (b) Guichaoua et al. [117].

Vibrations C-H aromatiques

Pour tous les composés aromatiques, les C-H présentent généralement plusieurs bandes faibles dans la région 3100-3000 cm^{-1} , dues aux vibrations d'étirement de la liaison [166]. 3120 et 3040 cm^{-1} sont des fréquences de ν dans M1 et M2.

Les vibrations de flexion C-H dans le plan sont généralement observées dans les plages de 1000 à 1300 cm^{-1} [190]. Plus précisément, pour les benzènes monosubstitués, les vibrations $\delta\text{C-H}$ sont attendues dans la gamme de 1230-1280 cm^{-1} et 1170-1000 cm^{-1} [166]. Dans notre étude, nous attribuons les bandes de déformations à 1368, 1272, 1208, et 1176 cm^{-1} dans M1 ; 1544, 1448, 1376, 1272, 1176 et 1128 cm^{-1} dans M2 ; aux déformations dans le plan des C-H aromatiques.

Les déformations hors plan de $\gamma\text{C-H}$ sont attendues en dessous de 1000 cm^{-1} [191], d'autres travaux de la littérature révèlent des vibrations de flexion hors plan habituellement à 750-1000 cm^{-1} respectivement [190]. Dans notre étude, nous avons proposé que les bandes enregistrées à 776 cm^{-1}

dans M1 et M2, sont celles des déformations hors plan des C-H aromatiques. Dans ce cas, l'assignation converge mieux vers la valeur de Rajeev et al. [166] de 745 cm^{-1} .

Liaison C-H

La bande de C-H dans une liaison alcène disubstituée est attendue dans la région de fréquence $3095\text{-}3075\text{ cm}^{-1}$ alors que l'étirement de C-H dans $-\text{CH}_3$ est attendu autour de 3200 cm^{-1} en théorie [167]. Dans ce travail, nous proposons que la bande apparue à 3096 cm^{-1} dans M1 et M2, correspond à l'étirement (ν) de la liaison C-H ou de $=\text{CH}_2$ présente dans le méthacrylate. De même que nous suggérons que les bandes obtenues à 3152 cm^{-1} en M2 correspondent à l'étirement de C-H dans le groupe $-\text{CH}_3$. Nous proposons que la bande qui apparaît à 1232 cm^{-1} dans M1, à 872 cm^{-1} représente la déformation dans le plan de C-H.

Vibrations C=C

Théoriquement, les vibrations d'étirement carbone-carbone du cycle se produisent dans la région $1625\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ [169]. Dans les spectres Raman, la bande près de 1600 cm^{-1} due aux vibrations C=C est nette et forte. Il est également bien connu que les quinoléines ont trois bandes près de 1600 cm^{-1} [168]. La bande enregistrée à 1640 cm^{-1} pour M1 et M2, est pratiquement identique à la valeur DFT de 1641 cm^{-1} et proche de la valeur expérimentale de 1600 cm^{-1} par IR/Raman pour le mode d'étirement C=C à l'extérieur du cycle, conformément aux travaux de Rajeev et al. ou aux valeurs expérimentales de 1601 par IR et 1616 par Raman du cycle C=C dans la quinoléine une fois substituée par Kumru et al. [169].

Vibrations C-C

Le composé **2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)** révèle un étirement de la liaison C-C à la fréquence de 1312 cm^{-1} et 1232 cm^{-1} . Une déformation hors plan de la liaison C-C est observée à 832 cm^{-1} pour le composé intrinsèque M1.

Vibrations C-N et C=N

La vibration d'étirement du cycle C-N se produit théoriquement dans la région de $1310\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ [169]. Ainsi, les bandes observées dans les spectres IR et Raman à 1272 cm^{-1} pour M1 et M2 proviennent de la vibration d'étirement C-N de l'anneau.

Les bandes de vibration d'étirement du cycle C=N se produisent dans la région de $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ [169]. Pour les systèmes cycliques conjugués contenant C=N, dans la région $1660\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$, nous avons des bandes d'intensité variable, dues à la vibration d'étirement [168]. Dans ce travail, nous suggérons également que la bande à 1544 cm^{-1} dans M1 soit attribuée à $\nu\text{C}=\text{N}$.

D'autres bandes importantes ont été enregistrées dans les spectres IR et Raman mais n'ont pas été identifiées, en fait, dans M2 nous enregistrons des bandes à 3200, 1832 et 1464 cm^{-1} qui ne sont pas identifiées. Il en est de même des bandes à 3240, 1832 et 1688 dans M1.

B.3. Thermodynamique

Nous avons déterminé, les propriétés thermodynamiques de nos 2 systèmes pour discuter de leur stabilité thermodynamique et de leur réactivité. Nos propriétés sont déterminées pour $T_e = 298,15$ K et une pression de $P = 1$ atm, et présentées dans le [Tableau 19](#).

Tableau 19: Propriétés thermodynamiques des monomères M1 et M2 calculées par DFT/B3LYP, DFT/WB97XD, et HF sur la base 6311-G(d,p).

Molécules	2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)				2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
EE ($\times 10^3$ kcal/mol)	-633,483	-637,492	-637,268	-637,234	-761,195	-765,587	-765,852	-765,546
ZPVE (kcal/mol)	217,194	205,452	202,82	203,36	219,591	207,29	204,329	205,022
H ($\times 10^3$ kcal/mol)	-633,253	-637,273	-637,051	-637,018	-760,961	-765,365	-765,633	-765,326
G ($\times 10^3$ kcal/mol)	-633,297	-637,318	-637,097	-637,064	-761,01	-765,414	-765,683	-765,376
E _{Th} (kcal/mol)	229,251	218,1	215,654	216,215	233,184	221,529	218,792	219,482
C _v (cal/mol.K)	73,792	78,626	79,734	79,715	81,826	87,012	88,322	88,219
S (cal/mol.K)	148,941	151,141	153,12	154,208	162,903	165,915	167,36	167,293

Les méthodes proposent des résultats assez convergents ce qui dénote une assez bonne fiabilité dans les résultats obtenus, dès lors on décide de se limiter aux valeurs de la B3LYP.

Le [Tableau 19](#) met en lumière les propriétés thermodynamiques telles que : l'Energie Electronique sans correction du point zéro ou encore l'Energie totale Etot(EE); l'Énergie vibratoire du point zéro (ZPVE); H(l'enthalpie); G(l'énergie libre de Gibbs); Eth(Energie thermique libre); Cv (capacité calorifique a volume constant) et S(entropie).

B.3.1. L'enthalpie libre de Gibbs

Nous avons obtenu au moyen de la DFT/B3LYP une valeur de $-637,097 \times 10^3$ kcal/mol pour M1 et $-765,683 \times 10^3$ kcal/mol pour M2. Ces énergies sont négatives, ce qui traduit que les monomères sont thermodynamiquement stables. On observe une décroissance de la valeur de G et donc une croissance de la stabilité thermodynamique suite à l'ajout du nitro. La même tendance est observée par les 3 autres méthodes. L'enthalpie libre de Gibbs ou enthalpie libre est un critère fondamental de stabilité thermodynamique d'une forme cristalline soumise à une pression P et une température T données [192]. Plus elle est faible plus la forme cristalline est stable.

B.3.2. La capacité thermique C_v

Nous avons obtenu une capacité thermique $C_v=79,734$ cal/mol.K dans M1 et $C_v=88,322$ cal/mol.K dans M2. De M1 à M2, on observe une hausse de la capacité calorifique de 10% et les résultats obtenus par les méthodes sont tous différents. Toutefois les valeurs les plus grandes sont obtenus par la B3LYP.

B.3.3. Energie thermique et enthalpie

Dans ce travail, la fonctionnelle WB97XD donne les valeurs les plus grandes parmi les méthodes DFT, des valeurs en dessous de celle de la HF cependant. De M1 à M2 on a une croissance de 3(kcal/mol) à travers les 3 méthodes DFT, on a obtenu pour M1, $E_{th}=215,654$ (kcal/mol) et $E_{th}=218,792$ (kcal/mol) pour M2. L'énergie cinétique d'agitation plus forte dans M2, laisse penser à une plus forte délocalisation électronique dans M2 tel que prédit par les paramètres moléculaires.

Nous avons déterminé l'enthalpie de nos deux monomères et avons obtenu $-637,051 \times 10^3$ kcal/mol pour M1 et $-765,633$ kcal/mol pour M2 à travers la B3LYP. Une augmentation en valeur absolu de l'enthalpie par ajout du nitro.

B.3.4- Influence du méthacrylate de méthyle sur les paramètres thermodynamiques

La fonctionnalisation au MMA a permis d'obtenir des monomères thermodynamiquement très stables comparée aux molécules initiales non fonctionnalisées. Ainsi l'énergie libre de Gibbs et l'enthalpie connaîtront des diminutions significatives qui correspondent à des améliorations positives de 43% de la stabilité thermodynamique en absence de nitro contre 33% en présence du nitro.

Globalement la fonctionnalisation par l'ajout de MMA modifie profondément l'ensemble des propriétés thermodynamiques des composés de 2-styrylquinoléine et de nitrostrylquinoléine et améliore significativement leur stabilité, favorisant ainsi de nombreuses autres réactions avec d'autres composés envisageables.

B.4. Propriétés électroniques et analyse des orbitales moléculaires frontières

Dans cette partie, nous présentons dans le [Tableau 20](#) les paramètres électroniques pour chaque molécule.

La HOMO est nucléophile ou donneur d'électrons, elle représente la capacité d'une molécule à donner un électron. Ainsi une valeur élevée du niveau de la HOMO signifie que la molécule a tendance à donner un électron. Tandis qu'une faible valeur de celle-ci implique que les molécules ont tendance à accepter un électron. Nos valeurs de la HOMO oscillent entre $-6,012$ eV et $-6,418$ eV pour nos deux composés par la B3LYP, des valeurs qui varient très faiblement à travers la B3PW91 ou on

enregistre -6,096 eV et -6,494 eV pour M1 et M2, ceci signifie que nos composés sont tous donneurs d'électrons au vu des grandes valeurs de leurs HOMO.

Tableau 20: Propriétés électroniques des monomères 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et 2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2) calculés par DFT/B3LYP, DFT/B3PW91, DFT/WB97XD et HF sur la base 6311-G(d,p).

Molécules	2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)				2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
E _{LUMO} (eV)	1,496	-0,469	-2,205	-2,280	0,708	-1,217	-3,009	-3,063
E _{HOMO} (eV)	-7,954	-7,912	-6,012	-6,096	-8,453	-8,309	-6,418	-6,494
E _{gap} (eV)	9,450	7,443	3,807	3,816	9,161	7,092	3,408	3,431
IP (eV)	7,085	7,780	7,360	7,438	7,318	8,156	7,754	7,827
EA (eV)	-0,241	0,651	0,860	0,941	0,028	1,309	1,655	1,721
E _{fund} (eV)	7,326	7,129	6,501	6,496	7,290	6,847	6,099	6,106

La LUMO est électrophile ou accepteur d'électrons, nous avons obtenu pour M1 à travers la B3LYP et la B3PW91 une énergie de LUMO de -2,205 eV et de -2,280 eV et pour M2 -3,009 eV(B3LYP) et -3,063 eV(B3PW91). L'énergie de gap (**E_{gap}**) est la différence entre la LUMO et la HOMO et permet de prévoir le comportement électronique du composé.

Le gap d'énergie du monomère M1 à travers la méthode Hartree-Fock restreinte (HF) qui est une méthode approximative pour la détermination de l'énergie de l'état fondamental d'un système quantique à plusieurs corps est de 9,45 eV. On note pour le monomère M2, une diminution du gap d'énergie, celui-ci passe de 9,44 eV à 9,16 eV, ces valeurs sont très grandes et laissent penser que nous sommes en présence de deux isolants.

Par utilisation de la WB97XD, Nous obtenons un gap d'énergie plus réduit qu'à travers la méthode HF, nous obtenons 7,44 eV pour M1 et 7,09 eV pour M2, la diminution de la largeur de gap en présence du groupement latéral nitro se confirme.

Par le biais de la fonctionnelle B3LYP, nous obtenons un gap de 3,82 eV pour le monomère de 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (**M1**) ce qui permet de dire que le monomère intrinsèque de styrylquinoléine M1 est un semiconducteur à large bande. De même on note un gap de 3,41eV pour le monomère M2 soit une baisse de 10% par rapport à M1, le monomère M2 lui aussi est un semi-conducteur à large gap.

Au plan expérimental, B. Derkowska-Zielinska et al. [23] ont déterminé pour un homopolymère basé sur M1 et en présence du groupe OH une énergie HOMO de -5,68 eV. Une valeur qui se rapproche le plus de la valeur de -6,0124 eV obtenue par la B3LYP pour M1, la HF et la

WB97XD proposant des valeurs très éloignées à l'instar de -7,95 eV (HF) et -7,91 eV (WB97XD). On a une différence de 5% entre notre valeur théorique B3LYP et cette valeur expérimentale ce qui nous pousse à valider nos calculs électroniques théoriques ici réalisés.

On distingue dans cette même étude un gap optique de 3,35 eV pour ce monomère M1 avec fragment OH, une valeur assez cohérente avec l'énergie 3,365 eV, énergie optique du deuxième état excité de M1. Nous retenons au terme de ces résultats que tels que le présageait déjà les travaux de Derkowska-Zielinska et al. (2015) [23], l'étude de nos deux monomères contenant des fragments de styrylquinoléines démontre qu'ils sont des semi-conducteurs large gap. On réalise alors au vu de ces résultats que les monomères à base de styrylquinoléines sont des semi-conducteurs à large bande et qu'il serait probablement possible par dopage de réduire au-delà de 10% ce gap d'énergie, la question sera alors d'identifier les dopants indiqués pour cela.

L'énergie de Fermi ou niveau de Fermi E_F représente une différence d'énergie communément associée à l'énergie cinétique de la HOMO, nous avons obtenu respectivement pour M1 et M2 : -3,229 eV et -3,873 eV par calcul HF ; -4,191 eV et -4,763 eV par la WB97XD ; -4,763 et -4,714 eV par la B3LYP. On observe que la valeur la plus élevée de cette énergie est obtenue par calcul HF pour nos deux monomères. Quand les valeurs les plus petites sont issues du calcul DFT.

Nous représentons à présent les orbitales moléculaires HOMO et LUMO (Figure 33 et 34) afin d'appréhender le processus de transfert de charge dans nos différents systèmes modélisés et étudiés.

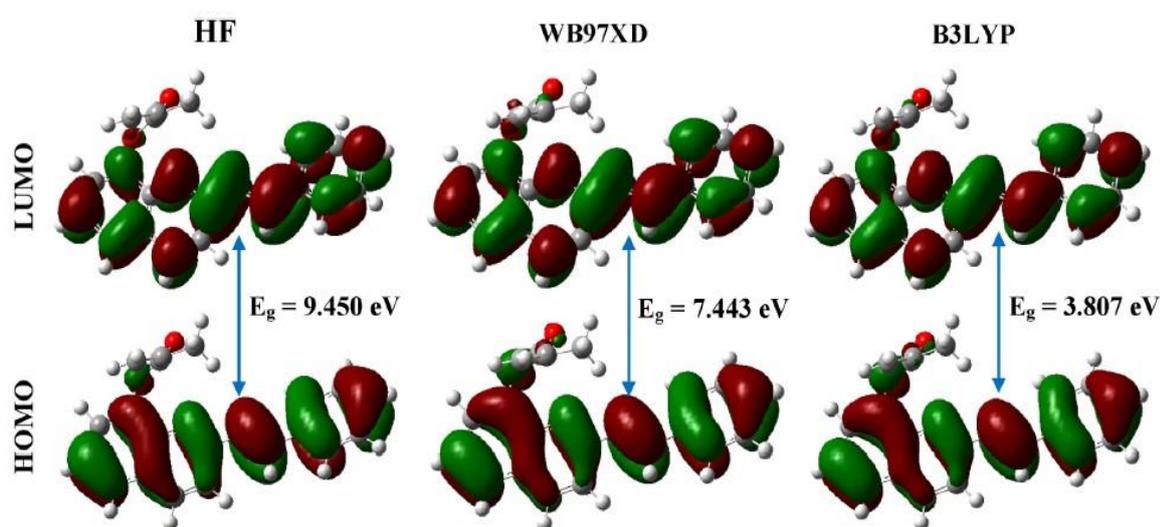


Figure 34. Diagramme des orbitales moléculaires du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate M1 au niveau de théorie DFT/B3LYP, DFT/WB97XD et HF sur la base 6311G(d,p). La couleur rouge représente les surfaces chargées négativement la couleur verte représente les surfaces chargées positivement

La couleur rouge représente les zones où l'acceptation des électrophiles est la plus favorable, tandis que la couleur verte représente les zones où les nucléophiles sont plus favorables. Nous avons 83 orbitales moléculaires occupées sur 534.

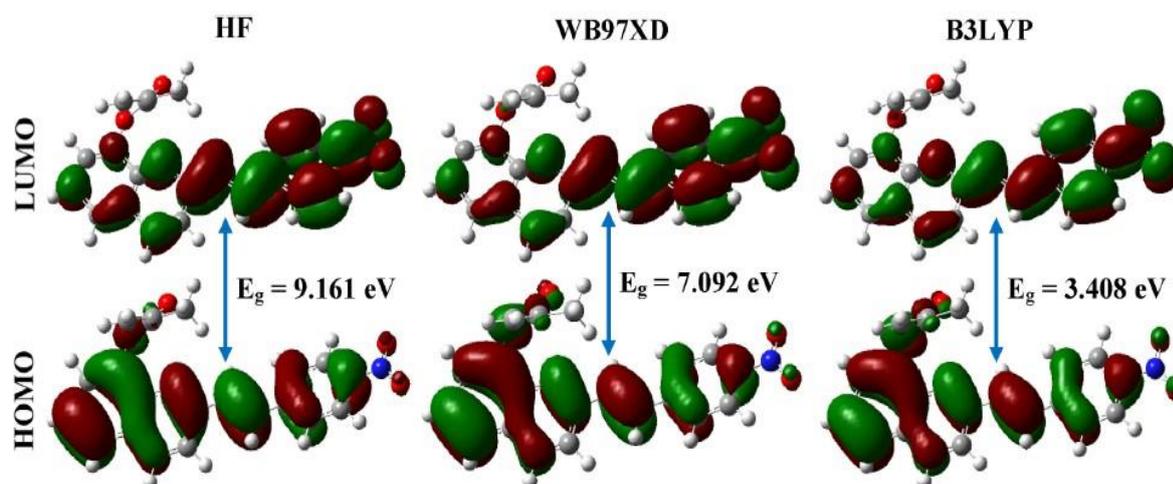


Figure 35. Diagramme des orbitales moléculaires du 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2) au niveau de théorie DFT/B3LYP, DFT/WB97XD et HF sur la base 6311G(d, p).

Il ressort que l'ensemble des groupements coplanaires (nitro, éthylène, quinoléine) sont fortement impliqués dans le transfert de charges, tandis que seul certains sites du MMA spécifiquement ceux qui comportent les atomes d'oxygène participent au transfert de charges intramoléculaire.

B.4.1. Influence du méthacrylate de méthyle sur les propriétés électroniques

L'analyse de l'ajout du MMA sur le comportement électronique de nos molécules révèle une réduction de la bande interdite de sensiblement 3% en l'absence de nitro pour l'obtention d'un gap de 3,81 eV dans le monomère intrinsèque. Le passage de la 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02) au monomère dopé M2 se produit avec une réduction faible de la bande interdite de 3% au niveau de théorie B3LYP. Un résultat qui n'est malheureusement pas confirmé par la B3PW91 où on enregistre à l'opposé une augmentation de 1% de la bande interdite pour un gap de 3,431 eV dans le monomère dopé.

Le gap fondamental (E_{fund}) de la molécule intrinsèque à travers nos deux méthodes est de 6,74 eV ; de même pour la molécule dopée on a une valeur de 6,315 eV. Il en ressort que l'ajout de nitro réduit de 6% la valeur du gap fondamental. La synthèse de monomères grâce à l'ajout de MMA s'accompagne quant à elle d'une réduction de 3% d' E_{fund} à la fois dans le monomère intrinsèque et dopé.

La fonctionnalisation au MMA de M01 et M02 a un effet négligeable sur l'IP, cela repose sur une croissance de moins de 0,2% de l'IP dans M1 contre une décroissance de 0,7% de l'IP dans M2. La fonctionnalisation exerce des modifications profondes sur la capacité à faire passer les électrons du niveau du vide à la LUMO dans les produits obtenus. En effet le monomère intrinsèque voit son affinité croître de 42% au niveau de théorie B3LYP, une tendance confirmée par le taux de 37% obtenu par B3PW91 comparativement à la molécule initiale de 2-styrylquinoléine intrinsèque. Cette grande capacité à capter tout en demeurant stable est maintenue même en présence du nitro. Le monomère dopé dispose d'une affinité électronique de 10% supérieure à celle de la molécule initiale de 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02) et ce quelque soit la méthode.

B.5. Descripteurs chimiques

Dans la littérature nous n'avons pas retrouvé des études théoriques ou expérimentales menées sur la détermination des descripteurs globaux de nos monomères à base de styrylquinoléine. Nous avons reporté les valeurs de quelques descripteurs quantiques dans le [Tableau 21](#).

B.5.1. La flexibilité ou douceur chimique

La **flexibilité(ζ)** ou encore douceur chimique décrit en réalité au plan électronique la capacité d'un atome ou d'un groupe d'atomes à recevoir des électrons. La douceur des molécules est de faible à moyenne au vu de nos résultats, ces résultats sont tributaires de la méthode utilisée par ailleurs. L'étude révèle une flexibilité de 0,308 eV pour le monomère M1 et de 0,328 eV pour le monomère M2 à travers les calculs B3LYP ; on note une légère amélioration de cette flexibilité en présence du groupement nitro.

Tableau 21: Descripteurs globaux de la réactivité des monomères 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2) calculés par DFT/B3LYP, DFT/B3PW91, DFT/WB97XD et HF.

Molécules	2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)				2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
μ_{CP} (eV)	-3,422	-4,215	-4,110	-4,190	-3,673	-4,733	-4,705	-4,774
χ (eV)	3,422	4,215	4,110	4,190	3,673	4,733	4,705	4,774
η (eV)	3,663	3,565	3,250	3,248	3,645	3,423	3,049	3,053
S (eV) ⁻¹	0,273	0,281	0,308	0,308	0,274	0,292	0,328	0,328
ω (eV)	1,599	2,492	2,599	2,702	1,851	3,272	3,630	3,733
υ (eV) ⁻¹	0,625	0,401	0,385	0,370	0,540	0,306	0,276	0,268
ΔN_{max}	0,934	1,183	1,265	1,290	1,008	1,382	1,543	1,564

B.5.2. La dureté chimique

La dureté chimique η est un paramètre important qui décrit la réactivité chimique et la stabilité d'un composé. Ici nous obtenons une dureté de 3,663 eV (HF) ; 3,565 eV (WB97XD) et de 3,250 eV (B3LYP) et enfin 3,248 eV(B3PW91) pour le monomère M1. On observe que la B3LYP et la B3PW91 proposent une valeur quasi-identique et par ailleurs, la valeur la plus basse. Pour le monomère M2 on a une dureté de 3,645 eV (HF) ; 3,423 eV (WB97XD) et 3,049 eV (B3LYP) et 3,053 eV (B3PW91).

Il est à noter que plus la dureté est grande plus le polymère est stable. Nos monomères du point de vue de la dureté sont des molécules dures et stables électroniquement. Ils cèdent difficilement leur électron, cependant l'insertion de nitro décroît la dureté chimique, le départ d'électrons est dès lors plus aisé par ajout de nitro ce qui pourrait faire croître la conductivité.

La dureté chimique donne aussi des informations sur la façon dont le nuage électronique du composé se déforme. Ainsi une faible dureté correspond à de petits écarts énergétiques HOMO-LUMO ce qui suggère un nuage d'électrons facilement déformable. ***Le principe de dureté maximale affirme que les systèmes les plus stables sont corrélés avec une dureté chimique plus élevée.*** L'analyse de nos valeurs de la dureté chimique indiquent que nos composés présenteront des écarts énergétiques élevés ce qui confirme le caractère semi-conducteur à large gap précédemment évoqué. L'on aura noté précédemment que M1 avait le plus grand gap avec $E_{\text{gap}}=3,807\text{eV}$, cela est en accord avec la dureté la plus élevée obtenue par la suite avec $\eta =3,250\text{ eV}$. Ces deux systèmes respectent donc le principe de dureté maximale.

B.5.3. Le potentiel chimique

Plus le potentiel chimique est faible plus la molécule est stable électroniquement. Les potentiels chimiques obtenus ici sont de -3,422 eV pour le monomère M1 et -3,673 eV pour M2 par calcul HF. Les autres méthodes proposent des valeurs plus basses autour de -4 eV pour M1 et M2 tel que précisé dans le [Tableau 21](#). On conclut aisément à la vue de ces valeurs que nos monomères présentent une stabilité chimique avérée si l'on se réfère au potentiel chimique. L'insertion du nitro entraîne une légère croissance du potentiel chimique de 7% par HF et de 14% par RB3LYP, ce qui induit une légère diminution de la stabilité chimique dans M2.

B.5.4. Indice d'électrophilicité

L'indice d'électrophilicité ω , renseigne sur la tendance d'une molécule à accepter un électron puis à évaluer la stabilité du composé après acceptation de la charge électronique supplémentaire. Plus sa valeur est élevée, plus le nucléophile est fort et le composé est de facto plus stable. Cependant plus la valeur est basse plus le composé est électrophile et moins stable. 2,702eV et 3,733eV représentent

respectivement les valeurs les plus grandes de ω pour M1 et M2, ces valeurs sont obtenues par la B3PW91. Nous remarquons ici que la présence de NO_2 augmente de 38% la valeur de l'indice ω . Il y'a donc un accroissement du caractère nucléophile dû à la présence du groupement NO_2 . Au vu de leurs indices ω , nos monomères peuvent être considérés comme stables et détenteurs d'une bonne habilité à recevoir des électrons supplémentaires sans création d'un désordre destructeur.

B.5.5. Le maximum de transfert de charges

Nous avons déterminé la quantité maximale de charges électroniques que le système électrophile pourra accepter [193]. Nous avons obtenu 0,934 (HF) ; 1,183 (WB97XD) ; 1,265 (B3LYP) ; 1,29 (B3PW91) pour M1 et 1,008 (HF) ; 1,382 (WB97XD) ; 1,543 (B3LYP), 1,564 (B3PW91). Les valeurs montrent que les deux systèmes sont capables d'accepter des charges électroniques et que le système M2 qui contient un accepteur d'électrons à une plus grande capacité maximale d'acceptation des charges. La non nullité observée ici confirme d'un certain point de vue l'existence d'un transfert de charges intramoléculaire dans nos matériaux ce qui peut augurer de bonnes propriétés optoélectroniques et optiques.

Globalement sur la base des valeurs obtenues pour les descripteurs globaux de la réactivité, on peut dire que nos deux monomères sont chimiquement stables.

B.5.4- Influence du méthacrylate de méthyle sur les descripteurs globaux de la réactivité

L'impact de la fonctionnalisation au MMA montre une diminution de 3% et de 1% du potentiel chimique μ et de la dureté chimique en l'absence et en présence du nitro. Dans le même ordre, la souplesse s'accroît de 3% indépendamment de la présence de nitro. L'indice d'électrophilicité ω de nos deux molécules exhibe quant à lui une croissance plus prononcée suite à l'ajout de MMA. Il s'en suit une croissance de 10% dans le système intrinsèque contre 6% dans le monomère dopé. Nous en déduisons que la tendance des deux molécules à accepter un électron tout en conservant une certaine stabilité dans les composés après acceptation de la charge électronique supplémentaire est nettement améliorée lors de la synthèse de monomères basés sur le MMA et contenant de la 2-styrylquinoléine intrinsèque ou contenant du nitro. Ceci entrevoit des facilités de polymérisation qui ont d'ailleurs été confirmées par les travaux d'O. Kharchenko et al. en 2016 [28], Gouichaoua et al. en 2018 [117]. La croissance de ω , favorise le caractère nucléophile fort et la stabilité. Cette croissance de la stabilité après ajout de charges pourrait tirer son explication dans la croissance simultanée du maximum de transfert de charges (ΔN_{max}) pratiquement dans le même ordre de grandeur à savoir : 7% de M01 à M1 et 5% de M02 à M2.

B.6. Spectroscopie UV-Vis

Nous avons dans le but d'apprécier les propriétés d'absorption et d'émission des deux monomères, déterminé les énergies d'excitations électroniques des états singulets des 6 premiers niveaux excités. Un calcul temps dépendant (TD-DFT) au moyen de la B3LYP a été réalisé. Dans le [tableau 22](#) ci-contre, nous avons renseigné pour M1 et M2, l'énergie d'excitation en eV, la longueur d'onde associée (λ) en nm, la force de l'oscillateur (f), et enfin les transitions électroniques majeures.

B.6.1. Spectre d'émission

Les spectres UV-Vis de la [Figure 36](#), qui représentent les spectres d'émission théoriques TD-DFT/B3LYP des monomères de styrylquinoléines M1 et M2 montrent un maximum d'émission pour une longueur d'onde d'émission maximale $\lambda=418,69\text{nm}$ dans M1 et $\lambda=497,45\text{ nm}$ dans M2. La longueur d'onde du monomère M1 se rapproche de celle de la couleur violette à savoir $\lambda=420\text{ nm}$ de moins de 2nm, nous pensons que M1 émettra une couleur violette lors du passage d'un état excité singulet à l'état fondamental. La molécule M2 quant à elle, a sa longueur d'onde dans le bleu lointain (bleu $\lambda=470\text{ nm}$), elle émettra une radiation de couleur bleue. Nous avons regroupé dans le [tableau 22](#) les énergies d'excitation permises (E), les longueurs d'onde d'absorption $\lambda(\text{nm})$.

Tableau 22: Énergies d'excitation permises des états singulets-singulets (E), longueur d'onde d'absorption $\lambda(\text{nm})$, force de l'oscillateur (f) des monomères de styrylquinoléines obtenues par TD-DFT/B3LYP.

Monomère	2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)				2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)			
	E(eV)	$\lambda(\text{nm})$	f	Contribution majeure	E(eV)	$\lambda(\text{nm})$	f	Contribution majeure
1	2,961	418,69	0,329	H \rightarrow L (83%)	2,492	497,45	0,231	H \rightarrow L (95%)
2	3,365	368,41	0,259	H \rightarrow L+1 (46%) H-1 \rightarrow L (42%)	3,179	389,99	0,852	H-1 \rightarrow L (93%)
3	3,481	356,23	0,343	H \rightarrow L+1 (47%) H-1 \rightarrow L (26%)	3,368	368,13	0,000	H-5 \rightarrow L (58%) H-6 \rightarrow L (26%)
4	3,853	321,82	0,420	H \rightarrow L+2 (60%) H-2 \rightarrow L (19%)	3,457	358,70	0,043	H \rightarrow L+2 (50%) H \rightarrow L+1 (46%)
5	3,873	320,11	0,103	H-2 \rightarrow L (74%)	3,551	349,20	0,029	H \rightarrow L+1 (49%) H \rightarrow L+2 (45%)
6	4,1296	300,23	0,004	H-1 \rightarrow L+1 (91%)	3,630	341,53	0,001	H-2 \rightarrow L (87%)

Les valeurs du [Tableau 22](#) montrent que, pour le monomère M1 de styrylquinoléine intrinsèque, la longueur d'onde d'émission correspond à la transition électronique de HOMO à LUMO+2 avec une

contribution de 60%, suivie des transitions électroniques de HOMO à LUMO+1 et de HOMO à LUMO avec une contribution de 47% et 83%, respectivement. En ce qui concerne le monomère M2, la longueur d'onde d'émission maximale correspond à la transition électronique de HOMO-1 à LUMO avec une contribution de 93%, suivie par la transition électronique de HOMO à LUMO avec une contribution de 95%.

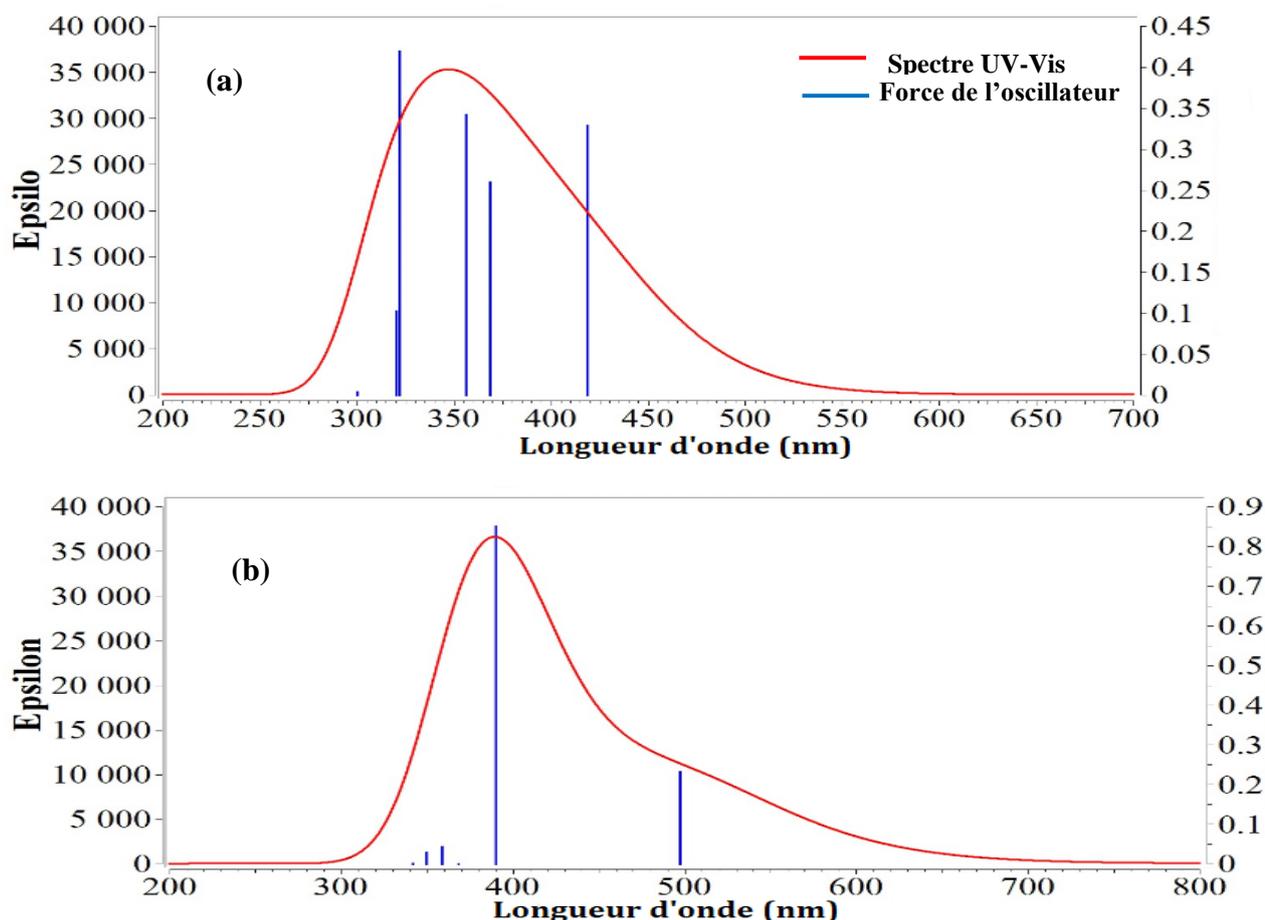


Figure 36. Spectres d'émission théoriques TD-B3LYP des monomères : (a) 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1), (b) 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2). En ordonnée l'absorbance (ϵ) et en abscisse la longueur d'onde.

Il ressort que l'ajout du groupe nitro NO_2 crée un effet bathochrome assorti d'un déplacement de 78 nm de la position de la longueur d'onde d'émission maximale. Il se produit un déplacement du spectre d'émission vers les grandes longueurs d'onde, ce qui conduit ainsi à des valeurs d'énergies des états excités faibles mais qui se rapprochent du gap optique de 3 eV.

D'autre part, le monomère M1 présente cinq transitions électroniques autorisées intenses sur les six transitions électroniques calculées. Dans le monomère M2, avec l'ajout du groupe nitro, seules deux transitions électroniques intenses à 390,02 nm et 497,47 nm sont observées sur les 6 calculées : Il y'a une disparition de 3 transitions intenses comparé à M1.

B.6.2. Spectre d'absorption

Les spectres d'absorption permettent d'appréhender les transitions électroniques qui se produisent dans le système et renseignent sur les propriétés photophysiques. Par calcul TD-B3LYP, on a obtenu les spectres d'absorption de nos deux monomères que nous avons représenté sur la [figure 37](#) en compagnie de la force de l'oscillateur associé à la transition. Il est rapporté dans le [Tableau 23](#), les énergies d'excitations, les longueurs d'ondes correspondantes et la force de l'oscillateur de nos deux monomères.

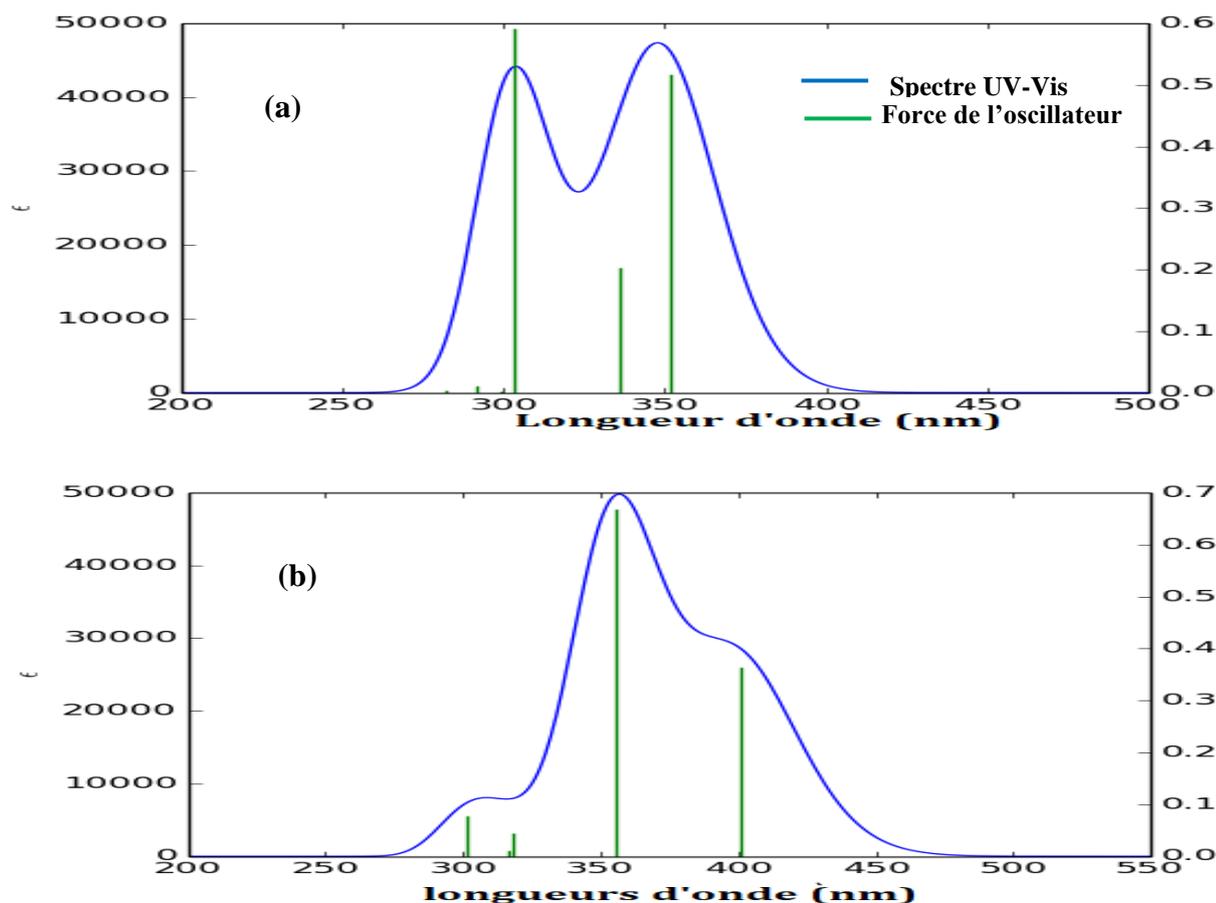


Figure 37. Spectres d'absorption théoriques TD-DFT/B3LYP des monomères de styrylquinoléines 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2). En ordonnée l'absorbance (ϵ) et en abscisse la longueur d'onde.

Les spectres signalent la présence de maximums d'absorption correspondant à **des longueurs d'onde d'absorption maximales** $\lambda = 351,69$ nm dans M1 et $\lambda = 355,7$ nm dans M2. Soit M1 absorbe dans le domaine proche du visible, tandis que le chromophore M2 absorbe dans le visible. Une différence de moins de 4 nm qui traduit un effet bathochrome par insertion du groupe nitro. Il s'en suit aussi une légère augmentation de l'intensité d'absorption qui traduit un effet hyperchrome par ajout du nitro. La présence du groupe nitro NO_2 crée un léger déplacement du spectre d'absorption vers

les grandes longueurs d'onde, qui induira des valeurs d'énergies excitées qui se rapprochent faiblement du gap optique de 3 eV.

On observe sur la [Figure 37](#), la présence de trois transitions électroniques autorisées intenses sur les six transitions électroniques calculées dans le monomère M1, une baisse de 2 transitions comparée à celles du spectre d'émission. L'allure de la courbe montre deux bandes principales rapprochées quasi-équivalentes de forte intensité d'absorption, l'une à 303,501 nm et l'autre à 351,686 nm, la première affichant le maximum de la force de l'oscillateur et la deuxième affichant la longueur d'onde d'absorption maximale. Le monomère M1 absorbe dans l'UV proche du visible.

Dans le monomère *2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)*, on a l'apparition de deux transitions électroniques intenses et une transition faiblement intense sur les 6 calculées : Il y'a ajout d'une transition intense comparé à M1. La transition électronique faiblement intense se produit à 301,611 nm : il s'agit de la transition déjà présente dans M1 qui subit une baisse de sa force d'oscillation et un léger déplacement de 2 nm à peine de son pic. De même la transition intense présente à 351,686 nm dans M1 subit un déplacement de moins de 4 nm pour se produire à 355,701 nm et détient la force de l'oscillateur maximale.

Tableau 23: Energies d'excitations singulet singulet (E), longueurs d'ondes permises (λ), force de l'oscillateur (f) et nature de la transition par calcul TD-DFT/B3LYP de *2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)* et *2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)*.

Etat excité	E(eV)	λ (nm)	f	Contribution majeure	E(eV)	λ (nm)	f	Contribution majeure
	Monomère M1				Monomère M2			
1	3,526	351,686	0,516	H -1→L (12%) H→L (86%)	3,095	400,696	0,364	H → L (92%)
2	3,686	336,372	0,202	H-1→L (59%) H→L+1 (28%) H→L (10%)	3,486	355,702	0,668	H -1 → L (88%)
3	4,086	303,501	0,592	H-1→L (27%), H→L+1 (66%)	3,734	332,083	0,000	H -7 → L (77%) H -7 → L+1 (16%)
4	4,145	299,188	0,002	H - 4→L (55%), H -3→L (28%)	3,901	317,906	0,045	H → L+1 (75%)
5	4,251	291,705	0,011	H→L+2 (88%)	3,914	316,826	0,011	H - 4 → L (15%) H - 3 → L (50%) H → L+1 (13%)
6	4,392	282,326	0,004	H-2→L (80%)	4,111	301,611	0,079	H - 2 → L (25%) H - 1 → L + 1 (18%) H → L+2 (38%)

Avec l'ajout du groupe nitro il apparait une nouvelle transition intense inexistante dans M1 qui se produit à 400,696 nm. En présence du nitro le composé absorbe dans le domaine visible de façon intense.

Les valeurs du [Tableau 23](#) montrent que pour le monomère M1 de styrylquinoléine intrinsèque, la longueur d'onde d'absorption maximale correspond aux transitions électroniques de HOMO à LUMO avec une contribution de 86% ; le deuxième pic intense correspondant aux transitions électroniques HOMO-1 à LUMO et de HOMO à LUMO+1 avec une contribution de 27% et 66%, respectivement.

Dans le cas du monomère M2, la longueur d'onde d'absorption maximale correspond à la transition électronique d'HOMO-1 à LUMO avec une contribution de 88%, suivie par la transition électronique de HOMO à LUMO avec une contribution de 95%. La nouvelle transition intense inexistante dans M1 qui se produit à 400,696nm correspond à la transition HOMO → LUMO avec 92% de contribution. Dans le spectre d'absorption de M2 les transitions intenses sont issues des échanges entre la HOMO-1 et la LUMO, soit un échange d'électrons entre l'orbitale 92 et l'orbitale 95. Le système comportant 582 orbitales au total.

En récapitulatif, il ressort que les deux monomères présentent de bonnes propriétés d'absorption avec des capacités d'absorption à la fois dans l'UV, l'UV proche du visible et dans le visible, ils pourraient bien se prêter à la fabrication des capteurs.

B.6.3. Influence du méthacrylate de méthyle sur le spectre d'absorption

Dans M01 l'absorption maximale survenait à la longueur d'onde $\lambda = 334,791$ nm, et correspondait majoritairement à la transition HOMO→LUMO (87%). L'addition de MMA modifie ce comportement d'absorption de la 2-styrylquinoléine, dans le monomère dérivé M1, la longueur d'onde d'absorption maximale est $\lambda = 351,69$ nm et correspond aux transitions électroniques de HOMO à LUMO avec une contribution de 86% et H-1 vers LUMO avec 12% de contribution. On assiste à un déplacement de λ_{abs}^{max} de 16,89 nm : la présence du MMA crée un effet bathochrome qui pourrait s'accompagner d'un gain en transparence dans M1. De plus dans M1 on a l'existence de deux raies intenses au lieu d'une seule comme dans M01.

En présence du nitro, l'absorption maximale survenait à la longueur d'onde $\lambda = 375,366$ nm, et correspondait majoritairement à la transition HOMO→LUMO (98%). Après la fonctionnalisation au MMA, l'absorption maximale s'est produite à $\lambda = 355,701$ nm dans M2 et correspond à la transition électronique d'HOMO-1 à LUMO avec une contribution de 88% : le MMA crée un effet hypsochrome

et modifie la transition responsable de l'absorption intense. Les deux chromophores absorbaient dans le domaine proche UV, il en est de même pour les monomères issus de la fonctionnalisation.

Quant aux propriétés d'émission, en l'absence de MMA, la 2-styrylquinoléine émettait à la longueur d'onde d'émission maximale $\lambda_{\text{émission},1}^{\text{max}}=375,890$ nm située dans le proche UV, tandis que M02 émettait à la longueur d'onde $\lambda_{\text{émission},2}^{\text{max}}=419,522$ nm située dans le visible. En présence du MMA, M1 et M2 montrent leur maximum d'émission aux longueurs d'ondes $\lambda_{\text{émission}}^{\text{M1}}=418,69$ nm dans M1 et $\lambda_{\text{émission}}^{\text{M2}}=497,45$ nm dans M2. Soit un shift de 42,8 nm et de 77,928 nm respectivement. Le MMA crée un effet bathochrome considérable sur les propriétés photophysiques des composés à base de 2-styrylquinoléine.

On observe par ailleurs une forte diminution de l'ordre de 28% de l'absorbance dans nos deux molécules après l'ajout du MMA, une réduction de l'intensité d'absorption qui montre que la fonctionnalisation de la styrylquinoléine et de la nitrostyrylquinoléine génère un effet hypochrome. L'ajout du MMA réduit la profondeur d'absorption.

B.7. Optoélectronique

L'ensemble de ces propriétés optoélectroniques de M1 et M2 sont regroupées dans le [Tableau 24](#). Il s'agit notamment du champ électrique moyen (E), la polarisation électrique (P), la susceptibilité électrique moyenne (χ_e), la constante diélectrique relative (ϵ_r), la constante diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (n), le Déplacement électrique (D), l'imperméabilité électrique (η).

Tableau 24: *Champ électrique moyen (E), polarisation électrique (P), susceptibilité électrique moyenne (χ_e), constante diélectrique relative (ϵ_r), constante diélectrique (ϵ), indice de réfraction (n), Déplacement électrique (D), perméabilité électrique (η), rayon (R) et le volume moyen (Vm) sur la base 6311G (d,p).*

Molécules	2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)				2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
E ($\times 10^9$ Vm ⁻¹)	4,593	3,993	3,504	3,548	7,197	5,984	5,519	5,545
P ($\times 10^{-2}$ Cm ⁻²)	11,251	11,232	9,328	9,709	17,037	17,798	16,779	15,798
D ($\times 10^{-2}$ Cm ⁻²)	15,312	14,762	12,427	12,847	23,4	23,09	21,659	20,701
ϵ ($\times 10^{-11}$)	3,334	3,697	3,546	3,621	3,251	3,858	3,924	3,733
ϵ_r	3,77	4,182	4,01	4,095	3,677	4,364	4,438	4,222
χ_e	2,77	3,182	3,01	3,095	2,677	3,364	3,438	3,222
n	1,942	2,045	2,003	2,024	1,918	2,089	2,107	2,055
η	0,265	0,239	0,249	0,244	0,272	0,229	0,225	0,237

B.7.1. Le champ électrique moyen

Le monomère de styrylquinoléine *2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate* (M1) intrinsèque conduit à un champ électrique moyen de $3,504 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$ à travers le calcul DFT /B3LYP, une valeur qui connaît une croissance de 57% pour conduire à l'obtention d'un champ $E=5,519 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$ dans M2. Il règne donc un champ électrique moyen plus intense à l'intérieur du monomère M2. Ce résultat est assez cohérent avec les observations précédentes qui mettaient déjà en évidence une plus grande densité électronique dans M2 mais aussi une grande délocalisation électronique.

Pour apprécier ces valeurs nous nous sommes intéressés à des travaux disponibles dans la littérature en particulier ceux de Mveme et al. [15] qui ont déterminé par DFT/B3LYP sur la base 6-31G (d, p) le champ électrique moyen dans le PEDOT et le PEDOS et ont respectivement obtenu $0,644 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$ et $0,519 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$ [178]. Ces valeurs sont très inférieures à celles de M1 et M2, sur cette base il est facile de conclure que le champ électrique moyen est très intense dans nos deux monomères, M1 et M2 seraient de ce point de vue des candidats excellents au plan optoélectronique en cas de recherche de matériaux à fort champ électrique.

Dans le même ordre d'idée, Fankam et al. [56] ont obtenu un champ électrique moyen fort de $2,990 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$ pour la molécule d'Eosine B (4',5'-dibromo-2',7'-dinitro-3-oxo-3Hspiro[2-benzofuran-1,9'-xanthene]-3',6' diolate) par calcul DFT/B3LYP sur la base cc-PV DZ. La aussi par évaluation rapide nous notons que le monomère de styrylquinoléine intrinsèque ou dopé présente un champ plus élevé peu importe la fonctionnelle. Cela suggère une nouvelle fois que ces deux monomères pourraient bien être indiqués pour des dispositifs optoélectroniques nécessitant des champs forts.

B.7.2. L'indice de réfraction

Nous avons obtenu pour l'indice de réfraction n dans M1 : 1,942(HF), 2,045(WB97XD), **2,003**(B3LYP) et 2,024(B3PW91) contre : 1,918 (HF), 2,089 (WB97XD), **2,107** (B3LYP) et 2,055 (B3PW91) dans M2. Les valeurs obtenues sont assez convergentes entre elles. On constate une variation de 2% par WB97XD, 5% par B3LYP et 1,5% par B3PW97 suite à la présence du nitro, celui-ci modifie donc faiblement l'indice de réfraction.

Pour nous situer, par rapport à ce qui se fait déjà en optoélectronique, nous avons comparé ces valeurs à celle du matériau de référence en optoélectronique qu'est le verre et dont l'indice de réfraction expérimental est de $n=1,5$ [180]. Ici à travers la méthode HF nos deux monomères ont un indice de réfraction minimal de 1,9 ; une valeur identique à celle du Rubescin E obtenue par Yossa

Kamsi et al. [194] sur la base 6311++G(d,p). Cependant cette valeur minimale de $n=1,9$ conduit à une augmentation de 26 % par rapport à l'indice du verre, mais un différentiel qui n'exclue pas qu'ils puissent offrir la transparence à l'image du verre. Nous suggérons que ces matériaux pourraient constituer des alternatives à l'utilisation du verre comme cela est déjà le cas pour le PMMA pur.

B.7.3. Densité de polarisation

La densité de polarisation P enregistrée dans nos monomères fluctue en fonction de la méthode utilisée. On note cependant une bonne cohérence entre les valeurs HF et WB97XD qui sont par ailleurs celles qui proposent les valeurs les plus grandes, ce qui permet d'obtenir à travers ces deux méthodes $P=11,251 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$ et $P=11,232 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$ pour M1 et des valeurs en hausse de 51% et 58% dans le monomère M2 ou on a $P=17,037 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$ et $P=17,798 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$.

Comparativement à d'autres systèmes organiques, on constate que les monomères M1 et M2 ont une densité de polarisation P en phase gazeuse supérieure à celle du PEDOT : $2,38 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$ par B3LYP, du PEDOS ($1,99 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$ au niveau B3LYP) [178], de L'EOSIN B : $7 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$ au niveau B3LYP [56] et du Rubescin E : $8,3339 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$ par HF et $7,5778 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$ par B3LYP [194].

Par ailleurs nous notons que le rayon, le volume, la susceptibilité électrique, la constante diélectrique présentent des variations non uniformes suivant la méthode et le monomère considéré. En effet à l'exception de la HF, l'ajout du nitro génère une croissance légère comprise entre 3% au minimum et 14% au maximum pour l'ensemble de ces grandeurs.

Nous pensons que ces propriétés électriques élevées (champ et polarisation) seraient dû à la facilité de déplacement des électrons le long des chaînes et à la présence de plusieurs doubles liaisons C=C tel qu'observé dans les paramètres structuraux.

Nous observons ainsi qu'en se référant à ces quelques matériaux largement étudiés dans la littérature, nous pouvons dire que les monomères de styrylquinoléines possèdent eux aussi de très bonnes propriétés optoélectroniques et pourraient avoir des applications dans les dispositifs optoélectroniques à champs forts

B.7.4. Influence du méthacrylate de méthyle sur les propriétés optoélectroniques

Il est apparu que la fonctionnalisation au MMA n'a pas une grande incidence sur l'indice de réfraction, et son action est d'ailleurs tributaire de la méthode et de la présence de nitro ou pas. En effet l'ajout de MMA conduit à des faibles diminutions de l'indice n de l'ordre de -2,94%(HF), -

0,37%(WB97XD), -7,10%(B3LYP) dans le matériau fonctionnalisé M1 excepté à travers la B3PW91 qui signale une faible hausse de 0,68%.

Dans le matériau M2, il apparait des augmentations extrêmement faibles de n de 0,8%, 0,36% et 3,17% respectivement à travers la WB97XD, la B3PW91 et la B3LYP. Une décroissance de -2,5% est toutefois apparue par le calcul ab-initio. Un comportement qui s'oppose et annihile une tentative de généralisation sur l'influence de l'ajout de MMA sur l'indice de réfraction n .

Nous remarquons conformément aux résultats que les grandeurs telles que la polarisation électrique P et le déplacement électrique D adoptent pratiquement le même comportement. Ces grandeurs mettent en exergue l'existence de très forts transferts de charges intramoléculaires en présence du nitro qui engendrent une croissance des déplacements électriques et une polarisation électrique générale au sein du matériau.

Concernant le comportement électrique, lorsque l'on fonctionnalise la molécule M02 au moyen du MMA. On enregistre une croissance faible comprise entre 3% et 15% de P et de E peu importe la fonctionnelle, comme si l'insertion de MMA crée un effet de compétition entre NO_2 et le MMA. En effet en l'absence de nitro la fonctionnalisation au MMA permet au MMA de gouverner le comportement électrique du monomère intrinsèque obtenu. On assiste alors à de fortes croissances de la polarisation électrique avec un taux moyen de 132% de la valeur initiale et un taux moyen plus élevé de 136% de la valeur initiale du vecteur déplacement lorsque l'on passe de M01 à M1.

A l'opposé des grandeurs citées plus hauts, les autres grandeurs telles que la susceptibilité électrique, la constante diélectrique, la constante diélectrique relative réagissent négativement à l'insertion de MMA à l'image de l'indice de réfraction (n). On enregistre de ce fait des taux de décroissances entre 7 et 17% au moyen de la B3LYP, contre 2% à 5% par calcul HF ; la baisse entre 0,37% et 0,96% par la fonctionnelle WB97XD, avant d'enregistrer +1% de taux moyen de croissance pour l'ensemble des grandeurs excepté l'indice par la B3PW91. La prise en compte de l'insertion du nitro en analysant le comportement des grandeurs lorsque l'on passe de M02 à M2 avec l'effet compétition n'y change absolument rien par calcul ab-initio à la décroissance : 5% pour ϵ , 4% pour ϵ_r et 6% pour χ_e .

Les calculs DFT révèlent quant à eux, une autre réalité physique pour ces grandeurs, même si la différence reste infime. Il s'agit pour ces grandeurs de croissances négligeables de moins 1% au travers de la B3PW91, de sensiblement 2% par la WB97XD qu'accompagne des taux plus significatifs

allant de 7 à 10% à travers la B3LYP qui est une fonctionnelle très précise pour les calculs électroniques.

B.8. Optique linéaire et non linéaire

Une des molécules de référence utilisée en optique linéaire est l'urée. Nous nous baserons sur ses propriétés pour apprécier celles de nos deux monomères.

B.8.1. Optique linéaire

A titre de propriétés d'optique linéaire nous reportons les paramètres suivants : le moment dipolaire (μ), la polarisabilité (α), l'anisotropie, la réfractivité molaire mais aussi la susceptibilité électrique d'ordre 1 dans le [tableau 25](#).

Tableau 25: Moment dipolaire (μ), polarisabilité moyenne ($\bar{\alpha}$), anisotropie de polarisabilité ($\Delta\alpha$), réfractivité molaire (MR), tenseur de susceptibilité du premier ordre et sa valeur moyenne χ_e pour le 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et le 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2).

Molécules	2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)				2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
μ (D)	5,551	5,185	4,885	4,923	9,31	8,402	8,507	8,497
$\bar{\alpha}$ ($\times 10^{-24}$ esu)	36,235	38,939	41,791	41,597	38,786	42,095	46,213	45,947
$\Delta\alpha$ ($\times 10^{-24}$ esu)	34,316	38,593	45,484	45,146	38,027	43,803	54,504	53,995
MR (esu/mol)	91,416	98,239	105,435	104,946	97,854	106,202	116,591	115,92
$\chi_{xx}^{(1)}$	4,387	5,104	5,006	5,143	3,018	3,85	3,683	3,492
$\chi_{xy}^{(1)}$	0,271	0,398	0,461	0,48	-0,755	-1,01	-1,098	-1,026
$\chi_{yy}^{(1)}$	1,582	1,778	1,698	1,724	1,741	2,136	2,2	2,046
$\chi_{xz}^{(1)}$	0,009	0,131	0,18	0,185	-1,01	-1,358	-1,709	-1,591
$\chi_{yz}^{(1)}$	-0,342	-0,414	-0,497	-0,48	0,182	0,271	0,252	0,242
$\chi_{zz}^{(1)}$	2,343	2,663	2,327	2,418	3,272	4,104	4,432	4,129
χ_e	2,77	3,182	3,01	3,095	2,677	3,364	3,438	3,222

B.8.1.1. Le moment dipolaire

Le moment dipolaire μ est donné en Debye(D), d'après le [Tableau 25](#), il a été obtenu pour M1, $\mu=4,885$ D et 4,923 D par la B3LYP et B3PW91 respectivement. Il s'en est suivi une croissance forte de 74% et 72% conduisant à des moments dipolaires équivalents de $\mu=8,507$ D et 8,497D par la B3LYP

et la B3PW91 pour le monomère M2 suite à la présence du groupe nitro. Si le moment dipolaire est faible : soit les charges sont faibles, soit la séparation est faible (distance entre les charges).

Tenant compte du fait que le moment dipolaire peut aussi être vu physiquement, comme une mesure du potentiel électrique résiduel qui reste dans la molécule même si la charge nette du système est nulle. Le moment peut donc être induit suite à la non coïncidence entre le barycentre des charges positives et négatives dans la molécule. Les valeurs élevées apparues dans M2 pourraient bien tirer leur origine dans la non coïncidence entre le barycentre des charges – et +. En effet si l'on sait que le nitro rajoute des charges (+22 électrons supplémentaires), nous ne savons pas comment celles-ci sont effectivement distribuées encore moins leur nature étant donné que le milieu n'est pas considéré comme isotrope, cependant ces charges supplémentaires créent des moments dipolaires microscopiques qui tendent à modifier la distribution des dipôles le long de la molécule et de ce fait redéfinit un nouvel état d'équilibre ponctué par des modifications du barycentre final ceci débouchant sur une croissance de μ .

Par ordre décroissant, il apparaît que la HF offre une valeur plus grande que la WB97XD qui elle-même offre une valeur plus élevée que les deux valeurs B3LYP. A travers la WB97XD qui est la méthode la plus indiquée pour le calcul de μ , on a 5,185 D pour M1 et 8,402 D pour M2. Le nitro double la polarité de M1. Dans ce cas on note que l'utilisation de la B3LYP minimise légèrement la valeur de μ ; ce constat est valable pour nos deux monomères.

Globalement ces monomères présentent un moment dipolaire qui laisse espérer des propriétés optiques intéressantes confirmant les observations préalablement faites avec les propriétés optoélectroniques.

B.8.1.2. Polarisabilité et anisotropie

La polarisabilité est une propriété qui détaille la distribution des électrons dans la molécule, c'est une grandeur tensorielle notée α . Nous avons déterminé sa moyenne $\bar{\alpha}$ en 10^{-24} esu pour nos 2 monomères et avons obtenus $\bar{\alpha} = 41,791 \times 10^{-24}$ esu et $\bar{\alpha} = 46,213 \times 10^{-24}$ esu pour M1 et M2 à travers la B3LYP.

Les valeurs obtenues sont maximales à travers la B3LYP pour les deux composés. On note que la présence de NO_2 crée une augmentation significative de α , soit une augmentation de 10% du pouvoir polarisant du monomère en se référant à la valeur donnée par la B3LYP. Etant donné que, plus la polarisabilité est grande, plus le nuage électronique se déforme facilement en présence d'un champ électrique extérieur, nous notons que cette capacité à se déformer a été accrue du fait de NO_2 , La

polarisabilité pouvant être vue physiquement comme la facilité d'un édifice à se déformer sous l'action d'un champ électrique. Nous retenons ici que nos deux monomères présentent du fait des valeurs obtenues dans ce travail de bonnes polarisabilités ce qui pourrait impliquer des applications dans des dispositifs électro-optiques nécessitant des matériaux à polarisation induite élevée.

Le tenseur de polarisabilité a présenté des directions privilégiées, le calcul d'anisotropie qui s'en est suivi a permis d'obtenir pour M1, $\Delta\alpha=45,484\times 10^{-24}$ esu et $\Delta\alpha=54,504\times 10^{-24}$ esu pour M2, une hausse de 19% qui montre que l'ajout de nitro crée une modification de la réponse en régime élastique suivant les directions principales. Le milieu est anisotrope au plan optique dans M1 et M2.

B.8.1.3. Réfractivité molaire.

La réfractivité molaire (MR) est un paramètre principal qui aide à la compréhension de la relation entre la structure et les propriétés dérivées comme les propriétés optiques et optoélectroniques ; MR est un paramètre d'analyse quantitative. Nous avons obtenu par B3LYP et B3PW91 une réfractivité de 105,435 et 104,946 esu/mol pour M1 et 116,591 et 115,92 esu/mol pour M2 ; Une hausse globale de 10% de la valeur de MR.

Pour nous situer vis-à-vis de ces valeurs nous avons eu recours aux valeurs du Rubescin E en phase gazeuse de 132,887 (B3LYP) et 131,535(B3PW91) [193]. Pour lequel il a été démontré une bonne relation structure-propriété du point de vue de l'analyse de MR. Les écarts en esu/mol entre ces valeurs du Rubescin E et celles de M1 et M2 étant à faibles, nous pensons que nous pouvons suggérer que les monomères M1 et M2 présentent une bonne relation structure-propriété. Un résultat en toute cohérence avec les bonnes propriétés optoélectroniques obtenues plus haut. La hausse de la réfractivité dans M2 traduit l'existence d'une corrélation directe entre les propriétés structurales et le comportement optique.

B.8.1.4. Susceptibilité optique de premier et de second ordre

Nous avons obtenu au niveau de théorie DFT/WB97XD, une valeur de 3,182 pour M1 et de 3,336 pour M2, la capacité de déformation du nuage microscopique croit faiblement par ajout de nitro ce qui est en accord avec la croissance de souplesse initiée par NO₂. Ces valeurs montrent que les propriétés optiques de ces monomères sont très susceptibles à la présence d'un champ extérieur qui pourrait induire des modifications internes.

En outre, on observe que nos deux monomères présentent des directions privilégiées suivant lesquelles le matériau propose une susceptibilité maximale, ceci est vrai peu importe le monomère et la méthode choisie. Il y'a lieu de réaliser que le monomère M2 présente une susceptibilité moyenne

supérieure à celle de M1 excepté par HF ; et que la méthode B3LYP fournit la valeur la plus élevée pour M2 et WB97XD pour M1. La susceptibilité optique $\chi^{(1)}$ ici calculée pouvant être vu simplement comme la réponse du matériau a une excitation optique à l'ordre 1.

La direction (xx) est l'axe de meilleure réponse pour M1 contre la direction (zz) dans M2. Les deux monomères proposent des délocalisations électroniques significatives dans les 3 directions principales. Nous sommes en présence de deux matériaux pour lesquels quasiment l'ensemble de la molécule participe en cas de déformation du nuage électronique de façon élastique. Nous avons obtenu comme valeur moyenne maximale $\chi_e=3,182$ (WB97XD) pour M1 et $\chi_e=3,438$ (B3LYP) pour M2.

B.8.2. Optique non linéaire

B.8.2.1. Optique non linéaire en mode statique

L'hyperpolarisabilité moléculaire β et γ jouent un rôle central dans la compréhension de la relation structure-propriété. Le [Tableau 26](#) ci-dessous comporte la valeur totale β_T et la valeur moyenne $\bar{\gamma}$ obtenue pour nos deux monomères en mode statique.

Tableau 26: Hyperpolarisabilité de premier et de second ordre β et γ des monomères 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2) au niveau de théorie DFT/B3LYP, DFT/WB97XD, et HF sur la base 6311-G(d,p) en esu.

Molécules	2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)				2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
$\beta_T (\times 10^{-30} \text{ esu})$	6,806	12,041	16,015	15,788	9,031	16,697	54,474	52,155
$\bar{\gamma} (\times 10^{-36} \text{ esu})$	41,345	75,377	132,668	130,349	57,822	118,982	293,081	283,475

Tout comme précédemment, on remarque une dispersion entre les valeurs proposées par les différentes méthodes utilisées : la valeur maximale étant obtenue par la B3LYP, la valeur minimale par HF. Certains travaux [117], considèrent la méthode d'Hartree-Fock assez précise pour la détermination des paramètres ONL, nous retenons dans un premier temps les valeurs HF et nous comparons cela à la valeur d'une molécule de référence en optique linéaire à savoir l'urée. Toutefois la WB97XD est la plus indiquée pour les propriétés ONL.

En accord avec les travaux expérimentaux de C. CASSIDY et al. sur l'urée, $\beta_{\text{Exp Urée}}(\text{esu})=2,3 \times 10^{-30}$ [183]. Comparé à notre monomère M1 qui présente une valeur $\beta_{M1}(\text{esu})=6,806 \times 10^{-30}$ esu, nous observons que le monomère de styrylquinoléine a une hyperpolarisabilité presque 3 fois plus grande que celle de l'urée. De même le monomère M2 avec $\beta_{M2}(\text{esu})= 9,0307 \times 10^{-30}$ esu a une

hyperpolarisabilité 4 fois plus grande que celle de l'urée. Ces coefficients de comparaison seraient encore plus élevés si on considérait les valeurs données par la B3LYP, où on aurait $\beta_{M1 \text{ B3LYP}}(\text{esu}) \approx 8 \beta_{\text{Exp Urée}}(\text{esu})$; $\beta_{M2 \text{ B3LYP}}(\text{esu}) \approx 23 \beta_{\text{Exp Urée}}(\text{esu})$. Ces excellentes propriétés du niveau de théorie B3LYP sont en accord avec celles du niveau de théorie DFT/WB97XD, même si elles sont plus élevées. Il est facile de conclure au vu de ces valeurs que nos monomères constitueraient sans trop de gêne d'excellents candidats pour le remplacement de l'urée dans les dispositifs nécessitant de bonnes propriétés d'optiques non linéaire.

La Figure 38 représente les valeurs de β_T pour différentes méthodes de détermination.

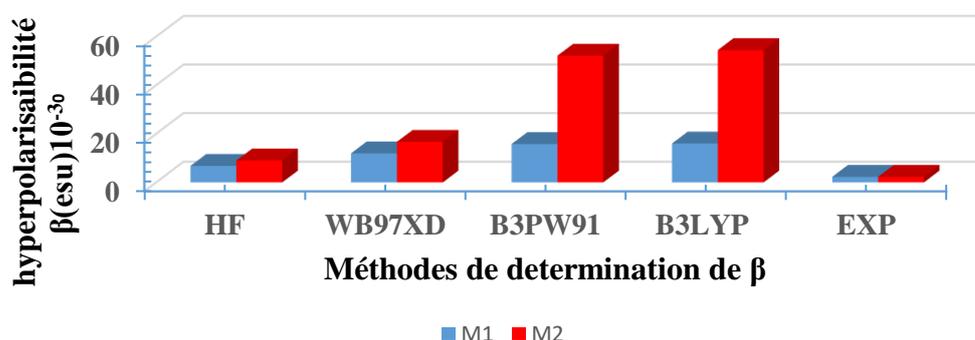


Figure 38. Influence de la méthode de calcul sur la valeur de l'hyperpolarisabilité de premier ordre totale β_T du monomère M1(R=H) et M2(R=NO₂), au niveau de théorie DFT/B3LYP, DFT/WB97XD et HF sur la base 6311G(d, p) et comparaison à la valeur expérimentale de l'urée.

EXP : $\beta_{\text{Exp Urée}}(\text{esu})=2,3 \cdot 10^{-30}$ [183] travaux expérimentaux de C. CASSIDY et al. sur l'urée.

On y perçoit clairement les écarts entre les méthodes de détermination ; notre attention permet de ranger les méthodes par ordre croissant de proposition des valeurs plus grandes de l'hyperpolarisabilité comme suit : HF < WB97XD < B3PW91 < B3LYP. La méthode la plus précise étant toutefois la **WB97XD**.

Relativement au comportement optique à l'ordre 2, nous avons obtenu une valeur moyenne de $\bar{\gamma}=132,668 \times 10^{-36}$ esu pour M1 et $\bar{\gamma}=293,081 \times 10^{-36}$ esu à travers la B3LYP qui dans le cas d'espèce fournit les résultats les plus grands, pour les résultats probables on se réfère aux valeurs de $\bar{\gamma}=75,377 \times 10^{-36}$ pour M1 et $\bar{\gamma}=118,982 \times 10^{-36}$ pour M2 du calcul WB97XD. Il s'en suit par comparaison à la valeur expérimentale de l'urée $\bar{\gamma}=48 \times 10^{-36}$ esu que dans M1, $\bar{\gamma}$ est 2,7 fois supérieure à celle de l'urée tandis que dans M2, $\bar{\gamma}$ est 6 fois supérieure. L'ajout de nitro crée une croissance de l'hyperpolarisabilité d'ordre 2 de 120% de la valeur initiale dans M1. Au niveau WB97XD, $\bar{\gamma}_{M1}$ est légèrement supérieur à la valeur de l'urée tandis que $\bar{\gamma}_{M2}$ est deux fois plus grand que l'urée.

Sur l'influence de la polymérisation, si l'on compare les résultats B3LYP aux résultats des polymères formés grâce à ces deux monomères par Guichaoua et al [88] sur la même base on a : $\beta_{P1 \text{ B3LYP(esu)}} = 17,36 \times 10^{-30}$ esu et $\beta_{P2 \text{ B3LYP(esu)}} = 89,606 \times 10^{-30}$ esu soit $\beta_{P1 \text{ B3LYP(esu)}} \approx \beta_{M1 \text{ B3LYP(esu)}}$ et $\beta_{P2 \text{ B3LYP(esu)}} \geq \beta_{M2 \text{ B3LYP(esu)}}$. Au vu de ces résultats, le monomère M1 possède une hyperpolarisabilité assez proche de celle du polymère (P1) constitué à partir de lui dans cette étude, ce qui montre que nos résultats peuvent être une nouvelle base de données assez correcte sur ce composé et plus encore, le résultat montre à suffisance que la connaissance du comportement optique du monomère peut constituer une base fiable pour spéculer sur les propriétés futures des polymères. La propagation de l'unité le long d'une chaîne polymérique ne créant pas toujours des améliorations subséquentes de l'information d'optique non linéaire préalablement disponible dans le monomère.

Par contre, le Polymère P2 formé à partir de M2 présente une hyperpolarisabilité plus grande de 39% par rapport au monomère M2; on peut penser qu'à l'échelle du polymère, l'action de NO_2 s'accroît un peu plus et on assiste à une augmentation de l'amplitude du mouvement inélastique des dipôles en présence de champ fort ; l'hyperpolarisabilité pouvant être vue de façon encore plus simple comme étant la capacité de déformation du nuage électronique en présence d'un champ à l'échelle microscopique. Plus il y'a visiblement de groupe nitro le long de la chaîne, plus forte est la capacité de déformation du nuage électronique. Plus la chaîne est longue plus il y'a d'électrons dans le système, de ce fait l'insertion de nombreux nitro crée une croissance de la délocalisation sur des longueurs plus grandes d'où la croissance des propriétés optiques non linéaires dans le polymère qui seront meilleures que celles du monomère.

B.8.3. Optique non linéaire en mode dynamique

Le comportement d'optique non linéaire étudié ici est celui dû à la présence d'une excitation extérieure de fréquence $\omega = 0,043 \text{ au} = 1059,6 \text{ nm}$ qui correspond à l'action d'un laser sur M1 et M2.

B.8.3.1 Hyperpolarisabilité du premier ordre

L'hyperpolarisabilité de premier ordre de nos deux monomères en régime dynamique reporté dans le [tableau 27](#) ci-dessous fait état d'une amélioration lors du passage de M1 à M2.

Nous obtenons pour M1, $\beta_T = 32,725 \times 10^{-30}$ esu et $\beta_T = 195,880 \times 10^{-30}$ esu pour M2. Des valeurs en croissance de 104% et 259% comparées à celles du régime statique.

En régime dynamique, M1 et M2 présentent une meilleure hyperpolarisabilité de premier ordre comparativement à celle du mode statique et de facto au-dessus de celles de l'urée. Au niveau WB97XD on obtient en effet $\beta_{M1(\text{esu})} = 20,254 \times 10^{-30}$ esu, une valeur 8 fois plus grande que celle de l'urée et $\beta_{M2(\text{esu})} = 34,524 \times 10^{-30}$ esu, une valeur 15 fois supérieure à celle de l'urée.

Tableau 27: Valeurs des composantes sélectionnées de l'hyperpolarisabilité dynamique de premier ordre β (-2ω , ω , ω) à la fréquence $\omega = 0,043$ a.u. = 1059,6 nm pour les monomères 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2). Les valeurs sont données en 10^{-30} esu

Molécules	2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)				2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
β_{xxx}	-9,086	-19,813	-31,954	-30,972	3,393	9,863	49,068	47,117
β_{yyy}	0,484	0,746	0,797	0,707	-0,032	0,05	-2,329	-2,336
β_{zzz}	1,3138	1,98749	2,12064	2,14669	-5,07045	-11,6569	-77,7748	-70,374
β_x	-8,816	-19,79	-31,948	-30,945	10,91	24,441	125,445	118,114
β_y	-1,185	-2,242	-4,667	-4,599	-3,557	-8,306	-49,028	-46,667
β_z	3,563	3,682	5,336	5,395	-9,878	-22,926	-142,228	-131,062
β_T	9,583	20,254	32,725	31,746	15,141	34,524	195,88	182,499

L'anisotropie du tenseur montre que le transfert de charges intramoléculaire se déroule principalement suivant l'axe des x, et faiblement suivant l'axe des z dans M1, la contribution de l'axe en y étant très faible voire négligeable. L'insertion du nitro modifie la topologie électronique ce qui se manifeste par un changement dans la direction de forte délocalisation. On passe d'une prépondérance de l'axe des x à celle des z, le cas inverse à celui observé dans M1. Plus simplement l'insertion du nitro induit un déplacement des électrons du site donneur qu'est le cycle benzène vers le groupement de MMA en passant par l'accepteur qu'est la quinoléine, qui dans ce cas se comporte comme un transmetteur et laisse passer le flux d'électrons vers le MMA. Il se déduit aisément que par ajout de l'accepteur fort que constitue le nitro, le système cherche à délocaliser sur la longueur de chaîne la plus longue possible pour remédier aux effets du champ extérieur. Un comportement qui contraste avec celui de M1, où la structure D-T-A est quasiment respectée, la présence du MMA entraînant des effets minimes rapportés sur l'axe des z. La délocalisation permet aux électrons de passer du benzène à la quinoléine sans besoin de longueur de conjugaison supplémentaire.

B.8.3.2. Hyperpolarisabilité dynamique du second ordre

L'hyperpolarisabilité de second ordre dynamique en présence de la fréquence $\omega = 0.043$ au affiche un comportement différent à celui du mode statique. Les valeurs en régime dynamique sont reportées dans le Tableau 28 ; on y observe que l'on passe de $\bar{\gamma} = 132,668 \times 10^{-36}$ esu à $\bar{\gamma} = 321,190 \times 10^{-36}$ esu dans M1 soit une croissance 142% lors du changement de régime. Le matériau offre une meilleure réponse optique d'ordre 2 en régime dynamique.

L'insertion du nitro génère une forte hausse de $\bar{\gamma}$ d'un taux de 292% correspondant au passage de $\bar{\gamma} = 321,190 \times 10^{-36}$ esu dans M1 à $\bar{\gamma} = 1261,048 \times 10^{-36}$ esu dans M2. Du comportement statique au

comportement dynamique l'on remarque une croissance avec un taux de 542% dans M2. En présence du nitro les modifications dans le comportement optique dynamique sont beaucoup plus fortes qu'en son absence.

En régime dynamique, l'hyperpolarisabilité de second ordre de M1 est 6,68 fois meilleure que celle de l'urée tandis que celle de M2 est de 26,27 fois supérieure avec la méthode B3LYP.

Tableau 29: Valeurs des composantes sélectionnées de l'hyperpolarisabilité dynamique de second ordre $\gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ à la fréquence $\omega = 0,042827$ a.u. = 1064 nm pour les monomères 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2). Les valeurs sont données en 10^{-36} esu.

Molécules	2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)				2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
γ_{xxxx}	281,058	609,326	1462,16	1423,27	71,904	223,984	1007,39	966,516
γ_{yyyy}	4,374	8,16	13,971	13,837	6,551	17,698	51,856	51,652
γ_{zzzz}	5,308	8,666	10,634	10,815	125,473	275,07	1765,35	1580
γ_{xxyy}	5,825	13,173	35,139	33,14	10,316	38,115	175,324	170,698
γ_{yyzz}	2,165	4,187	6,729	6,676	13,972	37,6	200,547	189,112
γ_{xxzz}	1,182	5,574	17,725	17,801	98,353	251,531	1364,45	1263,77
$\bar{\gamma}$	61,817	134,404	321,19	312,631	89,842	234,249	1261,048	1169,066

B.8.3.3. Susceptibilité du second ordre (χ^2)

La susceptibilité optique non linéaire d'ordre 2 de nos deux systèmes a été reportée dans le **Tableau 30**. Le tenseur $\chi^{(2)}$ représente la capacité à répondre au niveau macroscopique et à l'ordre 2 à une excitation optique ou électrique de nos matériaux.

Tableau 30: Quelques composantes de la susceptibilité optique de second ordre $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ à la fréquence $\omega = 0,042827$ a.u. = 1064 nm pour les monomères 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2). Les valeurs sont données en pmV^{-1}

Molécules	2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)				2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
$\chi^{(2)}_{xxx}$	-11,587	-27,003	-38,392	-38,436	3,907	13,146	60,894	55,118
$\chi^{(2)}_{yyy}$	0,618	1,017	0,958	0,877	-0,037	0,067	-2,89	-2,733
$\chi^{(2)}_{zzz}$	1,675	2,709	2,548	2,664	-5,838	-15,536	-96,519	-82,324
$\chi^{(2)}_x$	-11,243	-26,971	-38,385	-38,402	12,561	32,575	155,678	138,17
$\chi^{(2)}_y$	-1,512	-3,055	-5,607	-5,707	-4,095	-11,071	-60,845	-54,591
$\chi^{(2)}_z$	4,544	5,018	6,411	6,695	-11,373	-30,556	-176,507	-153,317
$\chi^{(2)}_{\text{tot}}$	12,221	27,603	39,319	39,397	17,432	46,015	243,089	213,488

Il en vient un comportement anisotropique dans lequel il y'a une forte délocalisation électronique suivant l'axe (XXX) dans M1 et suivant l'axe (ZZZ) dans M2. A l'échelle macroscopique la susceptibilité totale $\chi_{tot}^{(2)}$ de M1 est de $39,319 \text{ pmV}^{-1}$. L'observation du tenseur de M1 nous laisse transparaitre que le matériau ne présente pas la même réponse optique dans toutes les directions, il existe des directions suivant lesquelles celui-ci propose une réponse très élevée : cas de la direction suivant (xxx), tandis que suivant certaines directions il a une réponse à une excitation extérieure assez faible : (yzz), (xxz) etc.

Les modifications des directions de délocalisations observées dans M2, contribuent à l'obtention de $\chi_{tot}^{(2)}=243,089 \text{ pmV}^{-1}$, une susceptibilité 6 fois plus grande que celle de M1. Mais aussi une valeur 4 fois plus grande que les 60 pmV^{-1} recommandé pour la fabrication de dispositifs de SHG efficaces [35]. Les susceptibilités totales $\chi_{tot}^{(2)}$ calculées de M1 et M2 sont 39 et 243 fois supérieures à celles du $\chi_{quartz}^{(2)} = 1 \text{ pm/V}$ [117], matériau de référence pour la SHG.

Globalement nous voyons que nos deux monomères présentent un comportement pour la génération de secondes harmoniques (SHG) assez intéressant et l'existence de directions privilégiées n'est que la conséquence de la présence d'une anisotropie non nulle peu importe le monomère et la méthode utilisée dérivant de la distribution non homogène des dipôles dans les 2 systèmes moléculaires.

B.8.3.4. Susceptibilité optique du troisième ordre (χ^3)

La susceptibilité optique non linéaire d'ordre 3, à travers son tenseur $\chi^{(3)}$ renseigne sur la capacité de déformation au niveau macroscopique et à l'ordre 3 du nuage. Au plan pratique l'exploration de $\chi^{(3)}$ permet de prévoir des applications du matériau dans la génération de la 3^e harmonique. Au niveau de théorie DFT/WB97D, nous avons obtenus dans M1 une valeur totale $\chi_{tot}^{(3)}=20,367 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ et dans M2 $\chi_{tot}^{(3)}=34,715 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$, soit une croissance de 58% de la valeur initiale dans M1 suite à la présence du nitro. Les différentes valeurs obtenues de la susceptibilité optique non linéaire totale d'ordre 3 de nos deux systèmes a été reportée dans le [Tableau 30](#).

Le comportement à l'ordre 3 dans M1 est gouverné par la composante en (xxxx), tandis qu'il ne se produit qu'une sollicitation très faible des deux autres composantes principales a savoirs (yyyy) et (zzzz). Dans M2, la délocalisation créée par le nitro réduit le déplacement uniaxial et favorise une contribution plus significative de toutes les directions principales. Le nuage se déforme plus fortement suivant les directions z et x, mais la participation de y n'est pas négligeable.

Pour regarder l'influence de la polymérisation sur cette grandeur, il s'en suit que M1 conduit à un polymère dans lequel la susceptibilité expérimentale d'ordre 3 déterminée est $\chi^{(3)} = 39,8 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ [36, 117]. Une valeur assez proche de celle du monomère mais légèrement plus basse de 7%, en nous référant aux résultats de la B3PW91 ou $\chi^{(3)}_{\text{tot}} = 43,140 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$. Si l'on s'en tient à ces valeurs, il est dès lors possible de dire que la styrylquinoléine semble préserver ses propriétés initiales de l'unité monomère sur de longues distances de manière efficace. Les effets de second ordre issus de la duplication ne réduisant que faiblement au final l'activité optique à l'ordre 3.

Tableau 31: Quelques composantes de la susceptibilité de troisième ordre $\chi^{(3)}(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ à la fréquence $\omega = 0,042827 \text{ a.u.} = 1064 \text{ nm}$ pour les monomères 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1) et 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2). Les valeurs sont données en $10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$.

Molécules	2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1)				2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)			
	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91	HF	WB97XD	B3LYP	B3PW91
$\chi^{(3)}_{xxxx}$	39,854	92,337	195,334	196,395	9,205	33,194	139,009	125,716
$\chi^{(3)}_{yyyy}$	0,62	1,236	1,866	1,909	0,839	2,623	7,155	6,718
$\chi^{(3)}_{zzzz}$	0,753	1,313	1,421	1,492	16,063	40,764	243,598	205,513
$\chi^{(3)}_{xxyy}$	0,826	1,996	4,694	4,573	1,321	5,648	24,193	22,203
$\chi^{(3)}_{yyzz}$	0,307	0,634	0,899	0,921	1,789	5,572	27,673	24,598
$\chi^{(3)}_{xxzz}$	0,168	0,845	2,368	2,456	12,591	37,276	188,279	164,38
$\chi^{(3)}_{\text{tot}}$	8,766	20,367	42,909	43,14	11,501	34,715	174,01	152,062

Lors du passage de M2 à P2, toujours par la méthode B3PW91, on remarque que les effets de second ordre réduisent de 25% la qualité de la réponse optique ce qui permet d'obtenir au plan expérimental $\chi^{(3)}_{\text{tot}} = 114 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ à l'issue de la duplication le long de la chaîne. Toutefois ces observations restent dépendantes d'une analyse poussée sur l'impact des indices de polymérisation.

De l'évaluation comparative à la valeur référence du verre de silice (SiO_2), $\chi^{(3)} = 2 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ [117], il est possible de conclure que ces deux monomères sont de très bons candidats pour la génération de la troisième harmonique THG.

B.8.3.5. Influence du méthacrylate de méthyle sur les propriétés d'optique linéaire et non linéaire

B.8.3.5. a) Anisotropie linéaire et hyperpolarisabilité de second ordre

La nouvelle distribution spatiale en présence de nitro et de MMA crée une réduction de $\Delta\alpha$ de 3% au niveau HF, une réduction plus forte cependant de 11% par calcul DFT, tout se passe comme si

la ramification de la chaîne principale permet de réduire l'anisotropie de la polarisabilité dans ces matériaux à base de 2-styrylquinoléine en compensant les effets du nitro.

Pour l'investigation à des ordres supérieurs, en ce qui concerne l'influence de la fonctionnalisation au MMA sur les propriétés d'optique non linéaire, nous remarquons que le passage de M02 au monomère M2, entraîne une diminution de 7% par HF et une amélioration de 18% (B3LYP, B3PW91) de la valeur de $\bar{\gamma}$.

L'ajout d'électrons supplémentaires issus du MMA donne lieu à une grande densité électronique dans le système, l'amplitude du transfert de charges intramoléculaire est plus forte dans le monomère sous l'irradiation ce qui de notre point de vue conduit à cette croissance de la valeur de $\bar{\gamma}$. L'hyperpolarisabilité β_T présente un comportement identique à celui de $\bar{\gamma}$ mais avec une croissance faible de 3% pour une forte décroissance de 23% au niveau HF.

En l'absence de cohabitation entre le nitro et le MMA, il s'en suit une croissance plus faible de 4% (B3LYP, B3PW91) et une réduction du même ordre par le calcul ab-initio de la valeur $\bar{\gamma}$ à l'issue de la fonctionnalisation de la molécule intrinsèque. On est tenté de généraliser que pour cette famille de chromophores, plus la chaîne carbonée principale est dense électroniquement plus forte sera l'hyperpolarisabilité de second ordre en mode dynamique.

En ce qui concerne l'hyperpolarisabilité de premier ordre, le retrait du nitro entraîne une croissance plus forte de la valeur de β_T comparativement au cas où le nitro est présent. En effet on enregistre 47% par HF, 17% par B3LYP et 16% par B3PW91 de taux de croissance de β_T en mode dynamique lorsqu'on passe de la molécule intrinsèque de 2-styrylquinoléine(M01) au monomère intrinsèque de 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M1).

B.8.3.5. b) Susceptibilité de premier ordre (χ^1)

La détermination de la susceptibilité électrique de premier ordre $\chi^{(1)}$ nous limite à la compréhension du comportement en régime linéaire. La fonctionnalisation au MMA de M01 et M02 participe à une modification de la distribution spatiale. L'insertion du MMA rajoute à cette chaîne linéaire une ramification et l'existence de groupements dans la direction (zz) jusque-là non sollicitée par le transfert intramoléculaire de charges. Cette différence géométrique entre les molécules initiales et les monomères dérivés crée une réponse optique d'ordre 1 dans les plans (xz) et (yz) et met fin à la nullité précédemment observée.

Le passage de M01 au monomère M1 s'accompagne d'une réduction de la prépondérance de la réponse du matériau suivant les axes principaux (xx) et (yy). En effet on assiste à une réduction de l'intensité suivant les directions (xx) et (yy) et en simultané il y'a une croissance quasi proportionnelle

suivant la direction (zz). La fonctionnalisation au MMA modifie la topologie spatiale du nuage électronique et le comportement suivant les axes dans la molécule intrinsèque.

Par contre le passage de M02 au monomère M2, modifie la direction principale et prépondérante de meilleure réponse optique d'ordre 1. L'axe des x qui constituait l'axe de meilleure réponse cède sa place à l'axe des z auparavant minoritaire. La prépondérance de la réponse s'effectue dès lors suivant les axes (zz) et (xx) et de façon minime suivant (yy). Cette modification montre que l'association 2-styrylquinoléine et MMA permet l'obtention d'un matériau dont la réponse optique d'ordre 1 est gouvernée par le MMA.

Au niveau de la réponse macroscopique moyenne, on remarque que la fonctionnalisation crée une décroissance de 17% de la susceptibilité électrique d'ordre 1 au niveau de théorie B3LYP, une tendance confirmée par les fonctionnelles HF et WB97XD. Le monomère intrinsèque se déforme plus facilement sous l'action d'un champ électrique ce qui précise l'intérêt d'utilisation comme interrupteur optique. A l'opposé du monomère intrinsèque, dans le monomère dopé, la réponse optique moyenne à l'échelle macroscopique signale une hausse de la rigidité de déformation du nuage. On a au niveau B3LYP, une hausse de 10% de la rigidité électronique linéaire sous l'action d'un champ. Un comportement confirmé par toutes les méthodes DFT à l'opposé de la HF qui propose une décroissance de 6%. Tout se passe comme si, en présence combinée du nitro et du MMA, l'augmentation de la densité électronique et la géométrie moléculaire du monomère M2 conduisent à l'obtention d'un nuage électronique qui se déforme moins facilement sous l'action d'un champ électrique que celui ne disposant pas de nitro. En somme, ces deux matériaux feraient de bons clients pour des applications en optique linéaire.

B.8.3.5. c) Susceptibilité de second ordre (χ^2)

Sur l'influence du MMA sur $\chi_{tot}^{(2)}$, par comparaison aux monomères, nous ressortons que lorsque l'on passe de la molécule intrinsèque au monomère intrinsèque, il s'en suit au niveau de théorie Hartree Fock une hausse de $\chi_{tot}^{(2)}$ traduite par l'obtention de 12,221 pm/v dans M1 contre 10,798 pmV⁻¹ dans M01. Cependant ce comportement n'est pas généralisé au niveau de théorie B3LYP et B3PW91 ou on enregistre une décroissance de 16%.

L'analyse de l'apport du MMA dans les composés avec du nitro est elle aussi non linéaire et dépendante de la méthode de calcul, car on n'enregistre malheureusement pas une convergence des 4

méthodes. Toutefois, conformément au calcul ab-initio nous observons une diminution de la susceptibilité totale de 37% de M02 à M2. Une tendance confirmée par la fonctionnelle B3PW91 qui propose une baisse de 8%. Cependant la B3LYP qui constitue elle aussi une méthode très précise propose une hausse de 2% par ajout de MMA permettant de passer de 237,948 pmV⁻¹ dans M02 à 243,089 pmV⁻¹ dans le monomère M2.

B.8.3.5. d) Susceptibilité de troisième ordre (χ^3)

Enfin l'incidence de l'ajout du MMA, montre que de la molécule intrinsèque au monomère intrinsèque, on a une diminution de la susceptibilité d'ordre 3 de 54% valable à travers toutes nos méthodes excepté la WB97XD qui renseigne 48% de taux de décroissance. La cohabitation MMA et nitro produit un nouvel état optique d'ordre 3 dans le monomère qui s'articule sur une diminution minimale de $\chi^{(3)}_{\text{moy}}$ de 12% ce à travers la B3LYP ; La baisse est plus forte par la B3PW91 à savoirs 21%. L'insertion de MMA à l'issue des calculs DFT montre une réduction de la réponse optique d'ordre 3 lors du passage des molécules aux monomères.

Conclusion

Parvenu au terme de cette section, il aura été question tout au long de celle-ci de présenter les résultats obtenus pour monomères obtenus par la fonctionnalisation des deux chromophores à la base de cette thèse à savoirs M01 et M02. Les résultats ont été discutés en comparaison avec les composés de référence en optique non linéaire et dans les dispositifs optoélectroniques. L'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés électro-optiques de nos matériaux chromophoriques à base de 2-styrlquinoléine a été mis en évidence. Nous allons à présent régarder l'influence du dopage sur les propriétés des monomères fonctionnalisés constitués. Le but étant de concevoir de nouveaux matériaux performants pour l'optique et l'électronique à travers le dopage. La présentation de ces résultats constitue l'essentiel de la partie C.

Partie C : DOPAGE DES MONOMERES PHOTOCHROMIQUES

A partir de nos échantillons vus de la partie B, nous avons conçu de nouveaux matériaux intégrant le potassium dans la chaîne linéaire principale. Les structures optimisées ont été présentées au chapitre 2. Il s'agit notamment des matériaux : *2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un atome de potassium (M3)*, *2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à deux atomes de potassiums (M4)*, *2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un atome potassium (M5)*.

C.1. Paramètres moléculaires

Nous avons reporté dans les tableaux S9 à S14 de l'annexe les distances interatomiques obtenues à travers nos 4 méthodes de calculs, ceci en accord avec la labélisation utilisée pour nos structures optimisées.

Les types d'angles dépendent fortement de la distribution des doubles liaisons C=C et du type de dopants présents dans les systèmes, tandis que les valeurs des angles dépendent des méthodes, des effets des dopants et de l'environnement chimique.

On note que la nature et la longueur des liaisons atomiques au sein de nos molécules dépendent non seulement de la liaison étudiée mais aussi de la méthode et de l'environnement de la liaison. Il ne se dégage pas ici une méthode qui soit la plus précise car suivant la liaison considérée une méthode peut s'avérer précise ou moins précise. Toutefois nos 4 méthodes se montrent assez efficaces dans la détermination des liaisons même si cela n'est pas réalisé au même niveau de précision. Nous n'enregistrons pas d'incertitudes qui soient supérieures ou égales à 1%. Globalement nous estimons les méthodes choisies indiquées pour la suite de l'étude.

C.1.1. Monomère 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3)

C.1.1.1. Longueurs des liaisons

A titre d'illustration nous nous sommes intéressés aux longueurs des liaisons autour de la liaison éthylénique. La valeur expérimentale de la liaison C9-C10 dans la molécule initiale de 2-styrylquinoléine intrinsèque est de 1,471(Å), à travers la HF cette valeur est exactement obtenue d'où une incertitude nulle qui montre que la HF est très précise pour la détermination de la longueur de cette liaison. Par contre à travers les 3 méthodes DFT les valeurs obtenues sont plus petites que la valeur expérimentale, on a une incertitude de 0,54 par la WB97XD qui est la fonctionnelle DFT la plus précise.

Pour la liaison C11-C12, la B3LYP propose une longueur de 1,457 Å associée à une incertitude de 0,001 : c'est la méthode la plus proche de la valeur expérimentale de **1,456 Å** obtenue dans la 2-SQ. La B3PW91 donne pour la même liaison une longueur de 1,453 Å associée à une incertitude de 0,002. Enfin A travers la HF on a une longueur de liaison de 1,469 Å avec une incertitude de 0,009. Les 3 méthodes proposent de bonnes approximations de la valeur expérimentale qui est de 1,457 Å

C.1.1.2. Angles valenciens

Pour explorer l'efficacité de nos fonctionnelles à la détermination des angles valenciens dans le monomère M3 nous nous limitons à l'angle (C10, C11, C12) au niveau du transmetteur qui est présent dans les trois systèmes et dont la nature n'est pas modifiée par les méthodes.

Du calcul d'incertitude effectué et disponible dans le [Tableau 32](#), il ressort que nos 4 méthodes se montrent assez précises dans la détermination de l'angle (C10, C11, C12). Les résultats théoriques sont tous plus grands que la valeur expérimentale. On s'aperçoit que les méthodes DFT sont plus précises que la méthode HF, en effet c'est à travers la WB97XD que l'on a la valeur de 127,24 degrés qui est la plus proche de la valeur expérimentale qui est de 127 degrés. Les différences observées pourraient être inhérentes à l'action du MMA et du potassium lorsque l'on passe de la 2-styrylquinoléine intrinsèque M01 au monomère M3.

Tableau 32: Valeurs expérimentales et théoriques de l'angle du transmetteur en degré (°) dans le 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3) et le 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4).

ANGLE	EXP	HF	Δ	B3LYP	Δ	WB97XD	Δ	B3PW91	Δ
M3									
C10=C11-C12	127 ^a	127,65	0,51	127,56	0,44	127,24	0,19	127,47	0,37
M4									
C10=C11-C12	127	127,53	0,41	127,49	0,38	127,07	0,06	127,41	0,32
M5									
C10=C11-C12	127	125,89	-0,87	126,13	-0,68	126,39	-0,48	126,29	-0,56

^a G. Valle et al. 1986 [129]

Ou Δ représente l'incertitude absolue.

C.1.2. Monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4)

C.1.2.1. Longueurs des liaisons

Tout comme pour M3, nous dirons que les longueurs des liaisons atomiques et leur nature au sein de nos molécules dépendent à la fois de la liaison étudiée et de l'environnement chimique.

Il ne se dégage pas ici une méthode qui soit la plus précise car suivant la liaison considérée une méthode peut s'avérer précise ou moins précise. Toutefois la DFT/ B3LYP et la HF sont assez précises de façon moyenne.

Nous obtenons une incertitude de 0,299 (HF), -0,272 (WB97XD), -0,591 (B3LYP) et -0,850 (B3PW91) dans la détermination de la longueur de la liaison C9-C10 par comparaison à sa valeur dans la molécule initiale de 2-styrylquinoléine intrinsèque. Après ajout du deuxième potassium les méthodes perdent légèrement de la précision dans l'évaluation de cette longueur, la HF surestime la longueur tandis que les méthodes DFT la sous évalue.

La B3LYP et la WB97XD sont dans ce cas, les méthodes les plus proches de la valeur expérimentale de **1,456** (Å). Cependant la B3PW91 avec 0,082 d'incertitude est la méthode la plus précise pour la détermination de la longueur entre C11 et C12 et la WB97XD la plus indiquée avec 0,150 d'incertitude pour la longueur de la double liaison C10=C11.

On observe que la longueur des doubles liaisons C=C est fortement tributaire à la fois de la méthode de calcul, la B3LYP proposant les valeurs les plus élevées, de l'environnement direct de l'atome et du groupement chimique auquel il appartient.

C.1.2.2. Angles valenciens

Pour explorer l'efficacité de nos fonctionnelles à la détermination des angles valenciens dans le monomère M4 tout comme précédemment nous nous limitons à l'angle (C10, C11, C12) au niveau du transmetteur dont les valeurs théoriques et expérimentales sont reportées dans le [Tableau 32](#). Il ressort que nos 4 méthodes se montrent de nouveau assez précises dans la détermination de l'angle (C10, C11, C12), bien que les résultats théoriques soient tous plus grands que la valeur expérimentale.

On s'aperçoit que les méthodes DFT sont de nouveau plus précises que la méthode HF. On assiste à une augmentation de la précision de calcul des méthodes DFT et HF et plus spécifiquement de la WB97XD qui propose une valeur de 127,07 degrés qui est assez proche de la valeur expérimentale de 127 degrés. On est tenté de conclure que l'ajout du second potassium améliore la précision des méthodes théoriques.

C.1.3. Monomère 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5)

C.1.3.1. Longueurs des liaisons

Dans le monomère M5, les fonctionnelles B3LYP et B3PW91 offrent les mêmes valeurs pour les liaisons éthyléniques. Elles sont cependant légèrement en dessous pour l'évaluation de la longueur

Thèse de Doctorat/Ph.D en PHYSIQUE /Sciences des Matériaux NOUDEM Patrick |2023

C9-C10, et au-dessus des valeurs expérimentales pour les liaisons C10=C11, C11-C12. La WB97XD converge de façon absolue vers la valeur expérimentale pour la longueur de la double liaison, elle est aussi plus précise que la HF dans l'estimation des longueurs C9-C10 et C11-12.

La cohabitation du potassium et du nitro dans M5 rend les méthodes assez précises dans l'évaluation des longueurs, toutes les méthodes peuvent surestimer et sous-estimer une longueur tout dépendra de la liaison en question et de son environnement chimique immédiat et lointain. Il ne se dégage pas ici une méthode qui soit la plus précise car suivant la liaison considérée une méthode peut s'avérer précise ou moins précise. Toutefois la WB97XD suivie de la B3LYP et la B3PW91(même rang) sont assez précises de façon globale.

C.1.3.2. Angles valenciens

Les valeurs des angles de liaison obtenues par les méthodes HF et DFT sont très proches par comparaison aux données expérimentales disponibles dans la littérature pour M02.

A travers le [Tableau 32](#) où nous avons reporté les valeurs théoriques de l'angle (C10, C11, C12) ; il ressort une perte de la précision dans l'évaluation de l'angle à travers toutes les méthodes. Cette fois les méthodes proposent des valeurs en dessous de la valeur expérimentale contrairement aux cas précédents où les valeurs théoriques étaient supérieures. On est tenté de penser au vu des résultats que la cohabitation entre le groupe nitro et l'atome de potassium tendent à réduire la précision des méthodes théoriques qui toutefois proposent des résultats acceptables et valides. La B3LYP pour le cas de M5 est la fonctionnelle la plus cohérente avec le résultat expérimental.

C.2. Spectres de vibrations

Tout comme pour les monomères M1 et M2, nous nous intéressons aux déformations d'étirement (ν), de torsion (τ), dans le plan (δ) et hors du plan (γ) mais aussi à la flexion ρ de quelques liaisons sélectionnées présentes dans nos monomères, en nous limitant aux résultats B3LYP. Notre analyse est faite en poursuivant la comparaison en grande partie à l'étude de spectroscopie vibrationnelle de la molécule d'acide 2-[(E)-2-phénylthényl] quinoléine-5-carboxylique par Rajeev T. Ulahannan et al. [166] dont l'étude vibrationnelle complète est disponible (théorie et expérience).

Les spectres IR et Raman obtenus par notre calcul théorique révèlent l'absence de fréquences imaginaires dans les composés M3, M4 et M5. Les spectres IR avec l'activité IR en ordonnée et la fréquence en abscisse (cm^{-1}) ainsi que les spectres Raman où sont portés en ordonnée, l'activité Raman et en abscisse les fréquences sont présentées sur les figures 38 à 43.

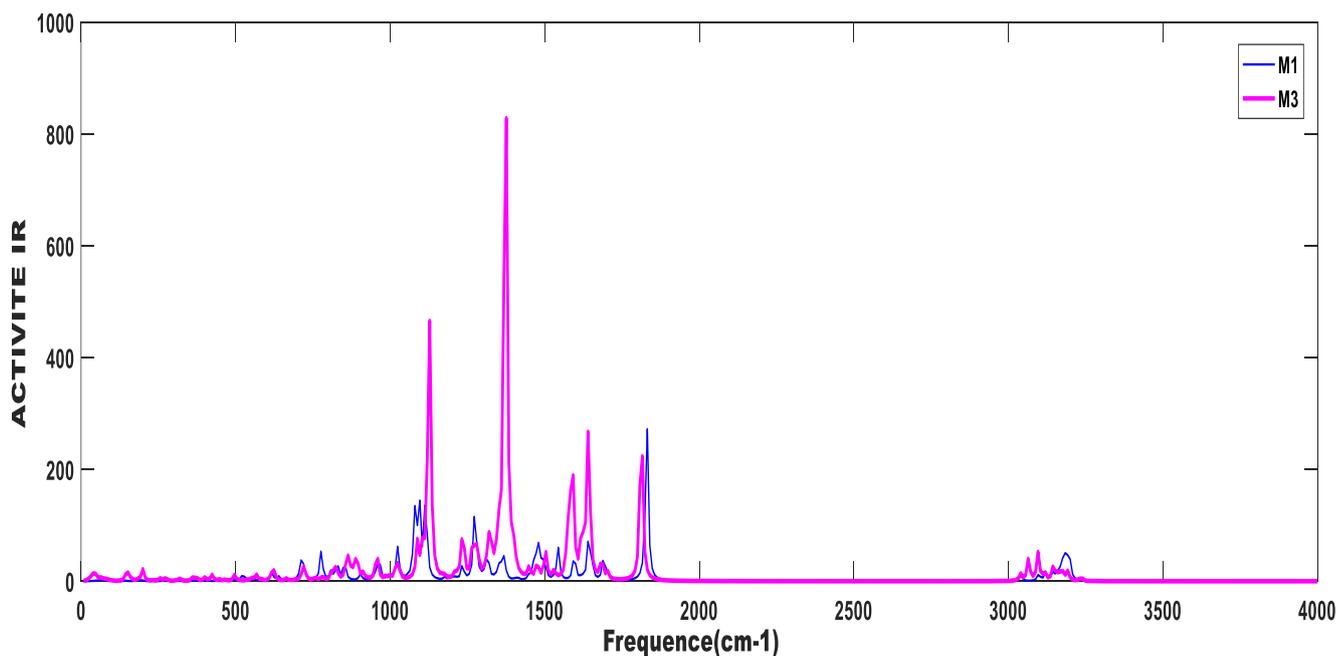


Figure 39. Spectre vibrationnel IR du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3) en utilisant la DFT/B3LYP dans la base 6311G (d,p).

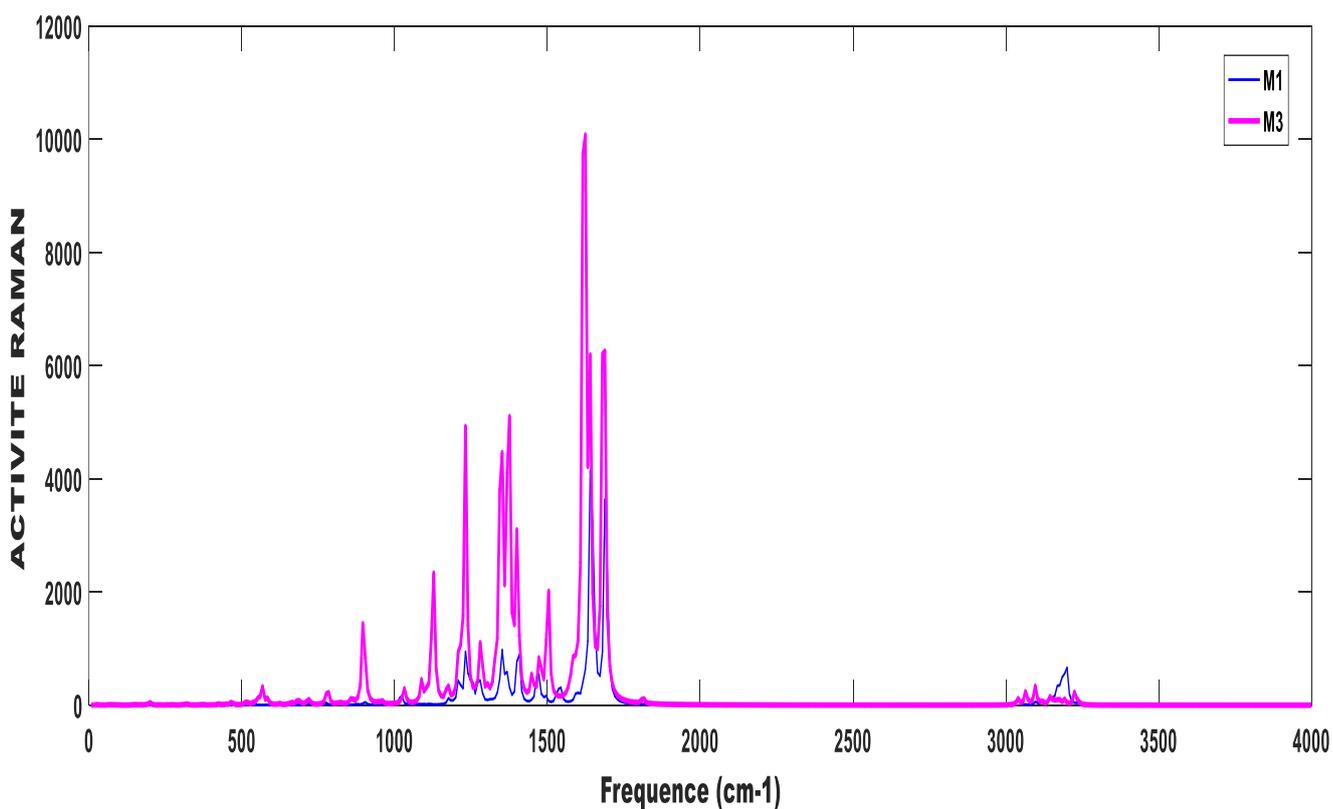


Figure 40. Spectre vibrationnel RAMAN du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3) en utilisant la DFT/B3LYP dans la base 6311G (d, p).

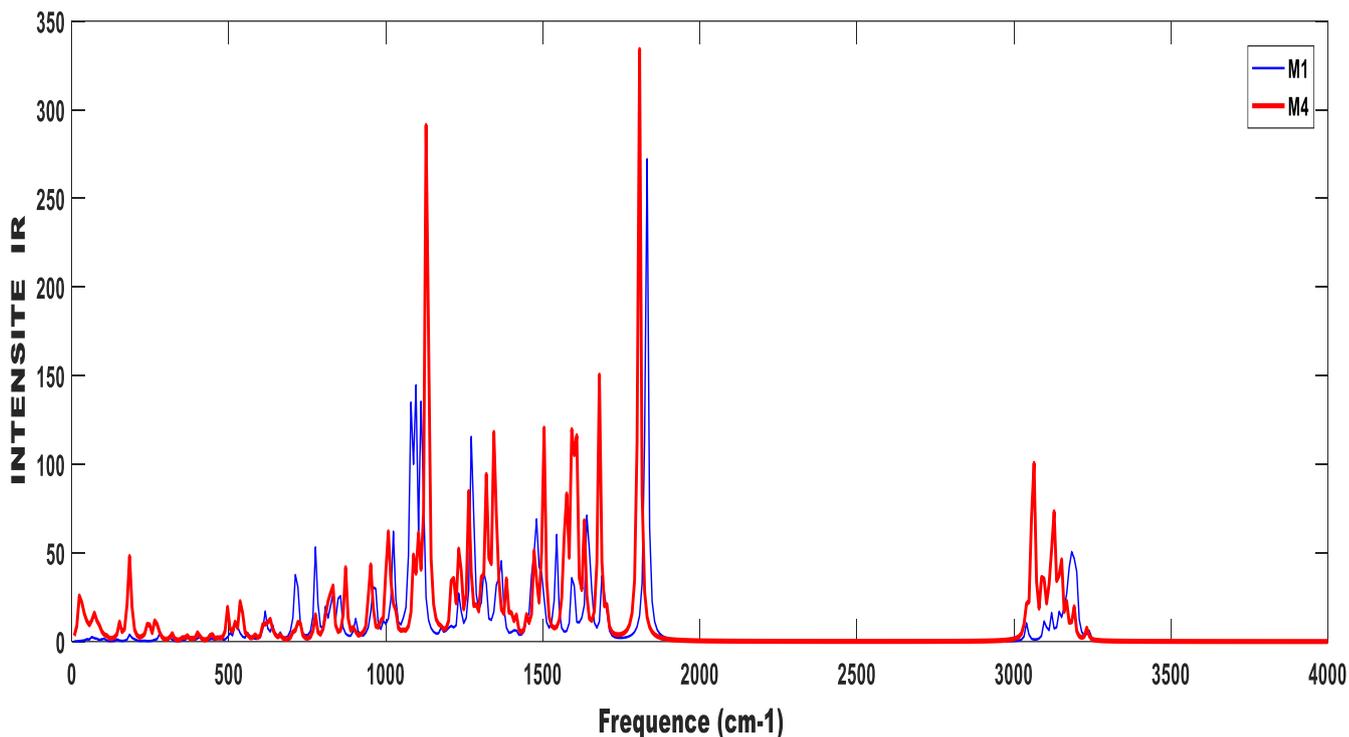


Figure 41. Spectre vibrationnel IR du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4) en utilisant la DFT/B3LYP dans la base 6311G (d,p).

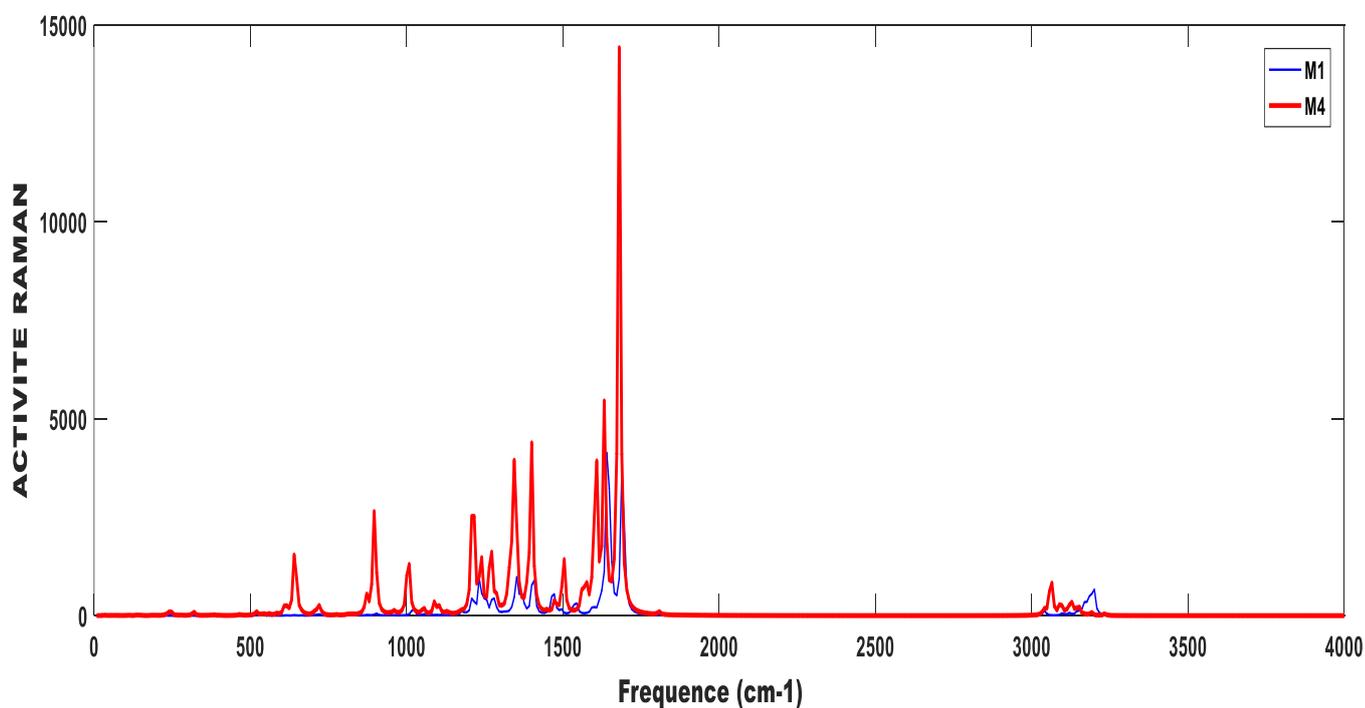


Figure 42. Spectre vibrationnel RAMAN du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4) en utilisant la DFT/B3LYP dans la base 6311G (d,p).

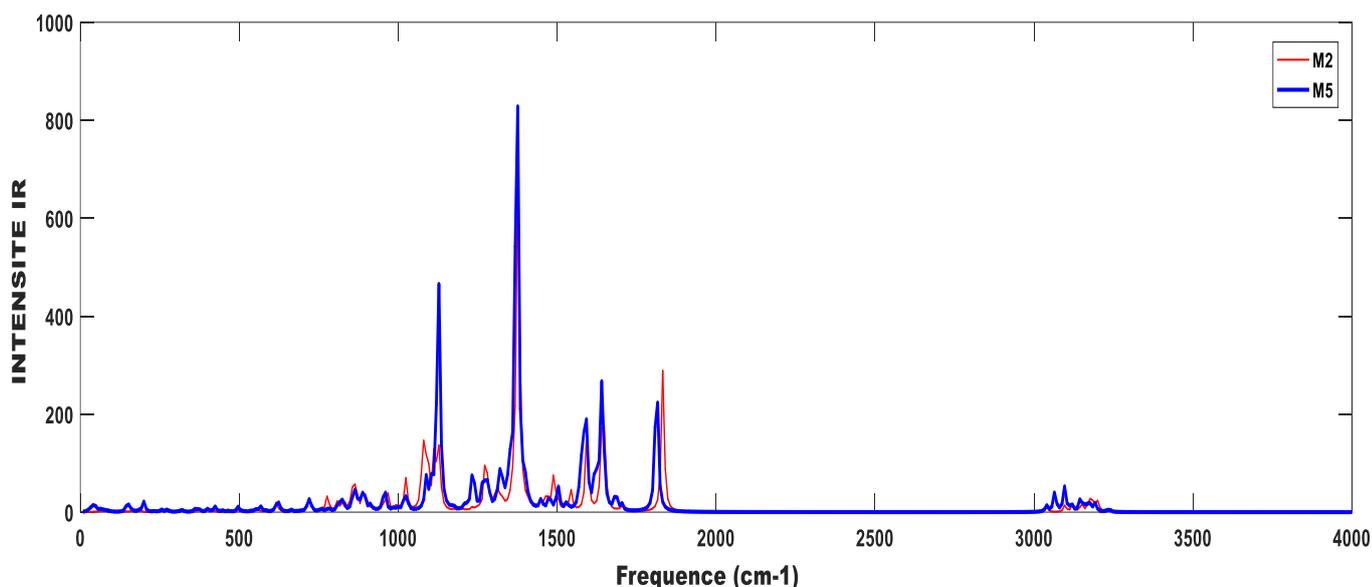


Figure 43. Spectre vibrationnel IR du monomère 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5) en utilisant la DFT/B3LYP dans la base 6311G (d,p).

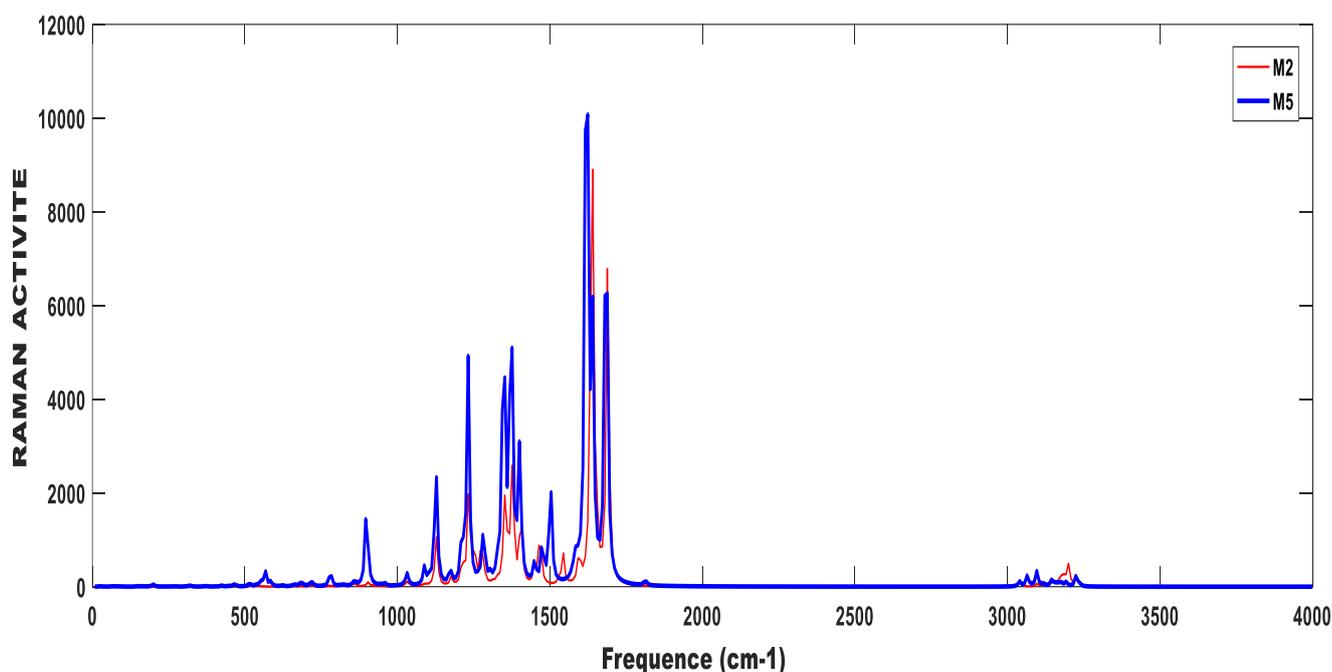


Figure 44. Spectre vibrationnel RAMAN du monomère 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5) en utilisant la DFT/B3LYP dans la base 6311G (d,p).

Afin de nous faciliter l'attribution des modes de vibration, nous attribuons l'étiquette (**phII**) au cycle benzène donneur, **phI** pour le benzène dans le cycle de la quinoléine et le label **ring** pour le cycle avec azote dans la quinoléine et MMA pour une liaison du groupement MMA. Tous ces résultats sont basés sur les spectres IR et Raman. Les résultats de l'identification de certaines liaisons principales à travers leurs modes de vibrations sont rapportés dans les tableaux 32 à 34.

Tableau 33: Fréquences vibratoires(cm^{-1}), intensité IR et Activité Raman déterminées via DFT/B3LYP pour le monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate à 1 potassium (M3)

Fréquences	Intensité IR	Activité Raman	IR ^a	Raman ^a	Attribution
3144	26,262	151,851	-	3145	$\nu C-H_{MMA}$
3096	52,675	335,612	-	3107	$\nu C-H_{MMA}$
3040	14,205	116,655	3046	3054	νCH_{II}
1680	-	6254	-	-	$\nu C=N, \nu C=C_{MM}, \tau C-H_{MMA}, \rho C-H_{MMA}$
1640	267,412	6186,498	1600	1600	$\nu C=C, \nu C=O$
1504	52,38	2013,369	1487	-	$\nu C-C, \delta C-C$
1448	26,714	546,594	1427	1420	$\nu Ph_{II}, \delta C-H_{II}$
1376	828,301	5100,31	1364	1376	$\delta C-H_{II}$
1232	75,123	4924,703	-	1242	$\nu C-C, \delta C-H$
1128	465,763	2335,051	1144	-	$\delta C-H_I, \delta C-C$
1088	75,995	452,114	-	1079	$\nu Ph_{II}, \delta C-H_{II}$
720	26,735	100,482	-	727	$\gamma C-C, \delta C=O$
568	11,907	326,446	570	573	$\tau C-O$

(a) R.T. Ulahannan, C.Yohannan Panicker, H. Tresa Varghese, R. Musiol, J. Jampilek, C.Van Alsenoy, J.A. War, T.K. Manojkumar [166]

Tableau 34: Fréquences vibratoires(cm^{-1}), intensité IR et Activité Raman déterminées via DFT/B3LYP pour le monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums(M4)

$\nu(cm^{-1})$	Intensité IR	Activité Raman	IR exp ^a	RA exp ^a	Attribution
3152	46,135	218,5	-	3145	$\nu C-H_{MMA}$
3128	3128	343,372	-	-	$\nu C-H_I$
3064	100,598	828,295	-	-	$\nu C-H_{II}$
3040	21,387	185,223	3046	3054	νCH_{II}
1680	150,342	14420,76	-	-	$\nu C=N$
1632	68,201	5453,334	1633	1638	$\nu C-O, \nu C=C$
1608	116,157	3932,064	1600	1600	$\nu C=C, \nu C=O$
1504	120,438	1426,62	1487	-	$\nu C-C, \delta C-C$
1472	51,194	389,321	1458	1454	$\nu Ph_{II}, \delta C-H_{II}$
1344	118,028	3949,25	1329	-	$\nu Ph_I, \delta C-H_{II}$
1128	291	111,346	1144	-	$\delta C-H_I, \delta C-C$
1088	48,884	354,297	-	1079	$\nu Ph_{II}, \delta C-H_{II}$
1008	61,935	1303,887	-	1000	$\gamma C-H, \gamma C-C$
896	8,019	2643,513	889	-	$\gamma C-H$
872	41,737	551,875	-	863	$\nu Ph_{II}, \delta C-H$
720	10,879	263,134	-	727	$\delta C=O, \gamma C-C$
520	11,008	102,14	-	518	$\tau C-O, \delta Ph_I$

(a) R.T. Ulahannan, C.Yohannan Panicker, H. Tresa Varghese, R. Musiol, J. Jampilek, C.Van Alsenoy, J.A. War, T.K. Manojkumar [166].

Tableau 35: Fréquences vibratoires(cm^{-1}), intensité IR et Activité Raman déterminées via DFT/B3LYP pour le monomère 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dope à un potassium (M5).

$\nu(\text{cm}^{-1})$	IRact	RAact	IR exp ^a	RA exp ^a	Attribution
3144	26,262	151,851		3145	$\nu\text{C-H}$ -
3096	52,675	335,612	-	-	$\nu\text{C-H}$ -
3040	14,205	116,655	3046	3054	$\nu\text{C-H}_{\text{II}}$ -
1680	30	6186	-	-	$\nu\text{C=N}$ -
1640	267,412	6186,498	1600	1600	$\nu\text{C=C}, \nu\text{C=O}$ -
1504	52,38	2013,369	1487	-	$\nu\text{C-C}$ $\delta\text{C-C}$
1376	828,301	5100,31	1364	1376	- $\delta\text{C-H}_{\text{II}}$
1280	66,113	1105,701	1252	1261	$\nu\text{C-N}$ $\delta\text{C-H}_{\text{I}}$
1232	75,123	4924,703	-	1242	$\nu\text{C-C}$ $\delta\text{C-H}$
1128	465,763	2335,051	1144	-	- $\delta\text{C-H}_{\text{I}}, \delta\text{C-C}$
1080	25,521	152,827	-	1079	νPh_{II} $\delta\text{C-H}_{\text{II}}$
720	26,735	100,482	-	727	- $\delta\text{C=O}, \gamma\text{C-C}$
664	5,238	48,423	656	662	$\tau\text{Ph}_{\text{I}}, \tau\text{Ring}$ -
568	11,907	326,446	-	554	- $\delta\text{Ph}_{\text{I}}, \delta\text{C=O}$
424	11,648	24,059	432	447	- $\delta\text{C-C}, \delta\text{C-N}$

(b) R.T. Ulahannan, C.Yohannan Panicker, H. Tresa Varghese, R. Musiol, J. Jampilek, C.Van Alsenoy, J.A. War, T.K. Manojkumar[166].

A partir des spectres infrarouges et Raman, une sélection de certains modes vibrationnels de nos molécules a été étudiée.

Liaison C=O

Dans les spectres des acides carboxyliques, la vibration d'étirement C=O donne lieu à une forte bande dans la région de $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ [39], et les bandes de déformation dans le plan sont attendues à $725 \pm 95\text{ cm}^{-1}$ [39]. Pour les spectres IR et Raman, les vibrations d'étirement C19=O20 sont observées à 1822 cm^{-1} pour M3, 1808 cm^{-1} pour M4 et 1816 cm^{-1} pour M5, La déformation dans le plan de la liaison C=O est obtenue à 720 cm^{-1} pour les 3 monomères. En plus, un autre δ (C=O) est observé à 568 pour M5. Une déformation hors plan apparaît à 568, 520 cm^{-1} pour M3 et M4 respectivement.

Vibrations C-H aromatiques

Pour M3 et M5, le mode d'étirement aromatique C-H apparaît à 3040, 3064 cm^{-1} , nous avons par ailleurs un mode d'étirement intense en Raman des liaisons C-H dans le phényle de la quinoléine

à 3192(3194) cm^{-1} dans M3 et un mode d'étirement pour deux liaisons C-H dans le benzène donneur, à nouveau à 3192(3195) cm^{-1} (ceux-ci sont liés à des carbones ayant une double liaison entre eux) et M5 ; pour M4, les bandes apparaissent à 3128, 3088, et 3064 cm^{-1} pour les spectres IR et Raman. Mais aussi à 3192 (3188) cm^{-1} pour l'étirement de la liaison C8-H30.

Dans notre étude, nous attribuons les bandes de déformations à 1472, 1448, 1376, et 1128 cm^{-1} en M3 ; 1472, 1344, 1088 cm^{-1} en M4 ; 1376, 1280, 1128, 1080 cm^{-1} en M5 aux déformations dans le plan des C-H aromatiques.

Dans cette étude, nous proposons que les bandes enregistrées dans les spectres IR et Raman à 960 cm^{-1} dans M3 et M5 peuvent être assignées à γ C-H.

Liaison C-H

La bande de C-H dans une liaison alcène di-substituée est attendue dans la région de fréquence 3095-3075 cm^{-1} alors que l'étirement de C-H dans -CH₃ est attendu autour de 3200 cm^{-1} en théorie. Dans ce travail, nous proposons que la bande apparue à 3096 cm^{-1} dans M3 et M5 pourrait correspondre à l'étirement (ν) de la liaison C-H de =CH₂ présente dans le méthacrylate de fonctionnalisation. De même nous suggérons que les bandes obtenues à 3144 cm^{-1} en M3 et M5 ; à 3152 cm^{-1} en M4 correspondent à l'étirement de C-H dans le groupe -CH₃.

Nous proposons aussi que la bande qui apparaît à 1232 cm^{-1} dans M3 et M5 et à 872 cm^{-1} dans M4 représente la déformation dans le plan de C-H. Enfin, nous attribuons les déformations à 1008 cm^{-1} et 896 cm^{-1} en M4 aux déformations hors du plan de C-H.

Vibrations C=C

Théoriquement, les vibrations d'étirement carbone=carbone se produisent dans la région de 1625-1430 cm^{-1} [190]. Dans les spectres Raman, la bande près de 1600 cm^{-1} due aux vibrations C=C est nette et forte. Il est également bien connu que les quinoléines ont trois bandes près de 1600 cm^{-1} [168].

La bande enregistrée à 1640 cm^{-1} pour M3 et M5 est pratiquement identique à la valeur DFT de 1641 cm^{-1} et proche de la valeur expérimentale de 1600 cm^{-1} par IR/RA pour le mode d'étirement C=C à l'extérieur du cycle, conformément aux travaux de Rajeev et al ou aux valeurs expérimentales de 1601 cm^{-1} par IR et 1616 par Raman du cycle C=C dans la quinoléine une fois substituée par Kumru et al. [190]. Dans le même ordre d'idées, nous attribuons les bandes à 1632, 1608, et 1576 cm^{-1} à la vibration d'étirement C=C dans M4.

Vibrations C-C

Le composé intrinsèque M1 révèle un étirement de la liaison C-C aux fréquences de 1312 cm^{-1} et 1232 cm^{-1} . Nous suggérons ici que les modes observés à 1504 cm^{-1} pour les trois monomères M3, M4 et M5 et à 1232 cm^{-1} uniquement pour M3 et M5 peuvent être attribués aux vibrations d'étirement C-C. Les bandes à 1128 cm^{-1} pour M5 et M3 sont attribuées à $\delta\text{C-C}$. La déformation hors plan de C-C est observée à 720 cm^{-1} pour ces trois monomères dopés.

Vibrations C-N et C=N

En ce qui concerne la liaison C=N, la bande de vibration d'étirement théoriquement se produit entre 1600 et 1500 cm^{-1} [190] et entre 1660 et 1480 cm^{-1} pour les systèmes cycliques conjugués¹ [168]. La vibration d'étirement du C-N dans un cycle se produit théoriquement dans la région 1310 - 1290 cm^{-1} . La déformation de C-N dans le plan est située à 424 cm^{-1} pour M5.

Dans ce travail, pour le cas de M5, nous suggérons que les bandes à 1536 et 1688 cm^{-1} dans les spectres IR et à 1688 cm^{-1} dans les spectres Raman, sont dues à l'étirement de C=N dans M5. Dans le cas de M4, nous suggérons que les bandes dans l'IR et le spectre Raman à 1680 cm^{-1} peuvent être attribuées à l'étirement C=N dans M4. Nous avons également proposé que les bandes à 1680 cm^{-1} en IR et 1688 cm^{-1} en Raman sont celles de l'étirement C=N dans M3.

C.3. Thermodynamique

Les résultats de l'étude thermodynamique sont reportés dans le [Tableau 36](#) pour nos 3 matériaux ; pour cette détermination, nous nous plaçons dans les conditions de température ambiante et à la pression normale dans la phase gazeuse.

L'**énergie libre G** renseigne que si sa valeur est faible, plus le composé est stable. A partir des données du [Tableau 36](#), lorsque l'on passe d'un matériau à un autre, la première observation est la convergence de nos méthodes de calculs ce qui garantit une assez bonne fiabilité aux résultats et interprétations.

On constate comme on l'aurait souhaité une forte décroissance de l'énergie libre de Gibbs (G) par insertion du potassium dans nos systèmes. On a enregistré $-1\,013,166 \times 10^3\text{ kcal/mol}$ pour M3 ; $-1\,389,238 \times 10^3\text{ kcal/mol}$ pour M4 et $-1\,141,49 \times 10^3\text{ kcal/mol}$ pour M5 ; ces valeurs sont très faibles comparativement aux valeurs $-637,321 \times 10^3\text{ kcal/mol}$ de M1 et $-765,683 \times 10^3\text{ kcal/mol}$ de M2. Passant de M1 à M3 on a une diminution de 59% de la valeur de G. Passant de M1 à M4, la diminution de G est de 118% et enfin l'insertion de K dans M2 permet d'observer une réduction de 49% de l'énergie libre de Gibbs (G) dans M5. Le monomère M4 est le monomère le plus stable, la présence des deux

potassiums favoriserait alors un peu plus la stabilité thermodynamique. On peut à la vue de ces résultats dire que le dopage au potassium est un excellent moyen d'améliorer la stabilité thermodynamique de ces monomères contenant des fragments de 2-styrylquinoléine.

Tableau 36: Propriétés thermodynamiques des monomères de styrylquinoléines dopés : 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium(M3), 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4) 2-[2-(4-nitrophenyl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium(M5). Les valeurs sont données en kcal/mol.

Monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3)							
Méthodes/Paramètres	EE ($\times 10^3$)	ZPVE	H ($\times 10^3$)	G ($\times 10^3$)	E _{Th}	C _v ($\times 10^{-3}$)	S ($\times 10^{-3}$)
HF	-1009,063	208,567	-1008,841	-1008,889	222,034	79,133	164,142
B3LYP	-1013,328	197,278	-1013,117	-1013,166	211,313	83,855	165,886
B3PW91	-1013,559	194,595	-1013,350	-1013,400	208,847	85,041	168,646
WB97XD	-1013,266	195,164	-1013,056	-1013,106	209,413	84,984	168,331
Monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4)							
HF	-1384,643	200,049	-1384,428	-1384,481	214,985	84,384	181,494
B3LYP	-1389,400	189,328	-1389,184	-1389,238	204,745	88,878	181,195
B3PW91	-1389,627	186,555	-1389,424	-1389,479	202,252	90,216	183,718
WB97XD	-1389,297	187,071	-1389,094	-1389,148	202,788	90,156	184,436
Monomère 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5)							
HF	-1136,779	211,055	-1136,553	-1136,606	226,094	87,111	178,763
B3LYP	-1141,652	199,118	-1141,437	-1141,49	214,818	92,210	181,651
B3PW91	-1141,924	196,232	-1141,712	-1141,766	212,134	93,534	182,774
WB97XD	-1141581	196,903	-1141,368	-1141,422	212,805	93,423	182,783

L'enthalpie **H** est une autre grandeur thermodynamique nous permettant d'apprécier la stabilité thermodynamique. Les variations de H montrent que nos 3 monomères possèdent des valeurs négatives pour l'enthalpie ce qui est une preuve de stabilité thermodynamique. On enregistre au niveau B3LYP $-1\ 013,117 \times 10^3$ kcal/mol pour M3, $-1\ 389,184 \times 10^3$ kcal/mol pour M4 et $-1\ 141,437 \times 10^3$ kcal/mol pour M5. Le dopage au potassium améliore fortement la stabilité avec des diminutions de l'enthalpie de 800% (M3), 1100% (M4) et 49% (M5). Tout se passe ici comme si l'augmentation de potassium augmente l'enthalpie des monomères à base de 2-styrylquinoléine.

L'énergie électronique (**EE**) a le même comportement que l'énergie libre de Gibbs avec de fortes diminution de celle-ci suite au dopage ce qui entrevoit une bonne stabilité de nos matériaux issus du dopage. En ce qui concerne la **capacité calorifique**, nous remarquons globalement une légère croissance de celle-ci par le dopage au potassium avec des hausses entre 5% au minimum et 14% au maximum. Le matériau M5 possède la plus grande capacité calorifique suivi par M4 et enfin M3 a la

valeur la plus faible. On a $C_v=83,855 \times 10^3$ kcal/mol pour M3 ; $88,878 \times 10^3$ kcal/mol pour M4, et enfin $92,21 \times 10^3$ kcal/mol pour M5.

L'entropie S: les changements de longueurs et d'angles et les désordres associés à l'issue du remplacement des atomes d'hydrogène par des atomes de potassium ne s'est accompagné que de très faibles générations de désordre au plan thermique. En effet on a enregistré dans nos systèmes : $165,886 \times 10^{-3}$ dans M3 ; $181,195 \times 10^{-3}$ dans M4 et $181,651 \times 10^{-3}$ dans M5, soit du point de vue de l'entropie générée par la substitution d'hydrogène par une potassium, des faibles hausses de l'entropie des systèmes dopés : 10% dans M3, 19% dans M4 and 9% dans M5.

Au vu de ces résultats, nos systèmes semblent se réorganiser de façon assez efficace sans trop de croissance de l'agitation thermique dans les molécules. Le dopage ne conduit pas dans ce cas à une dégradation du système par l'entropie ce qui confirme que nos matériaux font preuve comme déjà évoqué plus haut d'une assez bonne stabilité thermodynamique.

La détermination des propriétés thermodynamiques a mis en lumière une convergence plus fine entre les méthodes utilisées le long de ce travail, ce qui permet de suggérer ces méthodes comme d'excellentes méthodes pour la détermination théorique des propriétés thermodynamiques des monomères méthacrylates contenant des fragments de 2-styrylquinoléine dopés au potassium.

C.4. Propriétés électroniques et analyse des orbitales moléculaires frontières

Pour les applications potentielles de nos matériaux comme semi-conducteurs et discuter de leur conductivité et stabilité, les propriétés électroniques de ceux-ci ont été déterminés et analysés, ces paramètres nous permettront de classer nos matériaux au plan électronique et mettre en lumière l'impact du dopage. Nous avons résumé dans le [Tableau 37](#) les propriétés de nos 3 monomères.

C.4.1. Energie de gap

L'analyse du gap énergétique révèle en général qu'aussi petit que possible est le gap d'énergie, plus grande est la conductivité et meilleur est le semiconducteur. De ce fait sur la base du gap d'énergie nous pouvons distinguer : les isolants ($E_{gap} > 4$ eV), les semi-conducteurs à large gap, les bons semi-conducteurs et les très bons semi-conducteurs.

Le [tableau 37](#) révèle l'obtention d'un gap d'énergie, $E_{gap}=2,89$ eV dans M3, $E_{gap}= 2,644$ eV dans le matériau M4 et $E_{gap}= 2,573$ eV dans M5 au terme des calculs, ces résultats permettent de conclure au niveau théorique B3LYP que ses matériaux sont de **bons semi-conducteurs**.

Tableau 37: Propriétés électroniques et descripteurs chimiques des monomères dopés : 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium(M3)-2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4) 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium(M5). L'unité est l'eV.

<i>2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3)</i>						
Méthodes/Paramètres	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _g	IP	EA	E _f
HF	-0,393	-6,588	6,195	4,951	0,511	4,440
B3LYP	-1,743	-4,633	2,89	6,142	0,822	5,320
B3PW91	-1,583	-4,604	3,021	6,155	0,811	5,343
WB97XD	-0,283	-6,531	6,248	6,574	0,027	6,547
<i>2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4)</i>						
HF	-0,308	-5,886	5,577	4,917	0,323	4,595
B3LYP	-1,629	-4,273	2,644	5,508	0,959	4,549
B3PW91	-1,308	-4,223	2,915	5,503	0,883	4,620
WB97XD	-0,198	-6,122	5,924	5,917	0,485	5,432
<i>2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M5)</i>						
HF	-0,587	-7,076	6,489	5,840	0,713	5,126
B3LYP	-2,495	-5,069	2,573	6,548	1,351	5,197
B3PW91	-2,527	-5,048	2,522	6,541	1,333	5,209
WB97XD	-0,693	-6,997	6,304	6,547	0,645	5,902

Nous suggérons alors que ces monomères méthacrylates contenant des fragments de 2-styrylquinoléine dopés au potassium pourraient trouver des applications dans les PLEDs et les OLEDs [195] en relation avec leur gap d'énergie entre 2 et 3 eV [196].

Afin de comparer nos matériaux à certains polymères conjugués utilisés dans les PLEDs, nous présentons dans le **Tableau 38** quelques valeurs de bande d'énergie interdite de matériaux PLEDs.

Tableau 38: Bande d'énergie interdite de certains polymères conjugués utilisés dans les PLEDs-OLEDs.

Matériau	PPV [195]	MEH-PPV [195]	PFO [195]	M3	M4	M5
E _{gap} (eV)	2,7	2,2	3	2,89	2,644	2,573

En se référant aux travaux de L. Fugikawa Santos et al. [195], dans la fabrication des PLEDs et OLEDs, il ressort que le monomère M3 peut se substituer au PFO avec E_g = 3,0 eV, M4 au PPV avec E_g = 2,7 eV, tandis que M5 peut être une alternative au MEH-PPV avec E_g = 2,2 eV.

C.4.2. HOMO et LUMO

Afin de comprendre l'action des dopants sur la LUMO et la HOMO ainsi que sur l'affinité et l'énergie d'ionisation. Nous observons conformément à la B3LYP une diminution de la valeur de E_{LUMO} : 20% de M1 à M2 et 13% de M1 à M5, la similitude entre ces deux matériaux étant la présence

du groupe nitro dans M2 et M5. Par contre dans M3 et M4, nous observons une augmentation de 20% et 26% de la valeur de E_{LUMO} respectivement complétée par 17% de hausse de M2 à M5. L'impact du potassium est donc la tendance à augmenter E_{LUMO} et à créer une augmentation du pouvoir d'accepter des électrons de la LUMO. Pour la HOMO, en se référant à nouveau à la B3LYP, on note que l'insertion du potassium augmente l'énergie de la HOMO de 22% dans M3 contre 21% dans M5, l'insertion d'un deuxième potassium crée une hausse plus prononcée, 28% dans M4. On assiste donc à un accroissement du pouvoir des systèmes à partager un électron du fait de l'insertion du potassium. C'est la combinaison de ces phénomènes qui conduit à la diminution globale du gap d'énergie observée sur nos matériaux dopés au potassium.

Afin de mieux comprendre le processus de transfert de charge dans nos systèmes moléculaires étudiés, les figures ci-dessous montrent la distribution des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO de nos monomères dopés.

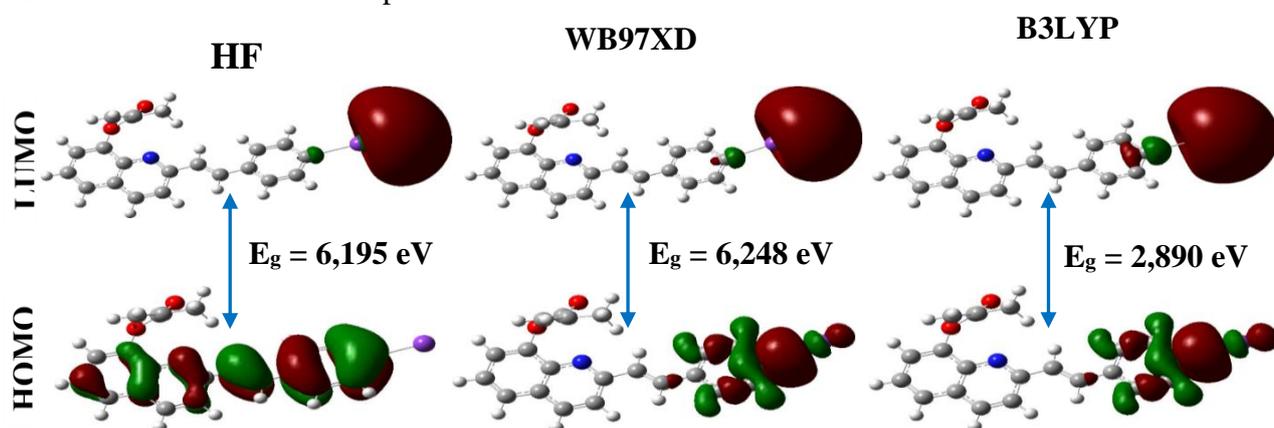


Figure 45: Orbitales moléculaires HOMO-LUMO du monomère de 2-styrylquinoléine dopé M3.

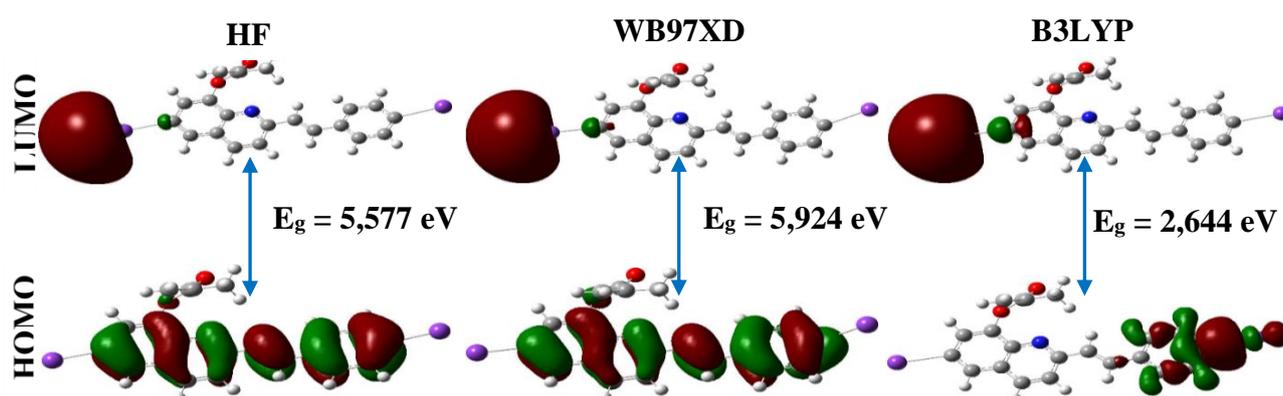


Figure 46: Orbitales moléculaires HOMO-LUMO du monomère de 2-styrylquinoléine dopé M4

La couleur rouge représente les surfaces chargées négativement, qui sont les zones où l'acceptation des électrophiles est la plus favorable, tandis que la couleur verte représente les surfaces chargées positivement où les nucléophiles sont plus favorables.

L'analyse de ces orbitales limites afin de comprendre comment la modification de l'écart énergétique va opérer, révèle que dans le système de base intrinsèque M1 il y a une équidistribution des sites électrophiles et des sites nucléophiles le long de la chaîne moléculaire. Cette équidistribution des sites est présente quelle que soit la méthode utilisée.

Après notre processus de dopage, nous remarquons une forte diminution des sites électrophiles/nucléophiles par insertion du potassium dans les HOMO et LUMO comme perceptible sur les orbitales frontières représentées ci-dessus. On espérait tout de même une réduction probablement encore plus forte avec l'insertion de deux potassiums, mais il n'en est rien. Au contraire, en présence de deux potassiums, le système semble ignorer la présence de l'un d'entre eux, et garde alors le même nombre de sites que précédemment.

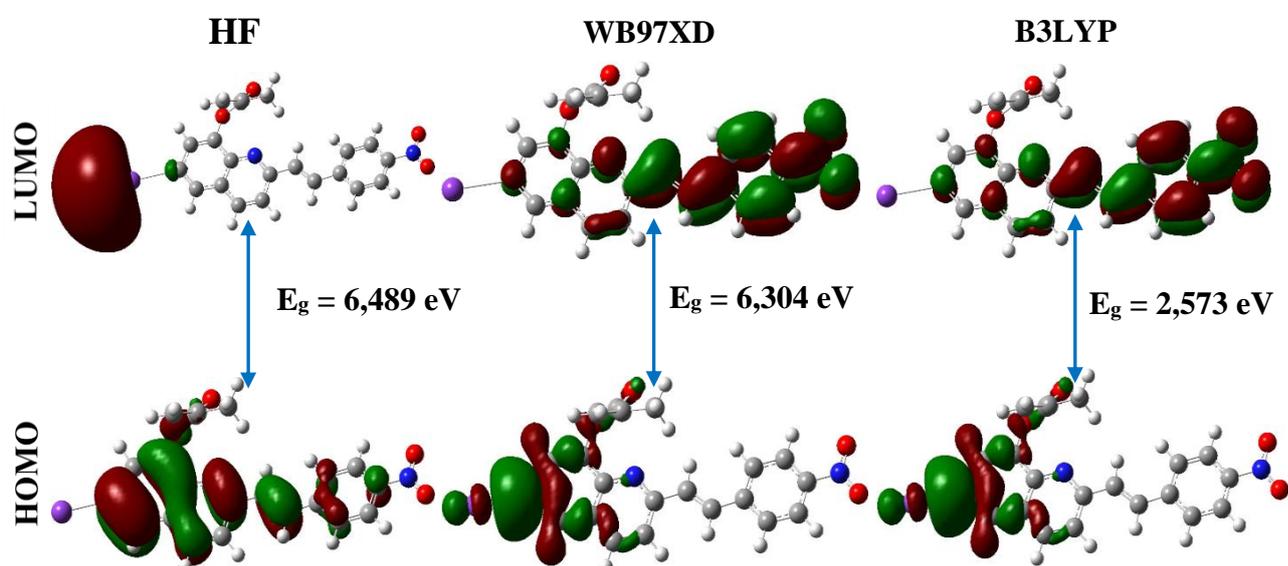


Figure 47: Orbitales moléculaires HOMO-LUMO du monomère de 2-styrylquinoléine dopé M5.

Code de couleurs : La couleur rouge représente les surfaces chargées négativement, qui sont les zones où l'acceptation des électrophiles est la plus favorable, tandis que la couleur verte représente les surfaces chargées positivement où les nucléophiles sont plus favorables

Nous observons ici que le dopage entraîne une forte diminution de la bande interdite par insertion de donneurs. Cette diminution prononcée du gap est accompagnée d'une forte délocalisation des électrons le long de la chaîne mais aussi d'une forte modification de la distribution des sites électrophiles/nucléophiles. La réduction du gap semble être un processus qui modifie fortement la distribution électronique le long du composé mais aussi un processus fortement lié à l'apparition et à la variation spatiale des sites électrophiles et nucléophiles, c'est-à-dire à la déformation adéquate des orbitales frontières.

Peu importe le système dopé, on observe que toutes les fonctions présentes ne sont plus sollicitées dans le transfert de charges comme précédemment. On note que l'insertion du potassium crée un chevauchement intense sur lui et un et un chevauchement quasi nul sur les autres sites, ce qui est perceptible dans M3 et M4. En présence du groupe nitro, le nombre de sites est toujours réduit, mais un certain équilibre se crée avec la formation de sites autour du nitro et sur lui-même. Il en résulte une distribution plus ou moins uniforme du nombre de sites, comme c'est le cas dans M5, qui présente le gap énergétique le plus faible de tous les monomères.

C.4.3. Energie d'ionisation (IP) et Affinité électronique (AE)

Nous avons examiné l'influence des dopants sur l'énergie d'ionisation, qui constitue également un paramètre important qui renseigne sur la stabilité du système et sa réactivité. En effet, une faible énergie d'ionisation renvoie à un système présentant une réactivité intéressante, tandis qu'une énergie d'ionisation élevée est l'expression d'un système très stable. Le dopage au potassium crée une diminution de l'énergie d'ionisation des monomères résultants, ce qui entraîne une réduction de la stabilité et une augmentation de la réactivité des monomères, on obtient en effet par la B3LYP : 6,142 eV ; 5,508 eV ; 6,548 eV pour M3, M4 et M5 respectivement des valeurs en baisse.

Ces valeurs de IP de nos monomères dopés sont comparables au potentiel d'ionisation de certains polymères semi-conducteurs déjà utilisés dans l'industrie, comme le MEH-PPV((poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène])[195]; ce qui permet la production de cellules photovoltaïques polymères à haut rendement énergétique [198,197]. Nous pouvons donc suggérer d'après ces résultats que les matériaux obtenus ici sont de bons candidats pour la fabrication de cellules photovoltaïques du point de vue de l'énergie d'ionisation.

L'affinité électronique (EA) étudiée par la B3PW91 qui est reconnu comme une méthode indiquée et précise pour sa détermination est rapportée dans le [Tableau 37](#). Nous avons obtenu comme AE : 0,811 eV ; 0,883 eV ; 1,333 eV pour M3, M4 et M5 respectivement. L'observation faite est l'augmentation de l'affinité suite à la présence de potassium, de deux potassiums et une croissance plus forte en présence de nitro et de K. Les dopants, en réduisant l'affinité électronique, réduisent l'énergie nécessaire pour faire passer les électrons dans la LUMO à partir du vide, ce qui favorise une réduction de la bande interdite et améliore la conductivité du polymère.

C.5. Descripteurs chimiques

En nous focalisant maintenant sur l'influence du dopage potassique sur la réactivité et la sélectivité chimique de ces systèmes, nous avons étudié quelques descripteurs globaux bien connus

qui sont de bons paramètres pour l'analyse de la réactivité, à savoir : le potentiel chimique μ_{cp} , la dureté chimique η , l'électrophilie globale ω et ΔN_{max} .

Tableau 39: Descripteurs chimiques des monomères de styrylquinoléines dopés : 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium(M3), 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4) 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium(M5).

2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3)				
Méthodes/Paramètres	μ_{CP}	η	ω	ΔN_{max}
HF	-2,731	2,22	1,68	1,23
B3LYP	-3,482	2,66	2,279	1,309
B3PW91	-3,483	2,672	2,27	1,304
WB97XD	-3,301	3,274	1,664	1,008
2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4)				
HF	-2,62	2,297	1,494	1,14
B3LYP	-3,233	2,274	2,298	1,422
B3PW91	-3,193	2,31	2,207	1,382
WB97XD	-3,201	2,716	1,886	1,178
2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium(M5).				
HF	-3,277	2,563	2,094	1,278
B3LYP	-3,95	2,598	3,002	1,52
B3PW91	-3,937	2,604	2,976	1,512
WB97XD	-3,596	2,951	2,191	1,219

C.5.1. Potentiel chimique et électronégativité

Selon certains auteurs de la littérature, le potentiel chimique (μ_{cp}) d'une molécule est la capacité des électrons qui la compose à s'échapper du système moléculaire stable [199]. Au niveau de théorie DFT/B3PW91, en présence d'un seul potassium on a $\mu_{cp} = -3,483\text{eV}$, en présence de deux potassiums $\mu_{cp} = -3,193\text{eV}$, soit une augmentation de μ_{cp} par ajout du deuxième potassium. Enfin dans M5, $\mu_{cp} = -3,937\text{eV}$, une valeur plus petite que les deux autres.

Le dopage au potassium tend à diminuer l'électronégativité des systèmes qui n'est rien d'autre que l'opposé du potentiel chimique, d'où les diminutions de 26% (M3), 33% (M4) et 20% (M5) observées par B3PW91 par comparaison à M1 et M2. Le dopage tend à réduire la capacité des atomes du système à capturer des électrons de leurs voisins tout en conservant leurs doublets de liaison, ce qui peut être un facteur de stabilité électronique et de régulation de la réactivité excessive.

C.5.2. L'indice global d'électrophilicité

L'indice global d'électrophilicité ω a été proposé depuis plusieurs décennies comme une mesure du pouvoir électrophile d'une molécule [200]. Il est réduit suite au dopage. Les matériaux dopés ne peuvent pas être des acides de Lewis forts comme M2 (3,735eV). Nous pouvons souligner que les matériaux M3, M4 et M5 ont pour indice global d'électrophilicité ω respectives à travers la méthode B3PW91 : 2,270 eV ; 2,207 eV et 2,976 eV.

C.5.3. Dureté chimique

Nous concluons cette section par l'analyse de la stabilité à travers la dureté chimique (η). Nous obtenons 2,672 eV pour M3, 2,310 eV pour M4 et 2,604 eV pour M5. Il est connu que du point de vue de la dureté que, plus la dureté est élevée, plus le polymère est stable. Par ailleurs d'autres approches disponibles dans la littérature pour la détermination de la dureté chimique montrent que la dureté est étroitement liée aux orbitales HOMO-LUMO ; ainsi, plus l'écart énergétique HOMO-LUMO est grand, plus la molécule est stable ou moins réactive [201]. Selon nos résultats, il est clair que l'insertion d'atomes de potassium conduit à une réduction de la bande interdite entre les orbitales limites, créant de facto une diminution de la dureté chimique globale de nos matériaux. Globalement, l'insertion d'atomes de potassium dans nos systèmes tend à réduire la dureté chimique globale.

L'insertion supplémentaire d'atomes de potassium ($N_K > 2$) favorise des réductions encore plus fortes de la bande interdite et conduit à une forte réactivité des matériaux et à l'apparition de fortes instabilités au sein des systèmes. C'est pour cette raison que nous avons limité nos atomes de potassium en substitution à un maximum de deux, car au-delà de ce nombre les monomères présentent des instabilités chroniques marquées par la modification de la valence de certains atomes. Au final, le dopage au potassium réduit la dureté de nos matériaux mais le choix optimisé du nombre de dopants nous aura ici permis de conserver des molécules stables et de réactivité moyenne.

C.6. Spectres UV-vis

Nous avons dans le but d'apprécier les propriétés d'absorption des monomères déterminé les énergies d'excitations électroniques des états singlets des 6 premiers niveaux excités. Un calcul temps dépendant (TD-DFT) au moyen de la B3LYP a été réalisé. Dans les [tableaux 39, 40 et 41](#), nous avons renseigné pour M3, M4 et M5, l'énergie d'excitation en eV, la longueur d'onde associée (λ) en nm, la force de l'oscillateur (f), et enfin les transitions électroniques majeures.

Les spectres d'absorption déterminés par le calcul TD-DFT/B3LYP sont reportés sur la figure ci-dessous en compagnie de la force de l'oscillateur associé à la transition.

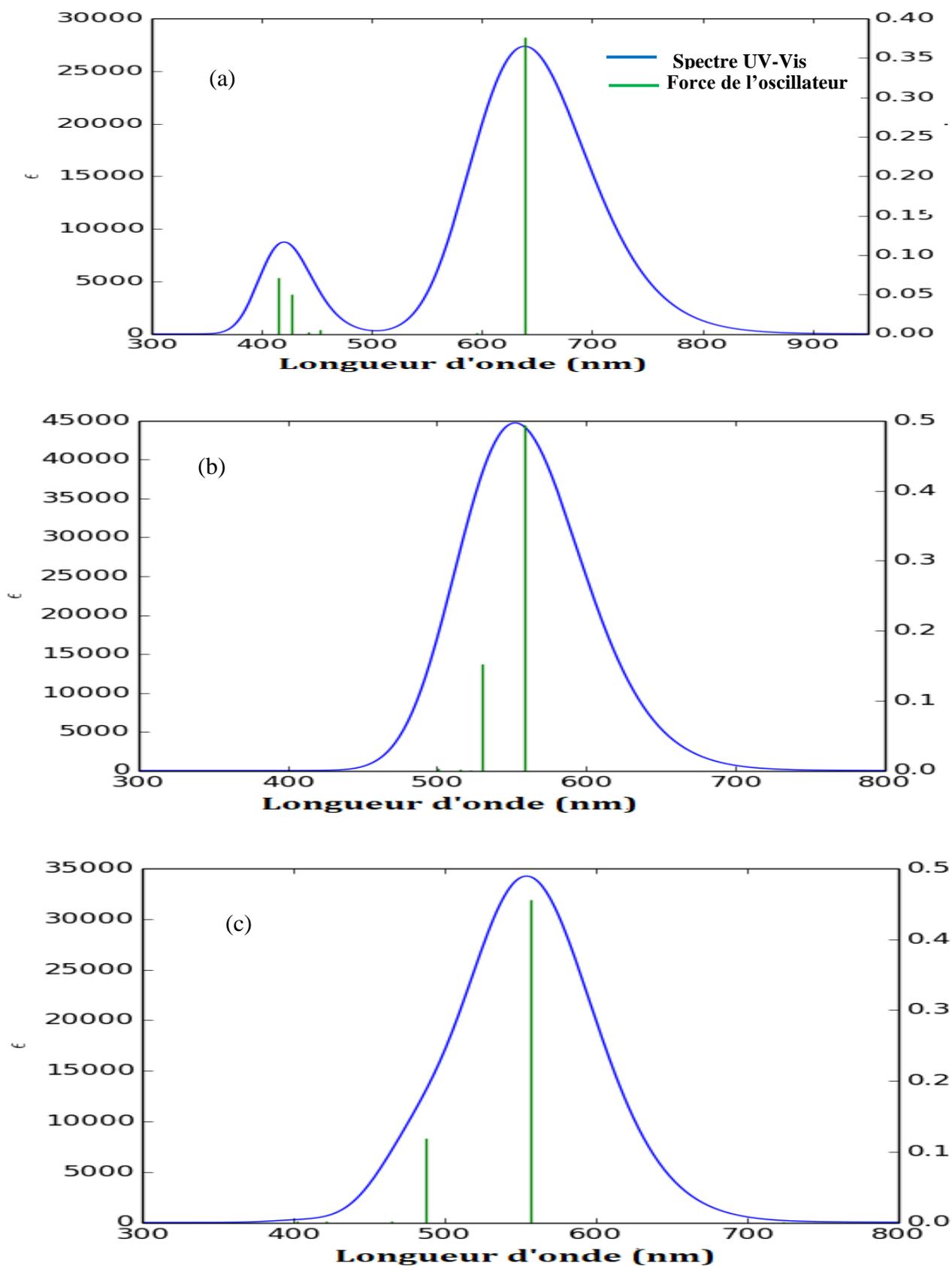


Figure 48. Spectres d'absorption théoriques TD-DFT/B3LYP des monomères de styrylquinoléines dopés : (a) M3, (b) M4, (c) M5. En ordonnée l'absorbance (ϵ) et en abscisse la longueur d'onde.

C.6.2.1. Monomère dérivé avec un potassium M3

Le spectre d'absorption de M3 présente deux bandes distinctes d'absorption toutes les deux situées dans le domaine visible : l'une dans le proche visible et l'autre dans le visible lointain. En effet la longueur d'onde d'absorption maximale de la première bande se situe à $\lambda = 414,521$ nm avec une force de l'oscillateur $f = 0,071$. C'est une transition singlet-singlet qui a lieu entre la HOMO et la LUMO+5 avec une contribution majeure de 97%. C'est la première bande d'absorption de M3 dans le visible.

Par comparaison à M1, on remarque que l'ajout du potassium au système a déplacé cette bande qui apparaissait à $\lambda = 303,501$ nm dans l'ultraviolet pour la faire apparaître à $\lambda = 414,521$ nm dans le visible, l'absorption est déplacée vers les grandes longueurs d'onde dû au potassium : c'est un effet bathochrome. Par contre on assiste en simultanée à une forte réduction de l'absorbance qui chute de 43 000 dans M1 à 9000 dans M3 : c'est un effet hypochrome. En se référant au spectre d'absorption de quelques filtres de couleur pour photographie [91], nous pouvons dire que cette première bande correspond à l'absorption de la couleur violette. La deuxième bande de M1 apparue à 351,686 nm a été déplacée à $\lambda = 638,826$ nm, là aussi il s'agit d'un effet bathochrome.

La bande apparue à $\lambda = 638,826$ nm dans M3 est le lieu de l'absorption maximale, il s'agit de la transition HOMO→LUMO (99%), et il pourrait potentiellement s'agit de l'absorption de la couleur rouge si l'on s'en tient uniquement à la fréquence [91]. Au vu de ce comportement photophysique de M3, nous pensons que celui-ci pourra être de couleur transparente, une conservation de la transparence qui est une caractéristique importante du PMMA.

Tableau 40: Energies d'excitations singlet singlet (E), longueurs d'ondes permises (λ), force de l'oscillateur (f) et nature de la transition par calcul TD-DFT/B3LYP du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3).

Etat excité	E(eV)	λ (nm)	f	Contribution majeure
1	1,941	638,826	0,377	HOMO→LUMO (99%)
2	2,085	594,616	0,002	HOMO→L+1 (95%)
3	2,744	451,9	0,005	H-1→LUMO (90%)
4	2,802	442,561	0,002	HOMO→L+2 (87%)
5	2,908	426,441	0,05	HOMO→L+4 (99%)
6	2,991	414,521	0,071	HOMO→L+5 (97%)

C.6.2.2. Monomère dérivé avec deux potassiums M4

Le spectre (b) de la figure 49 ci-dessus présente l'absorption de M4, on a un graphe à l'allure de Gaussienne centré sur $\lambda = 558,710$ nm qui représente la longueur d'onde d'absorption maximale. Elle est la résultante de deux transitions majeures à savoirs HOMO \rightarrow L+1 (91%) et H-2 \rightarrow LUMO (7%). C'est une unique bande très intense dont la force de l'oscillateur associée 0,495 est maximale.

Tableau 41: Energies d'excitations singlet singlet (E), longueurs d'ondes permises (λ), force de l'oscillateur (f) et nature de la transition par calcul TD-DFT/B3LYP du monomère 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassium (M4).

Etat excité	E(eV)	λ (nm)	f	Contribution majeure
1	2,219	558,71	0,495	HOMO \rightarrow L+1 (91%)
2	2,34	529,979	0,152	H-2 \rightarrow LUMO (92%)
3	2,376	521,815	0,000	HOMO \rightarrow LUMO (98%)
4	2,409	514,795	0,002	H-1 \rightarrow LUMO (92%)
5	2,476	500,761	0,003	H-1 \rightarrow L+1 (96%)
6	2,744	451,851	0,000	H-2 \rightarrow L+1 (100%)

En se référant de nouveau au spectre d'absorption de quelques filtres de couleur pour photographie [91], nous pouvons attribuer cette bande unique à l'absorption de la couleur verte.

Si l'on compare le comportement de M4 à celui de M1 et M3, on constate que l'ajout du second potassium annule une des bandes des spectres de M1 et M3 : il y'a donc disparition d'une transition électronique permise. De plus le deuxième potassium modifie la nature des radiations absorbées. Le déplacement de la bande centrale de M1 vers de plus grandes longueurs d'ondes dans M4 s'apparente à un effet bathochrome, tandis que le déplacement de la bande centrale de M3 vers des longueurs d'ondes plus basses dans M4 s'apparente à un **effet hypsochrome**. Il y' a une transition intense à 529,98 nm et qui correspond à la transition HOMO-2 \rightarrow LUMO (92%).

C.6.2.2. Monomère dérivé avec un potassium contenant du nitro M5

Le spectre de M5 a une allure identique à celle de M4, il s'agit d'un spectre constitué d'une seule bande et indiquant uniquement deux transitions intenses sur les 6 calculées. **L'absorption maximale se produit à $\lambda = 557,078$ nm**, soit une diminution de 1,62 nm comparativement à l'absorption maximale dans M4 survenue à $\lambda = 558,710$ nm et correspond à la transition électronique

HOMO→L+1 (93%). A cette longueur d'onde correspond la force de l'oscillateur maximale à savoir : $f=0,455$. La deuxième transition intervient à 497,57 nm et il s'agit de la transition H-1→L (89%).

Nous avons reporté dans le **Tableau 42** ci-dessous les énergies d'excitations singlet-singlet (E), les longueurs d'ondes permises (λ), la force de l'oscillateur (f) et nature de la transition pour 6 états excités de M5.

Tableau 42: Energies d'excitations singlet singlet (E), longueurs d'ondes permises (λ), force de l'oscillateur (f) et nature de la transition par calcul TD-DFT/B3LYP 2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5)

Etat excité	E(eV)	λ (nm)	f	Contribution majeure
1	1,714	723,272	0,000	HOMO→LUMO (97%)
2	2,226	557,078	0,455	HOMO→L+1 (93%)
3	2,543	487,567	0,119	H-1→LUMO (89%)
4	2,671	464,322	0,001	HOMO→L+2 (77%), HOMO→L+3 (19%)
5	2,942	421,411	0,002	H-1→L+1 (98%)
6	3,08	402,543	0,002	HOMO→L+2 (19%), HOMO→L+3 (70%)

M5 étant un dérivé de M2, la comparaison des deux spectres montre que l'ajout de K a affiné le spectre de M2 ou il apparaissait 3 points d'absorption pour laisser un unique point qui subit à cet effet un déplacement de 355,701 nm à 557,078nm, soit un effet bathochromique de 200 nm d'amplitude. En outre, de M2 à M5 il se produit également un effet hypsochrome avec une réduction de plus de 15 000 de l'absorbance. Le monomère M5 contrairement à M2 est susceptible d'absorber les radiations de couleur jaune. L'ajout du potassium dans M2 a permis de concevoir un chromophore dont le domaine d'absorption est passé de l'UV au visible, et il est susceptible d'être transparent.

C.7. Optoélectronique

Nous avons déterminé certains paramètres optoélectroniques de nos 3 systèmes dopés pour en tirer l'influence du potassium

C.7.1. Indice de réfraction

L'analyse des données débutée par un paramètre optoélectronique assez important à savoir **l'indice de réfraction (n)** nous propose un indice $n=2,040$ dans M3 par la B3PW91, $n=2,293$ pour M4 et $n=2,037$ pour M5, ces propriétés sont supérieures à celles du verre qui est un matériau de référence en optoélectronique avec un indice de réfraction de $n=1,5$. Nous réalisons que les monomères

avec de fragment 2-styrylquinoléine présentent de façon intrinsèque un indice de réfraction plus élevé que le verre peu importe la méthode. Au niveau de théorie B3LYP, nous observons des indices de réfraction les plus élevés : 2,339 pour M3 et 2,329 pour M4. La propagation de la lumière est plus faible dans M3 et M4 du fait de leur indice de réfraction plus grands.

Les valeurs à l'issue des calculs de ces paramètres sont consignées dans le [Tableau 43](#) ci-dessous.

Tableau 43: *Champ électrique moyen (E), polarisation électrique (P), susceptibilité électrique moyenne (χ_e), constante diélectrique relative (ϵ_r), indice de réfraction (n), déplacement électrique (D) et volume molaire (V) en utilisant les méthodes HF, DFT/B3LYP, DFT/B3PW91 et DFT/WB97XD.*

2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3)								
Paramètres	$E \times 10^9 \text{Vm}^{-1}$	$P \times 10^{-2} \text{Cm}^{-2}$	$D \times 10^{-2} \text{Cm}^{-2}$	$\epsilon \times 10^{-11}$	ϵ_r	χ_e	n	$V (10^{-30} \text{m}^3)$
HF	9,468	26,120	34,492	3,643	4,120	3,12	2,030	166,38
B3LYP	7,008	27,715	33,912	4,839	5,473	4,473	2,339	148,04
B3PW91	7,452	20,844	27,433	3,681	4,164	3,164	2,040	201,23
WB97XD	8,001	26,527	33,601	4,200	4,750	3,75	2,179	152,27
2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4)								
HF	3,198	7,959	10,786	3,373	3,815	2,815	1,953	202,26
B3LYP	1,904	7,449	9,133	4,797	5,426	4,426	2,329	178,45
B3PW91	1,972	7,426	9,170	4,649	5,258	4,258	2,293	172,81
WB97XD	1,664	4,083	5,553	3,338	3,776	2,776	1,943	229,22
2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5)								
HF	15,115	43,372	56,737	3,754	4,245	3,245	2,060	167,28
B3LYP	10,891	40,717	50,346	4,623	5,228	4,228	2,287	167,28
B3PW91	11,389	31,731	41,801	3,670	4,151	3,151	2,037	217,08
WB97XD	12,734	48,726	59,985	4,711	5,328	4,328	2,308	138,99

C.7.2. Champ électrique moyen

Relativement au **champ électrique moyen E**, on a obtenu par la HF $9,468 \times 10^9 \text{Vm}^{-1}$, $3,198 \times 10^9 \text{Vm}^{-1}$ et $15,115 \times 10^9 \text{Vm}^{-1}$ pour M3, M4 et M5. L'observation faite est que le potassium ne produit pas un effet unique dans tous les systèmes. On a remarqué par exemple que la grande réduction de la valeur du champ électrique est due à l'insertion de deux atomes de potassium dans le système (M4). L'observation est systématique et valable pour toutes les méthodes. En effet nous avons une diminution de 30%, 58%, 45%, et 44% respectivement en utilisant les méthodes HF, WB97XD, B3LYP, et B3PW91 de la valeur initiale du champ moyen dans le monomère M1 par insertion de deux potassiums.

Aux antipodes de cette diminution, on a observé par contre des augmentations assez importantes suite à la combinaison du potassium et du nitro dans le monomère M5. Cela se traduit par des

augmentations de 110% (HF), 112% (WB97XD), et 97%(B3LYP), 105% (B3PW91) par rapport au monomère de base M2 de la valeur du champ électrique moyen, passant ainsi E de $7,189 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$ à $15,102 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$ en accord avec HF. Nous pensons de cette augmentation forte que l'action simultanée d'un donneur et d'un accepteur crée un état d'équilibre particulier où la molécule présente son meilleur comportement électrique et où une plus grande valeur de champ électrique moyen apparaît. Un tel niveau d'amélioration est conservé par insertion d'un atome de potassium, cas du monomère M3 ou on enregistre une augmentation de 100% de la valeur du champ électrique moyen avec toutes les méthodes, comparé à M1. D'après ces résultats, il nous est donné de suggérer que tous ces nouveaux matériaux à base de 2-styrylquinoléine dopés au potassium sont d'excellents candidats pour des utilisations en optoélectronique nécessitant des champs électriques ultra-forts.

Relativement à l'impact des méthodes, il ressort que la méthode de HF propose les valeurs les plus élevées des champs électriques suivi par les méthodes WB97XD, B3PW91 et enfin la B3LYP qui propose les valeurs les plus basses dans la détermination de E.

C.7.3. La polarisation électrique

Nous avons obtenu au niveau HF : $26,120 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$ pour M3 et $7,959 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$ pour M4 et enfin $43,372 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$ pour M5 à titre de polarisation électrique P. L'analyse de P montre que nos dopants produisent le même comportement sur la polarisation électrique que celui déjà observé sur le champ électrique E ; en fait, seule la double insertion de potassium induit une grande diminution de 18% (B3PW91) et 29% (HF) de P, alors que toutes les autres configurations de dopage créent une très grande augmentation de la polarisation de 98% à 197%.

En effet, la combinaison du nitro et du potassium (M5) est une configuration qui produit des valeurs très élevées de la polarisation électrique avec une augmentation évaluée à 106% par HF, 173% par WB97XD, 142% par B3LYP et 98% par B3PW91 lorsque l'on passe de M2 à M5. Des croissances tout de même inférieures à celles dues à l'insertion d'un unique potassium qui s'accompagne de croissances plus fortes de l'ordre de: 132%(HF), 136%(WB97XD), 197%(B3LYP) et 127%(B3PW97). Ce comportement observé pour la polarisation est également valable pour le déplacement électrique D.

C.7.3. La constante diélectrique

Pour achever, la constante diélectrique ϵ avec les dopants au niveau de la DFT\B3LYP a une valeur de $4,839 \times 10^{-11}$ pour M3 ; $4,797 \times 10^{-11}$ pour M4 et $4,623 \times 10^{-11}$ pour M5. Il s'en suit que le dopage au potassium unique ou double conduit à une même croissance de près de 35% de la constante de M1. Une augmentation moins accentuée quand l'on passe de M2 à M5 de 17%.

Globalement nous pouvons dire que nos dopants sont très bien choisis et leurs actions conduisent à des familles de comportements pour les propriétés optoélectroniques de monomères méthacrylates contenant des fragments de 2-styrylquinoléine assez intéressantes. Un atome de potassium engendrant des croissances fortes quand l'ajout de deux potassiums tend à abaisser les valeurs des grandeurs.

Au milieu de ces deux comportements extrêmes apparaît une tendance à de faibles augmentations qui reposent sur l'équilibre donneur-accepteur qui se produit quand le potassium et le nitro cohabitent dans un même système.

Nous pensons que ces excellentes propriétés électriques sont probablement dues à la facilité de déplacement des électrons le long des chaînes, à la présence de plusieurs liaisons C=C qui favorisent la délocalisation comme mentionné ci-dessus, au transfert de charge intramoléculaire dû à la présence de dopants et la délocalisation électronique induite et enfin la structure du composé à la base (A-T-D). En se référant à tous ces résultats nous pouvons conclure que les monomères dérivés de styrylquinoléines présentent de très bonnes propriétés optoélectroniques et pourraient avoir des applications dans le photovoltaïque, les commutateurs optiques et autres diodes électroluminescentes organiques (OLEDs).

C.8. Optique

C.8.1. Optique en mode statique

Les propriétés optiques étudiées dans cette section sont : le moment dipolaire (μ), la polarisabilité (α) et sa valeur moyenne $\bar{\alpha}$, l'anisotropie $\Delta\alpha$, la réfractivité molaire (MR), les hyperpolarisabilités de premier et de second ordre en mode statique β et Υ et leur valeurs totales β_T et moyennes $\bar{\gamma}$. Ces grandeurs sont reportées dans [Tableau 44](#) ci-contre.

C.8.1.1. Le moment dipolaire

Nous avons dans cette section apprécié le moment dipolaire μ en Debye (D) qui est une grandeur physique qui permet une mesure de la polarité dans la molécule. Nous avons obtenu un moment dipolaire en Debye de 13,028 (HF) et 12,110 (WB97XD) pour le monomère M3. Pour le monomère M4 il y'a une forte baisse de la valeur de μ confirmée par toutes les méthodes : 4,826 (HF) et 2,805 (WB97XD). En présence simultanée de nitro et de potassium on a une forte croissance de μ traduite par des valeurs de 21,752 (HF) et de 20,304 (WB97XD).

Les valeurs les plus élevées du moment dipolaire sont obtenus par la méthode HF et on note une assez bonne convergence entre les valeurs des méthodes DFT. En effet on observe que les

fonctionnelles B3LYP et B3PW91 offrent quasiment les mêmes résultats que la WB97XD. Tout de même, peu importe la méthode de détermination on observe la même variation pour μ . On perçoit l'impact des dopants qui proposent des comportements différents. En effet, l'étude permet de mettre en lumière que l'insertion d'un potassium crée une très bonne émulation de μ qui connaît de fortes hausses lorsque l'on passe de M1 à M3 et de M2 à M5. Par contre le système réagit très défavorablement à la présence d'un deuxième atome de potassium dans sa matrice (passage de M1 à M4), cela entraînant une forte chute du moment dipolaire avec des valeurs en dessous de celle du monomère de base : 13% par HF, 45% par WB97XD, 18% par B3LYP, 21% par B3PW91.

Tableau 44: μ , $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$, MR , β_T , $\bar{\gamma}$ des monomères M3, M4, M5 sur la base 6311G(d,p).

Paramètres	μ (D)	$\bar{\alpha}$ ($\times 10^{-24}$ esu)	$\Delta\alpha$ ($\times 10^{-24}$ esu)	MR (esu/mol)	β_T ($\times 10^{-30}$ esu)	$\bar{\gamma}$ ($\times 10^{-36}$ esu)
2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3)						
HF	13,028	41,258	43,372	104,089	12,312	174,287
B3LYP	12,3	52,624	67,688	132,766	135,711	810,202
B3PW91	12,575	50,594	63,344	127,645	82,692	645,004
WB97XD	12,11	45,38	50,488	114,49	25,667	330,496
2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4)						
HF	4,826	45,25	49,264	114,162	9,481	320,855
B3LYP	3,985	62,77	88,214	158,362	40,874	1769,489
B3PW91	3,847	58,48	78,557	147,539	31,765	1677,172
WB97XD	2,805	50,563	58,91	127,567	24,367	603,958
2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5)						
HF	21,752	43,145	45,74	108,851	4,763	173,039
B3LYP	20,42	56,216	76,044	141,829	26,016	1130,73
B3PW91	20,65	54,365	71,903	137,157	34,922	994,358
WB97XD	20,304	47,806	55,037	120,611	8,452	364,695

Nous avons déjà observé plus haut que la présence de deux potassiums tendait à réduire les sites électrophiles/nucléophiles le long de la chaîne entraînant de facto une réduction de liaisons polaires dans le système. Cette diminution de μ met alors simplement en exergue la diminution assez forte de liaisons polarisées au sein de la molécule avec en toile de fond une certaine diminution de la différence d'électronégativité entre les atomes impliqués dans les liaisons au sein de la molécule et qui créent des moments dipolaires locaux. Nous pouvons dire en se basant sur le moment dipolaire que l'insertion d'un seul atome de potassium dans des monomères de 2-styrylquinoléine est un excellent moyen de doper la valeur du moment dipolaire de l'ordre de 134%(HF), 133%(WB97XD), 151%(B3LYP), 155%(B3PW91) dans le cas du matériau M3 et de 133%(HF), 141%(WB97XD), 140%(B3LYP), 143%(B3PW91) dans le cas du matériau M5. L'insertion du potassium augmente la polarité des liaisons atomiques internes.

C.8.1.2. La polarisabilité

La polarisabilité α est une propriété physique qui naît de la création à l'intérieur d'une molécule d'un moment dipolaire induit sous l'action d'un champ électrique. Cette propriété d'optique linéaire renseigne sur la distribution des électrons dans une molécule. La polarisabilité augmente lorsque la dureté chimique diminue et est très fortement influencée à l'échelle microscopique (polarisabilité de liaison) par le volume des atomes et la longueur de la distance atomique entre atomes de la liaison.

Nous avons obtenu pour M3 une polarisabilité moyenne $\bar{\alpha} = 41,258 \times 10^{-24}$ esu (HF) et $\bar{\alpha} = 45,380 \times 10^{-24}$ esu (WB97XD). Dans M4 on a $45,250 \times 10^{-24}$ esu (HF) et $50,563 \times 10^{-24}$ esu (WB97XD) enfin dans le monomère M5 la polarisabilité moyenne est de $\bar{\alpha} = 43,145 \times 10^{-24}$ esu (HF) et $47,806 \times 10^{-24}$ esu (WB97XD).

Ici nous regardons l'influence de la substitution d'un hydrogène (petit atome) par un atome de potassium (gros atome), nous passerons ainsi de façon locale à une petite liaison (C-H) à une liaison plus longue (C-K). Nous allons étudier à l'échelle macroscopique l'effet de cette perturbation locale sur l'ensemble du système.

L'évolution de la polarisabilité montre une grandeur à croissance modérée à l'issue du dopage : 13%(HF) ; 16%(WB97XD) ; 25%(B3LYP) ; 21%(B3PW91) lorsque l'on passe de M1 à M3. La présence de deux liaisons C-K dans le système M4 crée une forte augmentation de la polarisabilité, tout se passerait comme si la création de plusieurs points de perturbations tend à améliorer les propriétés globales de l'ensemble du système. Le passage de M2 à M5 constitue lui aussi un moyen efficace d'améliorer la polarisabilité par co-action d'un groupe nitro et d'un potassium, car de M2 à M5 on améliore la polarisabilité à hauteur de 11%(HF), 13%(WB97XD), 21%(B3LYP) et 18%(B3LYP).

Nous pouvons conclure que les perturbations locales créent par l'insertion des atomes de potassium dans les monomères à base de 2-styrylquinoléine génèrent des réorganisations de la matière qui modifient la réponse globale du système face à l'action d'un champ extérieur et contribue à l'augmentation de la polarisabilité du système. Plus on dope au potassium plus on améliore la polarisabilité de nos systèmes et leur dureté, tant il est connu aujourd'hui que l'état minimal de polarisabilité est usuellement associé à une grande stabilité du système et un maximum de la dureté. Malheureusement il existe une limite d'insertion des atomes de potassium dans ces composés.

C.8.1.3. Anisotropie de polarisabilité

L'anisotropie de la polarisabilité de nos matériaux suit quasiment la même loi que la polarisabilité. Le dopage au potassium modifie significativement l'anisotropie de polarisabilité en l'augmentant. L'amélioration de la propriété d'optique linéaire par insertion des atomes de potassium s'accompagne aussi d'une hausse de la distribution non uniforme de la réponse des matériaux suite à l'action d'un champ électrique. Le dopage au potassium augmente l'anisotropie de la polarisabilité, la création de moments induits n'est pas uniforme au sein des systèmes dopés.

C.8.1.4. Réfractivité molaire

La réfractivité molaire propose quasiment la même loi de variation que la polarisabilité. Nous observons que le dopage au potassium tout comme pour des propriétés telles la polarisabilité et l'anisotropie crée une croissance modérée de la réfringence molaire. La substitution d'hydrogène par des atomes de potassium est un moyen adapté et idoine pour augmenter la polarisabilité totale d'une mole de nos substances étudiées conformément aux travaux de Pacak et al. [202].

C.8.1.5. Hyperpolarisabilité du premier ordre

Au regard des résultats précédents sur les propriétés électroniques des systèmes dopés, il a été prédit que ces composés pourraient exposer de bonnes propriétés d'optique non linéaire et des applications potentielles. Du point de vue de la méthode, il est apparu que la B3LYP donne les valeurs maximales, suivi de la B3PW91 et de la WB97XD ; la méthode HF donnant les valeurs minimales pour ce qui est de l'optique non linéaire.

L'urée est une molécule de référence en optique non linéaire caractérisée entre autres par sa polarisabilité de première ordre $\beta=2,3 \times 10^{-30}$ esu [183]. Au vu du [Tableau 44](#), nous observons une forte croissance de β par insertion des atomes de potassium, en effet en se référant à la WB97XD qui est une méthode précise et indiquée pour l'étude de l'interaction entre les métaux alcalins et les systèmes organiques, nous avons pour la valeur totale de β : $25,667 \times 10^{-30}$ esu pour M3 ; $24,367 \times 10^{-30}$ esu pour M4 et $8,452 \times 10^{-30}$ esu pour M5, des valeurs qui traduisent une augmentation de l'hyperpolarisabilité de premier ordre statique lorsque l'on passe de M1 à M3 et M4 de 119% et de 99% respectivement. L'insertion d'un potassium dans le monomère de base M2 par contre entraîne une réduction de 52% de β .

Investiguant ces pourcentages par les autres méthodes nous obtenons pour M3 : 80%(HF), et 421%(B3PW91), on a alors la confirmation au moyen des autres méthodes de la forte amélioration de β produite par un atome de K. Pour M4 nous avons : 39%(HF) et 101%(B3PW91), l'amélioration conséquente de β est elle aussi confirmée par nos autres méthodes avec des pourcentages élevés.

L'insertion de deux potassiums peut donc être considérée comme un autre moyen efficace pour doper les propriétés d'optique ONL du monomère M1.

A l'opposée, l'association entre le nitro et le potassium n'a pas permis d'obtenir des optimisations projetées, ainsi au moyen des autres méthodes, le passage de M2 à M5 s'accompagne des réductions suivantes : 47% (HF), 34% (B3PW91). Indépendamment de la méthode la combinaison nitro-potassium constitue plutôt un moyen de réduction de l'hyperpolarisabilité β .

Dans l'ensemble, ces matériaux proposent une hyperpolarisabilité de premier ordre largement au-dessus de celles de l'urée, ceux-ci pourraient constituer de ce point de vue d'excellents candidats pour des applications dans des dispositifs optiques.

C.8.1.6. Hyperpolarisabilité du second ordre statique.

Pour ce qui est de l'hyperpolarisabilité de second ordre γ , nous avons déterminé et obtenu pour celle-ci en mode statique, à travers la B3LYP une valeur moyenne $\bar{\gamma} = 810,202 \times 10^{-36}$ esu pour M3 contre $1\,769,489 \times 10^{-36}$ esu pour M4 et enfin $1\,130,730 \times 10^{-36}$ esu pour M5. Dans le cas d'espèce la B3LYP fournit les résultats les plus élevés. Il s'en suit par comparaison à la valeur expérimentale de l'urée $\bar{\gamma} = 48 \times 10^{-36}$ esu que le monomère M3 a une hyperpolarisabilité de second ordre 16 fois plus élevée que celle de l'urée. Tandis que le monomère M4 est 36 fois meilleur que l'urée. Enfin dans le monomère M5 on a une valeur 23 fois supérieure à celle de l'urée.

Le matériau M4 est de ce fait le matériau présentant le meilleur comportement optique de second ordre en terme d'hyperpolarisabilité devant les matériaux M5 et M3. L'insertion de deux potassiums apparait comme le moyen le plus adéquat pour générer une croissance de $\bar{\gamma}$.

Comme pronostiqué depuis l'étude des propriétés électroniques ces monomères de 2-styrylquinoléine dopés au potassium présentent effectivement de très bonnes propriétés de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité et confirment l'existence en leur sein d'une bonne relation structure-propriété.

En affinant les résultats avec la prise en compte des corrections de longues portées, nous obtenons une valeur moyenne pour M3, $\bar{\gamma} = 330,496 \times 10^{-36}$ esu, contre $603,958 \times 10^{-36}$ esu pour M4 et enfin $\bar{\gamma} = 364,695 \times 10^{-36}$ esu pour M5. La WB97XD confirme que le dopage au potassium entraîne une forte croissance de la valeur moyenne de l'hyperpolarisabilité statique de second ordre et que le monomère M4 affiche la plus forte réponse. Les molécules dopées sont minimum 6 fois meilleures que l'urée.

C.8.1.7. Tenseur de susceptibilité optique du premier ordre $\chi^{(1)}$

Nous avons étudié en plus des grandeurs optiques précédentes la susceptibilité optique d'ordre 1 et l'influence du dopage sur celle-ci. Nous gardons à l'esprit que toute modification du nuage électronique peut susciter une modification profonde des propriétés électroniques et des propriétés optiques par ricochet, sans oublier les propriétés électriques. D'où l'intérêt que nous accordons à cette grandeur. Nous avons déterminé et reporté les éléments du tenseur de susceptibilité d'ordre 1 et sa valeur moyenne de nos 3 systèmes dans les [Tableau 45](#).

Tableau 45: Quelques composants sélectionnés du tenseur de susceptibilité optique de premier ordre $\chi^{(1)}$ des monomères dopés obtenus en utilisant les méthodes HF, DFT/B3LYP, et DFT/B3PW91 et DFT/WB97XD.

<i>2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3)</i>							
Méthode	$\chi^{(1)}_{xx}$	$\chi^{(1)}_{xy}$	$\chi^{(1)}_{yy}$	$\chi^{(1)}_{xz}$	$\chi^{(1)}_{yz}$	$\chi^{(1)}_{zz}$	$\chi_e^{(1)}$
HF	1,351	0,312	1,859	0,518	0,167	3,740	2,317
WB97XD	1,631	0,326	2,483	0,586	0,184	5,216	3,110
B3LYP	2,012	0,507	3,028	0,974	0,636	7,209	4,083
B3PW91	1,988	0,470	3,051	0,853	0,520	7,136	4,058
<i>2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4)</i>							
HF	4,574	-0,324	1,402	-0,391	-0,078	2,242	2,739
WB97XD	3,824	-0,960	1,725	-1,237	0,289	2,970	2,840
B3LYP	10,246	-0,584	2,262	-1,147	0,066	3,837	5,448
B3PW91	6,204	-0,373	1,442	-0,615	0,087	2,455	3,367
<i>2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5)</i>							
HF	2,090	-0,712	2,257	-0,645	0,650	4,619	2,989
WB97XD	2,020	-0,742	2,447	-0,684	0,725	5,260	3,242
B3LYP	2,210	-0,839	2,745	-1,005	1,012	7,043	3,999
B3PW91	2,122	-0,809	2,644	-0,896	0,963	6,592	3,786

Il ressort que les dopants présentent une double caractéristique (augmentation et réduction) sur la susceptibilité optique d'ordre 1 de nos monomères, la caractéristique observée étant alors tributaire de la méthode. En effet, on observe pour le matériau M5 obtenu par dopage de M2 que la HF et la B3PW91 engendrent respectivement des diminutions de 1,5% et de 3% de la valeur de susceptibilité quand en même temps à travers les méthodes WB97XD et B3LYP on enregistre des hausses de 28% et de 22% respectivement. Cette mixité est aussi valide dans le matériau M4 ou on enregistre une diminution de 12% de la susceptibilité par la méthode WB97XD alors même que les méthodes HF, B3LYP, et B3PW91 respectivement proposent des hausses de 1,5%, 47% et 45%. Tout de même dans le matériau M3 on note une croissance stricte à travers toutes les méthodes de la susceptibilité d'ordre 1 par insertion d'un atome de potassium. En se référant uniquement à la B3LYP, nous avons obtenu pour M3 une susceptibilité $\chi^{(1)}$ de 4,083 ; dans M4 nous avons 5,448 et enfin 3,999 pour M5. Nous concluons que le potassium augmente la susceptibilité optique de premier ordre des matériaux à base de 2-styrylquinoléine.

Il ne nous a pas échappé l'influence de l'anisotropie sur le tenseur obtenu, on observe aux moyens des tableaux plus haut cités que les matériaux disposent d'une direction privilégiée suivant laquelle ils offrent la meilleure réponse optique. Suivant la direction (xx) les monomères de styrylquinoléines sont des matériaux à forte susceptibilité optique de premier ordre et la composante en x, $\chi^{(1)}_{xx}$ suit la même loi de variation que la susceptibilité totale de premier ordre.

C.8.2. Optique non linéaire en mode dynamique

Afin de compléter notre étude et de mieux comprendre la relation entre les propriétés de la structure et les phénomènes d'ONL, nous avons effectué les calculs des paramètres d'ONL en mode dynamique.

C.8.2.1. Hyperpolarisabilité du premier ordre

A partir du [tableau 45](#) du tenseur $\beta(-2\omega, \omega, \omega)$, nous avons observé que tout comme pour l'hyperpolarisabilité statique, le dopage au potassium des monomères de référence conduit à une très forte augmentation de l'hyperpolarisabilité dynamique par les méthodes DFT/B3LYP et DFT/B3PW91, alors que cette augmentation reste tout à fait raisonnable pour HF et DFT/WB97XD.

Tableau 46: Quelques composantes sélectionnées de l'hyperpolarisabilité de premier ordre dépendant de la fréquence $\beta(-2\omega, \omega, \omega)$ à une fréquence $\omega = 0,043 \text{ au} = 1059,6 \text{ nm}$ pour les monomères dopés M3, M4 et M5. Les valeurs sont données en 10^{-30} esu .

2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3)							
Méthode/Paramètres	β_{xxx}	β_{yyy}	β_{zzz}	β_x	β_y	β_z	β_T
HF	5,306	3,971	8,726	7,631	11,298	25,857	29,231
B3LYP	284,229	307,902	6414,44	2204,265	2336,789	8528,85	9113,762
B3PW91	40,704	43,455	710,831	246,242	283,489	973,819	1043,707
WB97XD	10,256	8,65	55,182	25,152	39,872	101,832	112,214
2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4)							
HF	-13,477	-0,838	-1,527	-7,779	-2,351	-3,591	8,884
B3LYP	-11891,8	-13,143	323,249	-14327,918	802,388	3666,311	14811,31
B3PW91	1468,81	-39,082	-87,188	1945,21	-490,027	-675,298	2116,6
WB97XD	-30,66	-1,424	-27,598	-14,714	2,622	-28,125	31,849
2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5)							
HF	-3,536	1,663	-1,687	-0,45	-4,231	6,187	7,509
B3LYP	-46,757	-4,964	258,201	-102,039	-101,623	334,438	364,127
B3PW91	-12,713	-17,412	-456,908	119,505	-264,276	-507,146	584,226
WB97XD	-6,291	2,944	7,717	-3,502	-8,257	26,301	27,789

En effet, la première hyperpolarisabilité moyenne du monomère M3 est 3,1 et 5,5 fois plus grande que celle du monomère M1 en utilisant respectivement les méthodes HF, DFT/WB97XD; celle

de M4 est de 0,9 et 1,6 fois supérieure à celle de M1 et la valeur de β_T du monomère M5 est quant à elle 0,5 et 0,8 fois supérieure à celle de M2 aux mêmes conditions de calcul.

Le chromophore M3 avec un $\beta_T=112,214 \times 10^{-30}$ esu par le calcul WB97XD a la plus grande réponse optique en mode dynamique et pourrait servir dans la génération de la deuxième harmonique. M4 et M5 sont des matériaux de SHG moins performants que M3.

C.8.2.2. Hyperpolarisabilité du second ordre

Les valeurs de l'hyperpolarisabilité de second ordre en mode dynamique ainsi que la valeur moyenne sont indiquées dans le [Tableau 47](#) ci-dessous.

Tableau 47: Quelques composantes sélectionnées de l'hyperpolarisabilité de second ordre dépendant de la fréquence $\gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ à $\omega = 0,043$ au = 1059,6 nm pour les monomères dopés M3, M4 et M5. Les valeurs sont données en 10^{-36} esu.

<i>2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3)</i>							
Méthode	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{yyzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
HF	57,633	47,086	1207,39	13,831	112,254	146,371	371,404
B3LYP	-19018,8	11600,2	-3712280	-21937,6	-301472	-581254	-1105805,2
B3PW91	928,73	1048,05	54245,4	650,014	7271,29	6853,03	17154,17
WB97XD	136,533	137,023	4338,25	55,955	441,725	493,575	1318,863
<i>2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4)</i>							
HF	2531,4	59,082	80,154	252,891	34,52	254,93	751,063
B3LYP	-1104940	-589,428	-1611,46	-71727,5	-808,116	-115061	-296466,82
B3PW91	714788	1571,22	7692,64	58372,2	3873,24	97220,2	208596,63
WB97XD	4304,98	349,779	2593,25	806,507	662,183	2371,5	2985,678
<i>2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5)</i>							
HF	35,311	22,239	1131,84	8,339	105,456	113,98	328,988
B3LYP	1365,39	1000,02	151589	752,826	11980,3	12725,2	40974,212
B3PW91	445,893	691,115	70484,4	373,762	6808,14	4306	18919,442
WB97XD	85,027	67,904	3824,3	30,864	348,856	351,024	1087,744

L'hyperpolarisabilité moyenne de second ordre du monomère M3 est 6,0 ; **9,8** ; 3 442,8 et 54,9 fois plus grande que celle du monomère M1 en utilisant les méthodes HF, **DFT/WB97XD**, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 respectivement.

Les valeurs de M4 sont quant à elles 12,2 ; **22,2** ; 923,0 et 667,2 fois supérieure à celle de M1. La modification de la structure électronique dans le monomère M5 engendre l'obtention de valeurs de γ moyen 5,3 ; **8,1** ; 127,6 et 60,5 fois supérieure à celle de M2 sous les mêmes conditions de calcul.

Il ressort que le dopage au potassium améliore fortement la réponse optique en régime dynamique γ . M4 est le matériau le plus efficace pour la génération de la seconde harmonique induite

par utilisation d'un champ électrique. Les 3 structures dopées sont de très bons matériaux ONL comparativement à l'urée.

C.8.2.3. Anisotropie de l'Hyperpolarisabilité

En ce qui concerne le monomère M3, la réponse ONL est prédominante dans la direction (oz), direction dans laquelle se trouve le groupe méthacrylate et ses différentes fonctions (acide, alcène), ce qui suggère que le matériau améliore son hyperpolarisabilité dynamique en faisant réagir sa chaîne carbonée hors du plan principal de la molécule.

En présence de deux potassiums, la direction privilégiée de la réponse de l'ONL est l'axe (Ox). Dans le monomère M4, la présence de deux potassiums conduit à une plus grande implication des charges dans le méthacrylate qui s'accompagne d'une forte déformation de son nuage électronique.

En ce qui concerne le monomère M5 qui contient déjà un groupe nitro (NO₂), capable de désactiver le cycle aromatique, de réduire la densité électronique et de promouvoir un transfert de charge intramoléculaire élevé [117], la présence de potassium, lui-même donneur d'électrons, améliore légèrement la réponse ONL du monomère M2. De plus, nous avons constaté, qu'il y a une diminution de la première hyperpolarisabilité totale. Nous pensons que cette diminution peut être expliquée par le fait que la présence de potassium provoque un effet d'ombre sur l'impact du groupe nitro, l'empêchant de relocaliser le maximum de liaisons dans sa direction et vice versa.

Ces paramètres élevés d'ONL de nos monomères dopés suggèrent que ceux-ci seraient d'excellents candidats dans les dispositifs d'ONL et optoélectronique.

C.8.2.4. Susceptibilité de second ordre $\chi^{(2)}$

Nous avons investigué la réponse non linéaire en mode dynamique de nos matériaux au moyen de la détermination du tenseur de susceptibilité optique de deuxième ordre $\chi^{(2)}$. Nous avons déterminé les éléments de ce tenseur à partir du tenseur d'hyperpolarisabilité β dynamique et reporté les valeurs obtenues dans le [Tableau 48](#).

L'analyse des données révèle des matériaux présentant une assez bonne susceptibilité. Les matériaux de base ont une orientation privilégiée qui est la direction (xx), suivant cette direction sont obtenus les valeurs extrêmes de la susceptibilité d'ordre 2 et la plus grosse contribution à la susceptibilité totale. Les dopants produisent des effets divers sur la susceptibilité $\chi^{(2)}$, on note par exemple des hausses très fortes suivant (xxx), plus de 60% lorsque l'on passe de M2 à M5 excepté à travers la B3PW91 ; contre des diminutions minimales de 120% lorsque l'on passe de M1 à M4. L'insertion d'un seul atome de potassium dans un monomère de 2-styrylquinoléine est un excellent

moyen de doper sa susceptibilité d'ordre 2 là où l'insertion de deux potassiums est favorable à une diminution de celle-ci.

Tableau 48: Composantes du tenseur de susceptibilité optique de deuxième ordre $\chi^{(2)}$ ($\times 10^{-12} \text{ mV}^{-1}$) des principaux monomères dopés aux niveaux de théorie HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91.

2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3)							
Méthode/Paramètres	$\chi^{(2)}_{xxx}$	$\chi^{(2)}_{yyy}$	$\chi^{(2)}_{zzz}$	$\chi^{(2)}_x$	$\chi^{(2)}_y$	$\chi^{(2)}_z$	$\chi^{(2)}_{tot}$
HF	6,693	5,009	11,007	9,626	14,252	32,617	36,873
B3LYP	402,95	436,512	9093,73	3124,979	3312,858	12091,321	12920,549
B3PW91	42,451	45,321	741,351	256,815	295,661	1015,63	1088,519
WB97XD	14,135	11,921	76,054	34,665	54,953	140,349	154,659
2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4)							
HF	-13,984	-0,869	-1,584	-8,071	-2,439	-3,726	9,218
B3LYP	-13985,33	-15,456	380,156	-16850,322	943,647	4311,758	17418,814
B3PW91	1783,817	-47,464	-105,887	2362,388	-595,12	-820,125	2570,535
WB97XD	-28,071	-1,303	-25,268	-13,471	2,401	-25,751	29,161
2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5)							
HF	-4,436	2,086	-2,117	-0,565	-5,308	7,763	9,421
B3LYP	-58,66	-6,228	323,932	-128,016	-127,494	419,577	456,823
B3PW91	-12,29	-16,834	-441,729	115,535	-255,496	-490,298	564,817
WB97XD	-9,499	4,445	11,653	-5,288	-12,468	39,713	41,959

Les variations de $\chi^{(2)}$, montrent une sorte de Gaussienne centrée sur le matériau M3 au vu des valeurs de $12\,920,549 \times 10^{-12} \text{ mV}^{-1}$, $17\,418,814 \times 10^{-12} \text{ mV}^{-1}$ et $456,823 \times 10^{-12} \text{ mV}^{-1}$ obtenues pour $\chi^{(2)}_{tot}$ respectivement dans **M3**, **M4** et **M5** au niveau **B3LYP**. En effet on constate que l'insertion d'un potassium passant alors de M1 à M3, a amélioré de près de **78%(HF)**, **121%(WB97XD)**, **950%(B3LYP)** et **365%(B3PW91)** la capacité de réponse globale du matériau face à l'action d'un champ électrique.

Si suivant la composante (xxx) la présence de deux potassiums dans le matériau M4 entraînait une réduction de la susceptibilité d'ordre 2 dans cette direction, force est tout de même de constater que prenant en compte toutes les directions, les deux atomes de potassiums entraînent une hausse générale de la susceptibilité globale avec des taux de **13%(HF)**, **34%(WB97XD)**, **173%(B3LYP)** et **109%(B3PW91)**.

Cette divergence selon nous peut trouver son explication par l'existence d'une anisotropie de susceptibilité non négligeable, la direction (xxx) quoiqu'étant une direction privilégiée ne gouverne pas à elle toute seule la réponse du matériau. Cette divergence est belle et bien confirmée avec le matériau M5 où on constate que l'insertion du potassium crée par contre une décroissance de la

susceptibilité : -53%(HF), -18%(WB97XD), -52%(B3LYP) et -46%(B3PW91) la ou, cette même insertion génèrait une croissance de la composante en (xxx) avec le dopage de M2 au potassium.

Globalement, les dopants exercent une décroissance forte de la susceptibilité suivant (zzz) peu importe le matériau et la méthode, ils exercent une croissance moyenne suivant (yyy) par les méthodes DFT pour tous les matériaux (une faible baisse par HF pour M5) et une augmentation suivante (xxx) par insertion d'un potassium et une diminution par insertion de deux potassiums observés dans tous les matériaux dopés suivant (xxx) peu importe la méthode. En définitive, on peut observer que nos molécules sont fortement anisotropes au plan optique et reconnaître au potassium une capacité à accroître et à décroître la susceptibilité optique de second ordre des monomères à base de 2-styrylquinoléine ceci en fonction de l'environnement chimique de la molécule, la décroissance s'opérant en présence d'un groupe nitro dans la molécule.

Conformément à la WB97XD, seul le matériau M3 avec $\chi_{tot}^{(2)} = 154,659 \times 10^{-12} \text{ mV}^{-1}$ présente les conditions requises pour la réalisation de dispositifs de seconde harmonique efficaces. Toutefois M4 et M5 ont des susceptibilités totales $\chi_{tot}^{(2)}$ calculées 29 et 41 fois supérieures à celles du quartz $\chi_{quartz}^{(2)} = 1 \text{ pm/V}$ [117], matériau de référence pour la SHG.

C.8.2.5. Susceptibilité de troisième ordre (χ^3)

Nous terminons la caractérisation optique par la détermination du tenseur dynamique $\chi^{(3)}(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ pour une fréquence $\omega = 0,043 \text{ au}$. Certaines composantes et la valeur moyenne du tenseur $\chi^{(3)}$ sont déterminées et nous reportons les valeurs en $10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ dans le [tableau 48](#).

L'insertion de potassium modifie la manière dont nos matériaux réagiraient au niveau macroscopique à un champ électrique qui leur serait appliqué. Nous avons obtenu au niveau de la WB97XD, $\chi_{tot}^{(3)} = 195,218 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ dans le monomère M3, $\chi_{tot}^{(3)} = 251,390 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ dans le monomère M4 et $\chi_{tot}^{(3)} = 166,591 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$. Il ressort que le matériau M4 est le meilleur matériau de THG suivi du matériau M3 et enfin M5 propose la valeur la plus basse de $\chi_{tot}^{(3)}$.

Le matériau M5 illustre une augmentation très significative de la susceptibilité d'ordre 3. Ceci est basé sur des taux d'augmentation très élevés de la valeur moyenne de $\chi^{(3)}$, à savoir : 342 % par HF et +379 % par WB97XD. Les taux sont extrêmement élevés avec les fonctions B3PW91 et B3LYP avec des taux respectifs de 1 925 % et 3 787 %. Le matériau M3 est le siège de taux de croissance de 419 % (HF) ; 858 % (WB97XD) et 6,355 % plus une diminution extrême de 415,498 % en utilisant B3LYP.

Tableau 49: Quelques composantes choisies de la susceptibilité de troisième ordre dépendant de la fréquence $\chi^{(3)}(-2\omega, \omega, \omega, \mathbf{0})$ à $\omega = 0.043$ au = 1059.6 nm des monomères dopés. Les valeurs sont en $10^{-22} \text{ m}^2 \text{V}^{-2}$.

Méthode	$\chi^{(3)}_{xxxx}$	$\chi^{(3)}_{yyyy}$	$\chi^{(3)}_{zzzz}$	$\chi^{(3)}_{xxyy}$	$\chi^{(3)}_{yyzz}$	$\chi^{(3)}_{xxzz}$	$\chi^{(3)}_{\text{tot}}$
2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium (M3)							
HF	5,997	4,899	125,631	1,236	15,058	11,68	45,509
WB97XD	17,338	17,401	550,916	4,547	55,388	53,551	195,218
B3LYP	-2734,071	1667,601	-533663,37	-1535,863	-19516,92	9288,262	-178243,28
B3PW91	138,019	155,751	8061,443	53,332	692,207	833,674	2785,071
2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums (M4)							
HF	283,93	6,627	8,99	26,311	23,597	3,305	99,849
WB97XD	447,941	36,395	269,833	52,918	220,212	55,608	251,39
B3LYP	-17769,572	-94,791	-259,154	-5735,316	-	-129,961	-6041,172
B3PW91	1238,703	14,741	31,984	61,026	100,621	7,679	428,476
2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium (M5)							
HF	4,532	2,854	145,262	0,968	14,419	13,168	50,883
WB97XD	10,684	8,533	480,555	2,993	41,219	41,834	166,591
B3LYP	179,963	131,806	19979,985	68,562	1341,458	1312,983	6763,918
B3PW91	57,531	89,17	9094,186	43,899	512,428	762,162	3080,296

L'insertion du second potassium montre que le système obtenu, constitué de deux donneurs forts qui s'échangent à travers une chaîne pi-conjuguée, crée des améliorations encore plus fortes de la susceptibilité optique d'ordre 3 qu'en présence d'un seul potassium. Ceci se remarque par des croissances de 893,2% par le B3PW91, 1039 % par HF et 1134% par le WB97XD. Parallèlement, la B3LYP signale une diminution de 14 179% qui traduit également une réduction de $\chi^{(3)}$, 29 fois plus faible que celle produite par un seul potassium.

Ces matériaux issus du dopage, présentent généralement un comportement électrique macroscopique du troisième ordre très largement supérieur à celui d'un matériau de la référence comme la silice $\chi^{(3)} = 2 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{V}^{-2}$ [117].

Le transfert de charge intramoléculaire prépondérant se produit dans les matériaux M3 et M5 selon la direction (zzzz) et selon (xxxx) pour le matériau M4. Ces directions ne régissent pas à elles seules les réponses macroscopiques non linéaires d'ordre 3 en cas de présence d'un champ intense, mais constituent l'essentiel de la moyenne de la réponse électrique $\chi^{(3)}$. Nous pensons au vu de ces résultats que ces matériaux pourraient être des candidats potentiels dans la mise en œuvre de dispositifs de triplement de fréquence (THG) et dans la fabrication de "switchs" optiques ultra-rapides [203].

Conclusion

Parvenu au terme de ce chapitre, il aura été question tout au long de celui-ci de présenter les résultats obtenus pour les 3 sous familles de composés étudiés dans cette thèse. Les résultats ont été

largement discutés en comparaison avec de nombreux composés de référence en optique non linéaire et dans les dispositifs optoélectroniques. Il est ressorti que tous les matériaux étudiés dans ce travail sont des semiconducteurs. De plus il est apparu qu'en présence de nitro, plusieurs d'entre eux possèdent des susceptibilités optiques très élevées pouvant permettre la réalisation de dispositifs de doublage de fréquences. La comparaison des résultats donnés par nos fonctionnelles avec des paramètres structuraux expérimentaux ont montré que nous avons effectué un choix valide de méthodes car celles-ci offrent une précision suffisante. Il est apparu que la fonctionnalisation au MMA tout en permettant la conception de nouveaux matériaux ONL mais aussi la duplication des bonnes propriétés des chromophores aura permis de modifier le comportement optique des chromophores en l'améliorant dans la plupart des propriétés étudiées. Les matériaux dopés absorbent dans le visible tandis que les matériaux non dopés absorbent dans l'UV proche. La fonctionnalisation et le dopage au potassium créent des effets bathochromes.

Conclusion générale

Au terme de ce travail de thèse, nous avons étudié 7 chromophores à base de 2-styrylquinoléine. Il s'agit notamment des molécules de *2-styrylquinoléine(2-SQ)* et de *2-(3-nitrostyryl)quinoléine (2-SQN)* que nous étiquetons *M01* et *M02* respectivement et leurs dérivés monomères obtenus par fonctionnalisation au Méthacrylate de Méthyle (MMA) que nous avons labellisé *M1* et *M2* respectivement. Mais aussi, nous avons étudié une famille de chromophores issus du dopage au potassium, ou M1 a été dopé avec 1 ou 2 atomes de potassium pour donner M3 et M4 respectivement tandis que M2 dopé à un potassium a conduit à l'obtention de M5.

La détermination des **propriétés électroniques et d'optique non linéaire (ONL)** constituait l'objectif principal de l'étude. A cet objectif principal nous avons greffé de nombreux objectifs secondaires tels que la détermination des **propriétés moléculaires** (longueurs de liaisons et angles de valence), **thermodynamiques**, **optoélectroniques**, **spectroscopiques** et **les descripteurs chimiques**.

Cette étude a été menée en phase gazeuse à l'aide du logiciel Gaussian 09 et nous avons utilisé les méthodes Hartree-Fock (HF) et DFT (WB97XD, B3LYP, B3PW91) dans la base de Pople : 6311-G(d, p). Pour l'étude des états excités nous avons eu recours au calcul TD-DFT/B3LYP.

Au terme des calculs, analyses et discussions nous avons obtenus de nombreux résultats dont on peut évoquer la quintessence de façon non exhaustive. De l'étude **des paramètres moléculaires des 7 chromophores**, il est ressorti que nos 4 méthodes optimisent de façon assez précise les structures géométriques avec des longueurs de liaisons assez cohérentes avec les résultats expérimentaux. Toutefois la B3LYP s'est avérée plus précise en présence d'azote (N). Au vu des résultats thermodynamiques tous nos 7 molécules sont thermodynamiquement stables et nos méthodes sont toutes convergentes lors de la détermination de ces propriétés. La fonctionnalisation et le dopage ont fortement amélioré la stabilité des différents matériaux. Toutefois le matériau M4 est le plus stable thermodynamiquement des 7 chromophores du point de vue de l'énergie libre de Gibbs.

Pour la molécule de *2-styrylquinoléine(2-SQ) ou M01* qui est un système push-pull, nous avons obtenu à l'issue du calcul DFT/B3LYP un gap d'énergie de 3,921 eV, un résultat confirmé par la DFT/B3PW91 qui nous a permis de conclure qu'il s'agit d'un semiconducteur. Du point de vue de l'affinité électronique nous avons obtenu une affinité de 0,606 eV, une valeur 7% plus petite que celle de Alq3 à savoir 0,64 eV. Ce qui permet de prédestiner ce matériau au transport d'électrons dans la conception des OLEDs à l'image d'Alq3 qui est largement utilisé en industrie à cet égard. L'absorption maximale de la 2-styrylquinoléine survient à la longueur d'onde de 334,792 nm située dans l'UV proche et M01 pourrait se prêter à la fabrication des capteurs optiques. Nous avons obtenu comme hyperpolarisabilité dynamique totale de premier ordre $15,967 \times 10^{-30}$ esu par la DFT/WB97XD, une

valeur 1,5 fois meilleure que celle du *para-nitro aniline* (*p-NA*), qui constitue un matériau organique de référence en optique non linéaire et dont la valeur expérimentale est de $\beta = 9,261 \times 10^{-30}$ esu.

Dans la molécule de **2-(3-nitrostyryl)quinoléine (2-SQN) ou M02**, à l'issue des investigations nous avons obtenu une énergie de gap de 3,527 eV (DFT/ B3LYP) et 3,391 eV (DFT/ B3PW91) ce qui nous permet de conclure que ce matériau est un semiconducteur. De plus il ressort que l'ajout du nitro permet d'améliorer la conductivité électronique en diminuant de 12% la valeur de la bande interdite obtenue dans 2-SQ. Il apparaît une augmentation de l'aptitude à accepter les électrons dans le système traduite par un indice d'électrophilicité de 3,423 eV ; une valeur de 45% meilleure que celle de 2-SQ. Le matériau 2-SQN a une longueur d'onde de fluorescence de 419,522 nm, ce qui permet de dire que celui-ci émet dans le visible et pourrait se prêter à la fabrication des dispositifs d'affichage et des OLEDs. Son indice de réfraction $n=2,031$ le prédestine à une certaine transparence et comme un substitut potentiel dans les dispositifs optoélectroniques basés sur Alq3 d'indice expérimental n compris entre 1,7 et 2. Au plan ONL, nous avons obtenu une hyperpolarisabilité de second ordre $\bar{\gamma} = 245,867 \times 10^{-36}$ esu à travers la DFT/ WB97XD, une valeur 33 fois plus élevée que la valeur expérimentale $\gamma = 32 \times 10^{-36}$ esu du *bleu de méthylène* qui est un matériau de référence pour la génération de la troisième harmonique (THG). Du point de vue de la génération de la deuxième harmonique (SHG), 2-SQN a une susceptibilité optique totale de second ordre de 64,173 pmV⁻¹ toujours par la DFT/ WB97XD, une valeur 64 fois supérieure à la valeur du quartz ($\chi_{quartz}^{(2)} = 1 \text{ pm/V}$) matériau de référence en SHG. Il ressort par ailleurs en comparaison cette fois à la susceptibilité optique expérimentale d'ordre 2 d'Alq3 de valeur $10,45 \pm 0,98 \text{ pm/V}$ obtenue dans des couches minces polarisées, que notre molécule de 2-SQN présente une réponse optique macroscopique d'ordre 2 qui est 6 fois supérieure à celle de Alq3 et pourrait potentiellement le remplacer dans des dispositifs optiques nécessitant une forte réponse d'ordre 2. Enfin le matériau a une valeur de la susceptibilité $\chi_{tot}^{(2)}$ supérieure à la valeur de 60 pmV⁻¹ nécessaire pour la conception de dispositifs véritablement efficaces pour la SHG. Globalement l'ajout du nitro, qui est un fort accepteur d'électrons génère une amélioration significative des propriétés électroniques et optiques de la 2-styrylquinoléine intrinsèque, preuve de l'existence d'un fort transfert de charges intramoléculaire dans le 2-SQN.

Dans le monomère intrinsèque de **2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate** (M1) issu de l'insertion du chromophore intrinsèque 2-SQ dans la chaîne latérale du monomère méthacrylate de méthyle (MMA). Il ressort au plan électronique que l'ajout du MMA qui est un isolant entraîne une réduction de la bande interdite de sensiblement 3% et conduit à l'obtention d'une bande interdite de 3,81 eV ; ce qui permet de conclure que le monomère M1 est lui aussi un semiconducteur légèrement meilleur comparativement à 2-SQ. Une diminution qui peut trouver son explication dans

l'augmentation de la longueur de conjugaison par ajout du MMA. **Au plan optoélectronique**, Il est apparu que la fonctionnalisation au MMA a une grande incidence sur la valeur du champ électrique moyen E . En effet l'ajout de MMA conduit à l'obtention d'un champ électrique moyen de $3,504 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$ à travers le calcul DFT /B3LYP, une valeur 2 fois supérieure à celle de la 2-SQ et correspondant à un taux de croissance de 145% de la valeur initiale en l'absence du MMA : nous sommes dans le régime des champs forts. Pour apprécier cette valeur nous l'avons comparée à celle du champ électrique moyen dans le PEDOT ($E=0,644 \times 10^9 \text{ Vm}^{-1}$) qui est un matériau largement utilisé au plan commercial. Il est ressorti que le champ dans le PEDOT est 5 fois plus petit que celui de M1, sur cette base il est possible de conclure que le monomère M1 serait un candidat excellent au plan optoélectronique dans des dispositifs nécessitant de forts champs électriques et une réponse ultrarapide. M1 a un indice de réfraction de 2,003 une valeur qui se rapproche de la valeur $n=1,5$ expérimentale du verre et obtenue à l'issue d'une décroissance de 7% après la fonctionnalisation au MMA, de l'indice de réfraction dans 2-SQ. M1 présente une transparence proche de celle du verre et pourrait de ce fait s'inscrire comme un substitut potentiel du verre dans les dispositifs nécessitant à la fois transparence et bonne rigidité mécanique. Au plan photophysique, la longueur d'onde d'absorption maximale de M1 est de $\lambda = 351,69 \text{ nm}$. La présence du MMA crée un effet bathochrome de 16,89 nm sur les propriétés d'absorption et de 42,8nm sur les propriétés d'émission en comparaison à 2-SQ ce qui pourrait s'accompagner d'un gain en transparence. M1 absorbe dans l'UV proche du visible et émet dans le visible à la longueur d'onde $\lambda=418,69 \text{ nm}$ qui correspond à la couleur violette.

Dans le monomère *2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropyl-2-énoate (M2)* contenant le nitro, la présence du monomère MMA, engendre une légère réduction de la largeur de la bande interdite permettant à celle-ci de passer de 3,527 eV en l'absence de MMA à 3,408 eV en sa présence, ceci par la DFT/B3LYP, ce qui montre que M2 est lui aussi un semiconducteur. En ce qui concerne l'influence de la fonctionnalisation au MMA sur les propriétés d'optique non linéaire, nous avons remarqué que le passage de M02 au monomère M2, entraîne une amélioration par calcul DFT/WB97XD de 138% et 120% des valeurs de l'hyperpolarisabilité de premier et de second ordre β_T et $\bar{\gamma}$. Nous avons comparé ces valeurs à celles de l'urée $\beta=2,3 \times 10^{-30} \text{ esu}$ et $\bar{\gamma}=48 \times 10^{-36}$, il s'en suit que notre matériau est 22 fois meilleur que l'urée au premier ordre et 6 fois meilleur au second ordre. Il pourrait alors constituer un excellent candidat pour le remplacement de l'urée dans les dispositifs d'optiques non linéaire. Enfin M2 présente une susceptibilité d'ordre 3 de $34,715 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$, une valeur 17 fois plus grande que la valeur du verre de silice (SiO_2), $\chi^{(3)}=2 \times 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$, un matériau de référence pour la génération de la troisième harmonique. Il est dès lors possible de conclure que ce monomère est un très bon candidat pour la génération de la 3^{ème} harmonique.

Dans le matériau, *2-(2-Phényléthenyl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 1 potassium* de label **M3**, nous avons obtenu une largeur de bande interdite $E_{\text{gap}}=2,89$ eV par calcul DFT/B3LYP, une diminution de 24% comparé au monomère initial M1 ($E_{\text{gap}}=3,807$ eV) : le matériau M3 est un semiconducteur, spécifiquement un bon semiconducteur qui est par ailleurs meilleur que 2-SQ et M1. En se référant aux matériaux utilisés en industrie dans la fabrication des PLEDs et OLEDs, il ressort que le monomère M3 peut être un substitut potentiel au polyfluorène (PFO) de gap d'énergie $E_g = 3,0$ eV et qui permet la réalisation de diodes électroluminescentes organiques qui émettent dans toute la gamme du visible. Du point de vue ONL, M3 affiche des hyperpolarisabilités de premier et de second ordre de $112,214 \times 10^{-30}$ esu et de $1\,318,863 \times 10^{-36}$ esu des valeurs 5 et 10 fois plus grandes respectivement que celles du monomère de base non dopé M1. En plus M3, est un excellent matériau pour la SHG avec une susceptibilité totale d'ordre 2 de $154,659 \times 10^{-22}$ m²V⁻², une valeur 2 fois supérieure à celle de 60×10^{-22} m²V⁻² exigée pour la conception de dispositifs efficaces de SHG. M3 a une susceptibilité totale d'ordre 2 qui est 6 fois supérieure à celle de M1 et d'ordre 3 qui est 9,5 fois plus grande que celle de M1. M3 est un excellent candidat pour la génération de la troisième harmonique. Le dopage au potassium entraîne une croissance forte des propriétés d'ONL de M1 et constitue dans ce cas un excellent moyen de conception de nouveaux matériaux ONL. M3 est le meilleur matériau parmi les 7 étudiés pour la génération de la seconde harmonique. Au plan photohysique, il est ressorti que M3 absorbe la couleur violette mais aussi de façon plus intense la couleur rouge de longueur d'onde 638,826 nm : il absorbe donc 2 fois dans le visible et pourrait servir à la fabrication de capteurs et faire preuve de transparence.

Pour le monomère *2-(2-Phényléthenyl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 potassiums* **M4**, au terme des calculs nous avons obtenu $E_{\text{gap}}= 2,644$ eV, une valeur plus basse que celle de M3 qui nous permet de dire qu'il s'agit d'un **bon semiconducteur**. M4 sur la base de son gap pourrait bien remplacer le Poly(p-phénylène vinylène) (PPV $E_g = 2,7$ eV) dans la fabrication des OLEDs. Le matériau M4 absorbe à la longueur d'onde de 558,710nm qui correspond à l'absorption de la couleur verte. Au plan ONL, toujours par calcul DFT/WB97XD, M4 affiche une hyperpolarisabilité de second ordre moyenne en régime dynamique de $\bar{\gamma} = 2\,985,678 \times 10^{-36}$ esu ; une valeur 2,2 fois plus grande que celle de M3 et M5. Le matériau M4 est donc le matériau le plus performant en terme d'hyperpolarisabilité de second ordre de nos 7 systèmes moléculaires, sa valeur de $\bar{\gamma}$ est 62 fois plus grande que celle de l'urée et 22 fois plus élevée que celle du monomère de base non dopé M1. Il absorbe dans le visible la radiation de longueur d'onde $\lambda=558,71$ nm qui correspond au jaune, et pourrait servir pour la fabrication des LEDs.

Relativement au monomère M5 de *2-[2-(4-nitrophényl)éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium*, le dopage crée la plus forte décroissance de la valeur de la bande interdite de tous nos 7 matériaux et conduit à un gap d'énergie $E_{gap} = 2,573$ eV ; M5 est donc un bon semiconducteur. Pour se situer avec les tendances de l'industrie et de la recherche, nous avons observé que M5 peut être une alternative au PPV ($E_g = 2,7$ eV) qui est un polymère largement étudié et utilisé pour ses bonnes propriétés optoélectroniques, voir au Poly[2-methoxy-5-1,4-phénylène vinylène], MEH-PPV ($E_g = 2,2$ eV) qui est un polymère semiconducteur donneur d'électrons (type p) utilisé pour la réalisation des cellules photovoltaïques et ayant un bon rendement énergétique. Le dopage au potassium de M2, entraîne une forte croissance du moment dipolaire dans M5, en effet nous avons un moment dipolaire de 20 Debye à travers toutes les méthodes DFT, une valeur 2,4 fois plus élevée que celle de M2 (8,507 D). Ce qui traduit l'existence d'un fort transfert de charges intramoléculaire dans le monomère M5. On a observé le passage du champ électrique moyen de $7,189 \times 10^9$ Vm⁻¹ dans M2 à $15,102 \times 10^9$ Vm⁻¹ dans M5 en accord avec la méthode de HF. Cette forte augmentation confirme l'existence d'un transfert de charges significatif et favorable à l'apparition des effets ONL. Le matériau M5 présente le champ électrique moyen le plus élevé de nos 7 échantillons et est de fait le plus indiqué pour des réponses ultrarapides et des utilisations dans des dispositifs nécessitant des champs forts. L'absorption maximale dans M5 se produit à $\lambda = 557,078$ nm et se situe dans le visible, il est donc susceptible d'absorber les radiations de couleur jaune et de permettre de fabrication de cellules photovoltaïques. En plus son indice $n = 2,037$ obtenu par DFT/B3PW91 permet de lui prédestiner la transparence et des applications dans les capteurs et les commutateurs optiques.

En guise de **perspectives** à ce travail, nous envisageons dans le futur l'étude des propriétés des polymères et des copolymères intrinsèques et dopés issus de nos monomères. Dans un futur proche, nous comptons explorer l'influence des solvants sur les propriétés électroniques et optiques des nos 7 chromophores.

Références

- [1] Assemblée parlementaire, «*Compte rendu des débats tome 1*», Conseil de l'Europe, Strasbourg, 1994.
- [2] C. Stefanucci, «*Vers la nanophotonique*», 2009.
- [3] P. G. André Chomette, «*Commutation optique et réseaux*», 1997.
- [4] J. Chao-Yuan, W. Osamu, «*Photonic switching devices based on semiconductor nanostructures*», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, n°1133001, 2014.
- [5] A. Abdeldayem, D.O. Frazier, «*Nonlinear Optics and Applications*», book, 2nd edition Research Signpost, 2007.
- [6] A. I. Hofmann, R. Kroon, S. Zokaei, E. Järsvall, C. Malacrida, S. Ludwigs, T. Biskup, C. Müller, «*Chemical Doping of Conjugated Polymers with the Strong Oxidant Magic Blue*» *Advances in Electronic Materials*, vol. 2000249, pp. 1-8, 2020.
- [7] M. Fahlman, S. Fabiano, V. Gueskine, D. Simon, M. Berggren, X. Crispin, «*Interfaces in organic electronics*», *Nature Reviews Materials*, vol. 4, pp. 627-650, 2019.
- [8] A. R. Murad, A. Iraqi, S. B. Aziz, S. N. Abdullah, M. A. Brza, «*Conducting Polymers for Optoelectronic Devices and Organic Solar Cells*», *Polymers*, vol. 12, n°111, p. 2627, 2020.
- [9] F. B. Koyuncu, E. Sefer, S. Koyuncu, E. Ozdemir, «*A new low band gap electrochromic polymer containing 2,5-bis-dithienyl-1H-pyrrole and 2,1,3-benzoselenadiazole moiety with high contrast ratio*», *Polymers*, vol. 52, pp. 5772-5779, 2011.
- [10] L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, «*Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics*», *Chemical Reviews*, vol. 115, pp. 12633-12665, 2015.
- [11] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu et D. Zhu, «*Semiconducting pi Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics*», *Chemical Reviews*, vol. 112, pp. 2208-2267, 2012.
- [12] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, «*Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells*» *Chemical Reviews*, vol. 107, n° 14, pp. 1324-1338, 2007.
- [13] A. C. Grimsdale, K. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, «*Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices*», *Chemical Reviews*, vol. 109, n°13, pp. 897-1091, 2009.
- [14] M. Liu, Y. Gao, Y. Zhang, Z. Liu, L. Zhao, «*Quinoxaline-based conjugated polymers for polymer solar cells*», *Polymer Chemistry*, vol. 8, pp. 4613-4636, 2017.

- [15] C.D.D. Mveme, «*Etude des propriétés structurales, optoélectroniques, électroniques, optique linéaire et non-linéaire et thermodynamiques du PEDOT et ses dérivés par la méthode DFT : influence du dopage*», Thèse, Faculté des Sciences, Université de Maroua, 2021.
- [16] A. G. MacDiarmid, «*A novel role for organic polymers*», *Synthetic metals*, vol. 125, n°11, pp. 11-22, 2001.
- [17] C. K. Chiang, C. R. Finsher, Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau , A. G. Macdiarmid, «*Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*», *Physical Review Letter*, vol. 39, p. 1098, 1977.
- [18] A. Lund, N. M. V. D. Velden, N. K. Persson, M. M. Hamed, C. Müller, «*Electrically conducting fibres for e-textiles: An open playground for conjugated polymers and carbon nanomaterials*», *Materials Science and Engineering R*, vol. 126, pp. 1-29, 2018.
- [19] B. Russ, A. Glauddell, J. J. Urban, M. L. Chabiny, R. A. Segalman, «*Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control*», *Nature Reviews Materials*, vol. 1, n°110, p. 16050, 2016.
- [20] A. MacDiarmid, A. Heeger, «*Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene,(CH)_x, and its derivatives*», *Synthetic Metals*, vol. 1, p. 101, 1980.
- [21] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, «*Handbook of Conducting Polymers*», 2nd Edition, New York, 1997.
- [22] M. G. Kanatzidis, «*Conductive polymers*», *Chemical and Engineering News*, vol. 68, n°149, 1990.
- [23] B. Derkowska-Zielinska, V. Figà, O. Krupka, V. Smokal, «*Optical properties of polymethacrylate with styrylquinoline side chains*», *SPIE Security + Defence*, 2015.
- [24] J. Dokic, M. Gothe, J. Wirth, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht et P. Saalfrank, «*Quantum Chemical Investigation of Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Azobenzene Derivatives: Substituent Effects, Solvent Effects, and Comparison to Experimental Data*», *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, n°124, pp. 6763-73, 2009.
- [25] M. Suzuki, A. Momotake, Y. Kanna, Y. Nishimura, K. Hirota, K. Morihashi, T. Arai, «*Photochemistry of arylacetylenyl-substituted stilbenes*», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 252, pp. 203-210, 2013.
- [26] N. Karakuş, M. Demirel, «*The trans-cis and the azide–tetrazole ring-chain isomerization of 2-azido-1,3-azoles: Quantum chemical study*», *Journal of Molecular Structure*, vol. 1093, pp. 65-76, 2015.
- [27] M. F. Budyka, «*Photonics of styrylquinoline dyads*», *Organic Photonics and Photovoltaics*, vol. 3, n°11, 2015.

- [28] O. Kharchenko, V. Smokal, A. Krupka, A. Kolendo, «*Design, synthesis, and photochemistry of styrylquinoline - containing polymers*», *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 640, n°11, pp. 71-77, 2016.
- [29] G. Gennari, P. Bortolus, G. Galiazzo, «*Conformational equilibrium in trans-aza-aryl-ethylenes:n-styrylquinolines and n-styrylisoquinolines*», *Journal of Molecular Structure*, vol. 249, p. 1991, 1991.
- [30] G. Gennari, G. Galiazzo, P. Bortolus, «*Solvent dependence of the excited state reactivity of l-styrylisoquinoline*», *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, vol. 43, n°1293, pp. 302-293, 1988.
- [31] G. Gennari, G. Caurzo, G. Galiarzo, «*Cis-Trans Photoisomerization of P-Styrylnaphthalene and 3-Styrylquinoline*», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 81, n°116, 1977.
- [32] R. Espinosa, S. Robledo, C. Guzman, N. Arbelaez, L. Yepes, «*Synthesis and evaluation of the in vitro and in vivo antitrypanosomal activity of 2-styrylquinolines*», *Heliyon*, vol. 7, n°1 e07024, 2021.
- [33] V. M. Li, T. N. Gavrishova, M. F. Budyka «*Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of 2-Styrylquinolines*», *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 48, n°16, pp. 823-828, 2012.
- [34] M. F. Budyka, «*Design principles and action of molecular logic gates*», *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, vol. 63, n°18, p. 1656-1665, 2014.
- [35] C. Samyn, T. Verbiest, A. Persoons, «*Second-order non-linear optical polymers*», *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 21, p. 1-15, 2000.
- [36] D. Guichaoua, «*Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand iminopyridine azobenzène*», Thèse, Université D'Angers, 2018.
- [37] M. Bishop, «*Molecular vibration and nonlinear optics*», *Advanced chemistry and physics*, vol. 08, pp. 1013-1018, 1998.
- [38] P. Noudem, D. Fouejio, C.D.D. Mveme, S.S. Zekeng, F. Tchangnwa Nya, G.W. Ejuh, «*Hartree-Fock and DFT studies of the optoelectronic, thermodynamic, structural and nonlinear optical properties of photochromic polymers*», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 281, n°1125883, 2022.
- [39] V. Manzoni, R. Gester, A. R. da Cunha, T. Andrade-Filho, R. Gester, «*Solvent effects on Stokes shifts, and NLO response of thieno[3,4-b]pyrazine: A comprehensive QM/MM investigation*», *Journal of Molecular Liquids*, vol. 335, n° 1115996, 2021.
- [40] M. Masia, «*Ab initio based polarizable force field parametrization*», *Journal of chemistry and physics*, vol. 128, pp. 1841071-1841074, 2008.
- [41] A. Dalgarno, «*Atomic polarizabilities and shielding factors*», *Advances in Physics*, vol. 11, n°144, pp. 281-315, 1962.

- [42] V. Bernard, N. Kaiser, U. G. Meißner, «*Chiral expansion of the nucleon's electromagnetic polarizabilities*», *Physical review letters*, vol. 67, n° 112, p. 1515, 1991.
- [43] A. Long, «*Raman spectroscopy*», book, McGraw-Hill International Book Compagny, 1977.
- [44] P. N. Prasad, «*Nonlinear optical effects in organic molecules and polymers theory measurements and devices*», *SPIE*, vol. 1017, n° 1, 1988.
- [45] J. B. Fankam Fankam, «*Simulation ab initio et DFT des propriétés électroniques et thermodynamiques de deux isomères du dibromodinitrofluoresceine*», Thèse, Université de Yaoundé 1, 2021.
- [46] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, «*Generation of optical harmonics*», *Physical Review Letters*, vol. 7, n°14, 1961.
- [47] J.A.Armstrong, N.Bloembergen, J.Ducuing, P.S.Pershan, «*Interaction between light waves in a non linear dielectric*», *Physical Review*, vol. 127, n°16, 1962.
- [48] J. Delaire, K. Nakatani, «*Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials*», *Chemical Review*, vol. 100, n°146, pp. 1817-1845, 2000.
- [49] O. Ostroverkhova, «*Handbook of Organic Materials for Optical and Opto-electronic Devices: Properties and Applications*», book, Oxford Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2013.
- [50] M. Kitamura, S. Iwamoto, Y. Arakawa, «*Enhanced light emission from an organic photonic crystal with a nanocavity*», *Applied Physics Letters*, 87(15), vol. 87, n°115, p. 151119, 2005.
- [51] T. Tanabe, M. Notomi, S. Mitsugi, A. Shinya, E. Kuramochi, «*All-optical switches on a silicon chip realized using photonic crystal nanocavities*», *Applied Physics Letters*, vol. 87, n°115, p. 151112, 2005.
- [52] M. Soljačić, E. Lidorikis, J. D. Joannopoulos, L. V. Hau, «*Ultralow-power all optical switching*», *Applied Physics Letters*, vol. 86, n°117, p. 171101, 2005.
- [53] K. Nozaki, T. Tanabe, A. Shinya, S. Matsuo, T. Sato, H. Taniyama, M. Notomi, «*Sub-femtojoule all-optical switching using a photonic-crystal nanocavity*», *Nature Photonics*, vol. 4, n°17, pp. 477-483, 2010.
- [54] W. Wang, D. Chen, H. R. Fetterman, Y. Shi, W. H. Steier, L.R. Dalton, P.M. Chow, «*Optical heterodyne detection of 60 GHz electro-optic modulation from polymer waveguide modulators*», *Applied Physics Letters*, vol. 67, p. 1806, 1995.
- [55] V. R. Murthy, D. V. Raghuram, P. N. Murthy, «*Drug, dosage, activity, studies of antimalarials by physical methods-II*», *Bioinformation*, vol. 2, n°11, p. 12, 2007.
- [56] J. B. F. Fankam, G. W. Ejeh, F. T. Nya, J. M. B. Ndjaka, «*Study of Electronic Structure, Optoelectronics, Linear and Nonlinear Optical Properties and chemical descriptors of Dibromodinitrofluorescein Isomers in Gas Phase and Solvent media Using Ab Initio and DFT Methods*», *Chinese Journal of Physics*, vol. 66, pp. 461-473, 2020.

- [57] B. G. AS, J. C. Prasana, S. Muthu, C. S. Abraham, H. A. David, « *Spectroscopic and quantum/classical mechanics based computational studies to compare the ability of andrographolide and its derivative to inhibit nitric oxide synthase*», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 218, pp. 374-387, 2019.
- [58] D. A. Kleinman, «*Nonlinear dielectric polarization in optical media*», *Physical Review*, vol. 126, n°16, p. 1977, 1962.
- [59] H. E. Ouazzani, « *Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre de nouveaux systèmes organiques conjugués de type push-pull.*», Thèse, Université d'Angers, n° 00990867, 2012.
- [60] R. F. N. Rodrigues, L. R. Almeida, F. G. d. Santos, P. S. C. Jr, W. C. d. Souza, K. S. Moreira, G. L. B. d. Aquino, C. Valverde, H. B. Napolitano, B. Baseia, «*Solid state characterization and theoretical study of non-linear optical properties of a Fluoro-N-Acylhydrazide derivative*», *PLoS One*, vol. 12, n°14, 2017.
- [61] H. Reis, M. G. Papadopoulos, P. Calaminici, K. Jug et A. M. Koster, «*Calculation of macroscopic linear and nonlinear optical susceptibilities for the naphthalene, anthracene and meta-nitroaniline crystals*», *Chemical Physics*, vol. 261 , pp. 359-371, 2000.
- [62] A. M. d. Andrade, P. L. Inacio, A. C. Jr, «*Theoretical investigation of second hyperpolarizability of trans-polyacetylene: Comparison between experimental and theoretical results for small oligomers*», *Journal of Chemistry and Physics*, vol. 143, pp. 244906:1-7, 2015.
- [63] I.Wang, M. Bouriau, P.L. Baldeck, «*Three-dimensional microfabrication by two-photon-initiated polymerization with a low-cost microlaser*», *Optics Letters*, vol. 27, n°115, pp. 1348-1350, 2002.
- [64] M. F . Budyka, N. I. Potashova, T. N. Gavrishova, V. Li, « *Photoisomerization of 2-Styrylquinoline in Neutral and Protonated Forms*», *High Energy Chemistry*, vol. 42, pp. 446-452, 2008.
- [65] A. Spalletti, «*Conformer-Specific and Two-Fold Adiabatic Photoisomerization of ZZ-1,4-di-(2-quinolylothenyl)benzene*», *Photochemistry Photobiology Sciences*, vol. 3, pp. 695-699, 2004.
- [66] A. Attias, «*Polymères Conjugués et Électronique Organique*», *Techniques de l'ingénieur .*, vol. 2, n°1E1862, 2017.
- [67] A. H Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, «*Optical Properties of Conducting Polymers*», *Chemical Review* , vol. 88 , pp. 183-200, 1988.
- [68] Y. Li, «*Organic Optoelectronic Materials*», book, Springer , 2015.
- [69] C. Kabé, F.N. Tchangnwa, G.W. Ejuh, J.M.B Ndjaka, «*Comparative study of optoelectronic, thermodynamic, linear and nonlinear optical properties of methyl phenalenyl doped to zinc*

and copper and their applications», *Journal of Materials Sciences : Mater Electron* , vol. 31, pp. 7898-7904, 2020.

- [70] D. M. Mohammadi, H.Y. Abdullah, «*Theoretical study of the adsorption of amantadine on pristine, Al-, Ga-, P-, and As-doped boron nitride nanosheets: a PBC-DFT, NBO, and QTAIM study*», *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 139, pp. 158-166, 2020.
- [71] S. Sakthivel, T. Alagesan, S. Muthu, S. A. Christina, E. Geetha, «*Quantum mechanical, spectroscopic study (FT-IR and FT - Raman), NBO analysis, Homo-Lumo, first order hyperpolarizability and docking studies of a non-steroidal anti-inflammatory compound*» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1156, pp. 645-656, 2018.
- [72] T. Koopmans, «*Ordering of wave functions and eigenenergies to the individual electrons of an atom*», *Physica*, vol. 1, n°1, pp. 104-113, 1933.
- [73] J.-L. Bredas, «*Mind the gap*», *Royal Society of Chemistry (Materials Horizons)*, vol. 1, pp. 17-19, 2014.
- [74] C. D. D. Mveme, F. T. Nya, G.W. Ejuh, J. M. B. Ndjaka, «*A density functional theory (DFT) study of the doping effect on 4-[2-(2-N, N-dihydroxy amino thiophene) vinyl] benzenamine*», *SN Applied Sciences*, vol. 3, n°1317, 2021.
- [75] F. T. Nya, G.W. Ejuh, J. M. B. Ndjaka, «*Theoretical study of optoelectronic and thermodynamic properties of molecule 4-[2-(2-N,N-dihydroxy amino thiophene)vinyl]benzanamine: Influence of hydroxyl position*», *Materials. Letters*, vol. 202, pp. 89-93, 2017.
- [76] C. Fonkem, G. W. Ejuh, F. T. Nya, R. A.Yossa Kamsi, J. M. B. Ndjaka «*Theoretical study of optoelectronic properties of the molecule 2-cyano-3-[4-(diphenylamino)phenyl] acrylic acid*», *Journal of Iranian Chemical Society*, vol. 17, pp. 533-543, 2020.
- [77] A. Vaved, G. W. Ejuh, N. Djongyang, «*Study of the optoelectronic and piezoelectric properties of ZrO2 doped PVDF from quantum chemistry calculations*», *Chinese Journal of Physics*, vol. 63, pp. 213-219, 2020.
- [78] G. Ejuh, F. Tchangnwa Nya, N. Djongyang, J. M. B. Ndjaka, «*Study of some properties of quinone derivatives from quantum chemical calculations*», *Optical and Quantum Electronics*, vol. 50, pp. 336-341, 2018.
- [79] G. Ejuh, F. Tchangnwa Nya, O. A. Malloum, J. M. B. Ndjaka, «*Electronic structure, physico-chemical, linear and non linear optical properties analysis of coronene, 6B-, 6N-, 3B3N-substituted C24H12 using RHF, B3LYP and wB97XD methods*», *Optical and Quantum Electronics*, vol. 49, p. 382, 2017.
- [80] G.W. Ejuh, F. Nya Tchangnwa, N. Djongyang, J. M. B. Ndjaka, «*Theoretical study on the electronic, optoelectronic, linear and non linear optical properties and UV-Vis Spectrum of Coronene and Coronene substituted with Chlorine*», *SN Applied Sciences*, vol. 2, 2020.

- [81] C. D. D. Mveme, F. Tchangnwa Nya, G. W. Ejuh, A. Malloum, J. Conradie, J. M. B. Ndjaka, «*DFT study of new organic materials based on PEDOT and 4-[2-(2-N, N-dihydroxy amino thiophene) vinyl] benzenamine*», *Journal of Molecular Modeling*, vol. 27, n°19, 2021.
- [82] G. F. Olinga Mbala, C. D. D. Mveme, Z. Ntieche, G. W. Ejuh, J. M. B. Ndjaka, M. T. Ottou Abe, «*Effect of chlorine and bromine on the nonlinear optical, electronic, optoelectronic and thermodynamic properties on the BEDT-TTF molecule: ab-initio and DFT calculations*», *Optical and Quantum Electronics*, vol. 53, n°1576, 2021.
- [83] R. G. Parr et W. Yang, «*Density functional theory of atoms and molecules*», book, *oxford univ. Press*, 1989.
- [84] A. N. Wazzan, S. Ohoud Al-Qurashi, M. Hassan. Faidallah, «*DFT/ and TD-DFT/PCM calculations of molecular structure, spectroscopic characterization NLO and NBO analysis of 4-(4-chlorophenyl) and 4-[4-(dimethylamino) phenyl]-2-oxo-1,2,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinoline-3-carbonitrile dyes*», *journal of Molecular Liquids*, 2016.
- [85] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke 1978, «*Electronegativity, The density functional viewpoint*», *J. Chem Phys*, vol. 68, pp. 3801-3807, 1978.
- [86] R. P. Iczkowski, J. L. Margrave, «*Electronegativity*», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, p. 3547–3551, 1961.
- [87] E. A. Soto-Bustamante, S. O. Vásquez, P. Romero-Haslera, «*Methyl methacrylate reactivity under electric field in view of an electrically induced polymerization process*», *Chemical Physics Letters*, vol. 723, pp. 57-64, 2019.
- [88] R. G. Parr, P. K. Chattaraj, «*Principle of Maximum Hardness*», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, p. 1854 –1855, 1991 .
- [89] P. K. Chattaraj, U. Sarkar, D. R. Roy, «*Electrophilicity Index*», *Chemical Review*, vol. 106, p. 2065–2091, 2006.
- [90] N. S. Babu, D. Jayaprakash, «*Studies for reactivity indexes of cyanuric acid tautomers in different solvents by ab initio Hartree–Fock (HF) theory*», *Journal of Advances in Chemistry*, vol. 11, n°8, 2015.
- [91] P. Chaquin, «*Pratique de la Chimie Théorique*», Cours master 2 LCT-UPMC, 2009.
- [92] B. Souhila, «*Etude théorique des molécules organiques utilisées dans les diodes à effets électroluminescents*», Thèse, *Université Frères Mentouri Constantine 1*, 2018.
- [93] A. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, «*Optical Properties of Conducting Polymers*», *Chemical Review*, vol. 88, n°11, pp. 183-200, 1988.
- [94] B. Karabay, L. C Pekel, A. Cihaner, «*A Pure Blue to Highly Transmissive Electrochromic Polymer Based on Poly (3,4-Propylenedioxy selenophene) with a High Optical Contrast Ratio*», *Macromolecules*, vol. 48, n°15, p. 1352–1357, 2015.

- [95] R. Chouk, M. Bergaoui, N. Jaballah, Mustapha. «*Shedding light on structural, optoelectronic and charge transport properties of PPV stereoisomers for multilayer OLED application: A first principle computational studies*», *Journal of Molecular Liquids*, vol. 284, pp. 193-202, 2019.
- [96] M. O. Bouba, F. Tchangnwa Nya , A. Malloum, Jeanet Conradie , Jean Marie Ndjaka. «*DFT investigation of Percyanation effect of coronene molecule: Comparative study with their Perhalogenated counterparts*», *Polymer Bulletin*, 2021.
- [97] M. Yahya, «*Insights into structural, solvent effect, molecular properties and NLO behavior of hemithioindigo-photoisomerization : A DFT study*», *Journal of Molecular Liquids*, vol. 342, n°123, p. 116944, 2021.
- [98] D. Avcı, «*Solvatochromic effect on UV–vis absorption and fluorescence emission spectra, second- and third-order nonlinear optical properties of dicyanovinyl-substituted thienylpyrroles: DFT and TDDFT study*», *Journal of Molecular Liquids* , vol. 220, p. 495–503, 2016.
- [99] R. J. Meier, «*Vibrational. Spectroscopy*», vol. 43, pp. 26-37, 2007.
- [100] J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, «*Handbook of vibrational spectroscopy : Sample Characterization and Spectral Data Processing*», book, *John Wiley*, 2002.
- [101] G. Herzberg, «*Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*», book, *Van Nostrand Company*, 1945.
- [102] R. Yossa Kamsi, «*Simulation ab initio et DFT des propriétés structurales et électroniques des molécules de l'heptacène et des limonoïdes Rubescin D et E*», Thèse, Université de Yaoundé 1, 2020.
- [103] J. W. Ochterski, «*Thermochemistry in Gaussian*», *Gaussian, Inc.*, 2000.
- [104] K. Nagai, «*New developments in the production of methyl methacrylate*», *Applied Catalysis A: General* , vol. 221 , p. 367–377, 2001.
- [105] K. NAGAI, U. Toshiaki, «*Trends and Future of Monomer-MMA Technologies*», *Sumitomo Kagaku*, Basic Chemicals Research Laboratory, 2004.
- [106] M. Manju, M.K. Veeraiyah, S. Prasannakumar, N.M. Made Gowda, B.S. Sherigara, «*Synthesis and Characterization of Copolymers of Methyl Methacrylate and 2-Ethoxyethyl Methacrylate*», *American Journal of Polymer Science* , vol. 2, n°13, pp. 22-27, 2012.
- [107] W. H. O. : I. W. GROUP, «*Some Industrial Chemicals*», vol. 60, pp. 445-474, 1994.
- [108] W. J. Bauer, «*Methacrylic acid and derivatives*», *Ullmann 's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A16, n°1 5th rev. , pp. 441- 452, 1990.
- [109] M. C. P. Corp, «*Chemical Products Synopsis: Methyl Methacrylate*», *Cortland, NY*, 1987

- [110] J. F. W. Kaminsky, «*Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 19, pp. 311-318, 1991 .
- [111] IARC, «*Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Some Industrial Chemicals*», *World Health Organization*, vol. 60, pp. 60-62,1994.
- [112] D. Lide, «*CRC Handbook of Chemistry and Physics*», 72nd Ed., Boca Raton: FL, CRC Press, 1991.
- [113] G. L. J. A. Rikken, C. J. E. Seppen, S. Nijhuis et E. W. Meijer, «*Poled polymers for frequency doubling of diode lasers*», *Applied Physics Letters*, vol. 58, n°15, pp. 435-437, 1991.
- [114] E. M. Cross, K. M. White, R. S. Moshrefzadeh, C. V. Francis, «*Azobenzimidazole Compounds and Polymers for Nonlinear Optics*», *Macromolecules*, vol. 28, n° 17, pp. 2526 - 2532, 1995.
- [115] S. B. Guichard, C. Noël, D. Reyx, S. Chevalier, J.P. Senet, F. Kajzar, «*Synthesis and characterization of polymers containing 4-cyanobiphenyl-based side groups for nonlinear optical applications, 4. Poly[(4,4-dimethyl-2-vinyl-5-oxazolone)-co-(methyl methacrylate)]*» *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 198 , n°111, pp. 3657 - 3680, 1997.
- [116] V. Smokal, A. Krupka, O. Kharchenko, O. Krupka, «*Synthesis and photophysical properties of new styrylquinoline-containing polymers*», *Molecular crystals and liquid crystals*, vol. 661, pp. 38- 44, 2018.
- [117] D. Guichaoua, B. Kulyk, V.Smokal, A. Migalska-Zalas, O. Kharchenko, O. Krupka, O. Kolendo, B.Sahraoui, «*UV irradiation induce NLO modulation in photochromic Styrylquinoline-Based Polymers: Computational and Experimental Studies*», *Organic Electronics*, vol. 66, pp. 175-182, 2019.
- [118] O. Kharchenko, V. Smokal, O. Krupka, P. Virych, «*Stabilization of polystyrene by styrylquinoline containing methacrylates*», *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 699, n°11, pp. 51-56, 2020.
- [119] D.R. Diniakhmetova, A.K. Friesen Kolesov, «*Reactions of fullerene C60 with methyl methacrylate radicals: A density functional theory study*», *International Journal of Quantum Chemistry*, n°1e26335, 2020.
- [120] G. Galiazzo, G. Gennari, P. Bortolus, «*3-styrylquinoline conformers: a photophysical and photochemical study*», *Journal of Photochemistry*, vol. 23 , pp. 149 - 161, 1983.
- [121] M. F. Budyka, N. I. Potashova, T. N. Gavrishova, V. M. Lee, «*Reconfigurable molecular logic gate operating in polymer film*», *Journal of Materials and Chemistry*, vol. 19, p. 7721–7724, 2009.
- [122] M. F. Budyka, N. I. Potashova, T. N. Gavrishova, V. M. Lee, «*Molecular logic gates based on 2-styrylquinoline derivatives*», *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, Vol. 57, No. 12, pp. 2586-2591, 2008.

- [123] S.L. Wang, Tong-Ing H, «**Substituent effects on intramolecular charge-transfer behaviour of styrylheterocycles**», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 135, p. 119-126, 2000.
- [124] E.V. Nosova, S. Achelle, G.N. Lipunova, V.N. Charushin, O.N. Chupakhin, «**Functionalized Benzazines as Luminescent Materials and Components for Optoelectronics**», *Russian chemical review*, vol. 88, n°111, pp.1128-1178, 2019.
- [125] M. F. Budyka, I. V. OSHKIN, «**Comparative Semiempirical and DFT Study of Styrylnaphthalenes and Styrylquinolines and Their Photocyclization Products**», *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 111, n°114, p. 3673-3680, 2011.
- [126] M. F. Budyka, N. I. Potashova, T. N. Gavrishova, V. M. Li, «**Photoisomerization and Photocyclization of 4-Styrylquinoline Derivatives**», *High Energy Chemistry*, vol. 43, n°15, pp. 370-376, 2009.
- [127] L. G. Kuz'mina, A.G. Sitin, E.N. Gulakova, O. A. Fedorovac, E. Kh. Lermontova, A. V. Churakov, «**Molecular Structures and Crystal Packings of 2-Styrylquinoline and Its Derivatives**», *Crystallography Reports*, Vol. 56, No. 4, pp. 611–621, 2011.
- [128] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Styrylquinoline>, National Institutes of Health, 06 08 2022. [En ligne], [Accès le 09 08 2022].
- [129] V G. Valle, V. Buseti , G. Galiazzo, «**Crystal structure of E-2-styrylquinoline(STQ), C17H13N**», *Zeitschrift für Kristallographie Short Communication*, vol. 177, pp. 315-318, 1986.
- [130] N. Baffier, A. Harari, «**Des symétries aux propriétés : 4-les systèmes monoclinique et triclinique**», *Année de la cristallographie*, 2014.
- [131] M. F. Budyka, N. I. Potashova, T. N. Gavrishova, V. M. Lee, «**Spectral and photochemical properties of hydroxylated 2-styrylquinoline derivatives**», *High Energy Chemistry*, vol. 45, n°4, pp.281-286. 2011.
- [132] M. F. Budyka, N. I. Potashova, T. N. Gavrishova, Lee, V. M. , «**Logic gates based on 4-tyrylquinoline derivatives**», *Russian Chemical Bulletin*, vol. 389, n°120, pp. 2586-2591, 2009.
- [133] M. Born, R. Oppenheimer, «**Zur quantentheorie der molekeln**», *Annalen der physik*, vol. 389, n°120, pp. 457-484, 1927.
- [134] D. R. Hartree, «**The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion**», *In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, n°11, pp. 111-132, 1928.
- [135] V. Fock, «**Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems**», *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, n°112, pp. 126-148, 1930.
- [136] J. C. Slater, J. C. Phillips, «**Quantum theory of molecules and solids the self-consistent field for molecules and solids**», *PhT*, vol. 27, n°112, p. 49, 1964.

- [137] I. Ruiz, E. Matito, F. J. Holguín-Gallego, E. Francisco, Á. M. Pendás, T. Rocha-Rinza, «*Fermi and Coulomb correlation effects upon the interacting quantum atoms energy partition*», *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 135, n°19, p. 209, 2016.
- [138] S. M. Free, J. W. Wilson, «*A mathematical contribution to structure-activity studies*», *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 7, n°14, pp. 395-399, 1964.
- [139] C. Hansch, T. Fujita, «*p-σ-π Analysis: A method for the correlation of biological activity and chemical structure*», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 86, n°18, pp. 1616-1626, 1964.
- [140] C. Hansch, E. J. Lien, «*Structure-activity relations in antifungal agents*», *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 14, n°18, pp. 653-670, 1971.
- [141] P. Hohenberg, W. Kohn, «*Inhomogeneous electron gas* », *Physical review* ,vol. B864, p. 136, 1964.
- [142] H. Chermette, «*Density functional theory: a powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry*», *Coordination chemistry reviews*, vol. 178, pp. 699-721, 1998.
- [143] W. Kohn, L. J. Sham, «*Self-consistent equations including exchange and correlation effects*», *Physical review*, vol. 140, n°14A, p. A1133, 1965.
- [144] T. Ziegler, «*The 1994 Alcan Award Lecture Density functional theory as a practical tool in studies of organometallic energetics and kinetics Beating the heavy metal blues with DFT*», *Canadian journal of chemistry*, vol. 73, n°16, pp. 743-761, 1995.
- [145] P. A. Dirac, «*Note on exchange phenomena in the Thomas atom*», *In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, n°13, pp. 376-385, 1930.
- [146] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, «*Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*», *Canadian Journal of physics*, vol. 58, n°18, pp. 1200-1211, 1980.
- [147] J. P. Perdew, A. Zunger, «*Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*», *Physical Review B*, vol. 23, n°110, p. 5048, 1981.
- [148] J. P. Perdew, Y. Wang, «*Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*», *Physical review B*, vol. 43, n°123, p. 13244, 1992.
- [149] V. Sahni, «*Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation In Density Functional Theory*», *Springer*, pp. 217-233, 1995.
- [150] J. P. Perdew, W. Yue, «*Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*», *Physical review B*, vol. 33, n°112, p. 8800, 1996.
- [151] A. D. Becke, «*Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*», *Physical review A*, vol. 38, n°16, p. 3098, 1988.

- [152] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, «*Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system*», *Physical Review B*, vol. 54, n°123, p. 16533, 1996.
- [153] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, «*Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density*», *Physical review B*, vol. 37, n°12, p. 785, 1988.
- [154] J. P. Perdew, «*Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*», *Physical Review B*, vol. 33, n°112, p. 8822, 1986.
- [155] A. D. Becke, «*A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories*», *The Journal of chemical physics*, vol. 2, n°13372-1377, p. 98, 1993.
- [156] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, «*Rational for mixing exact exchange with density functional approximations*», *The Journal of chemical physics*, vol. 105, n°122, pp. 9982-9985, 1996
- [157] M. Seth, T. Ziegler, M. Steinmetz, S. Grimme, «*Modeling Transition Metal Reactions with Range-Separated Functionals*», *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, n°15, p. 2286–2299, 2013.
- [158] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, «*Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional*», *The Journal of physical chemistry*, 98(45), vol. 98, n°145, pp. 11623-11627, 1994.
- [159] J.D. Chai, M. Head-Gordon, «*Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections*», *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, p. 6615–6620, 2008.
- [160] A. A. Ulrike Salzner, «*Improved Prediction of Properties of π -Conjugated Oligomers with Range-Separated Hybrid Density Functionals*», *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2011, vol. 7, n°2011, p. 2568-2583, 2011.
- [161] Yanai, Takeshi, Tew, P. David P, N.C. Handy «*A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*», *Chemical Physics Letters*, vol. 393, no 13, pp. 51-57, 2004.
- [162] E. R. Davidson, D. Feller, «*Basis set selection for molecular calculations*», *Chemical Reviews*, vol. 86, n°14, pp. 681-696, 1986.
- [163] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, «*Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements*», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, n°3, pp. 939-947, 1980.
- [164] C. C. Fonkem, J. M. B. Ndjaka et G. W. Ejuh, «*DFT study of the enhancement of physico-chemical, nonlinear and optoelectronic properties of the 2-cyano-3-[4(diphenylamino) phenyl] acrylic acid molecule by doping with the potassium atom*», *Bulletin in Materials Sciences*, vol. 43, n°1228, 2020.

- [165] A. D. Scaccabarozzi, A. Basu, F. Aniés, J. Liu, O. Zapata-Arteaga, R. Warren, T. D. Anthopoulos, «**Doping Approaches for Organic Semiconductors**», *Chemical Reviews*, vol. 122 n°4, 4420-4492, 2021.
- [166] R. T. Ulahannan, C. Y. Panicker, H. T. Varghese, R. Musiol, J. Jampilek, C. Van Alsenoy, T. K. Manojkumar, «**Vibrational spectroscopic studies and molecular docking study of 2-[(E)-2-phenylethenyl]quinoline-5-carboxylic acid**», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy*, vol. 150, pp. 190-199, 2015.
- [167] P. Larkin, «**Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation**», book, Elsevier, 2017
- [168] G. Socrates, «**Infrared and Raman Characteristic Group frequencies: tables and charts**», book, John Wiley & Sons, 2004.
- [169] M. Kumru, V. Küçük, M. Kocademir, «**Determination of structural and vibrational properties of 6-quinolinecarboxaldehyde using FT-IR, FT-Raman and Dispersive-Raman experimental techniques and theoretical HF and DFT (B3LYP) methods**», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 96, p. 242-251, 2012.
- [170] E. Shakerzadeh, F. Kazemimoghadam, E. C. Anota, «**How Does Lithiation Affect Electro-Optical Features of Corannulene (C₂₀H₁₀) and Quadrannulene (C₁₆H₈) Buckybowls**», *Journal of Electronic Materials*, vol. 47, pp. 2348-2358, 2018.
- [171] A. Magri, P. Friederich, B. Schäfer, V. Fattori, X. Sun, T. Strunk, M. Ruben, «**Charge carrier mobility and electronic properties of Al(Op)₃: impact of excimer formation**», *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 6, p. 1107-1115, 2015.
- [172] S. Dong, W. Wang, S. Yin, C. Li, J. Lu, «**Theoretical studies on charge transport character and optional properties of Alq₃ and its difluorinated derivatives**», *Synthetic Metals*, vol. 159, p. 385-390, 2009.
- [173] A. Popczyk, A. Aamoum, A. Migalska-Zalas, P. Płóciennik, A. Zawadzka, J. Mysliwiec, B. Sahraoui, «**Selected Organometallic Compounds for Third Order Nonlinear Optical Application**», *nanomaterials*, vol. 9, n° 12, p. 254, 2019.
- [174] O. Ostroverkhova, «**Handbook of organic materials for optical and (opto)electronic devices Properties and applications**», Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [175] A. Schmidt, M. L. Anderson, N. R. Armstrong, «**Electronic states of vapor deposited electron and hole transport agents and luminescent materials for light-emitting diodes**», *Journal of Applied Physics*, vol. 78, n° 9, p. 5619-5625, 1995.
- [176] M. F. Budyka, N. I. Potashova, T. N. Gavrishova, V. M. Li, «**Photoisomerization of 2-Styrylquinoline in Neutral and Protonated Forms**», *High Energy Chemistry*, 2008, Vol. 42, No. 6, pp. 446-453, 2008.

- [177] M.F. Budyka, N. I. Potashova, N. V. Biktimirova, T. N. Gavrishova, «*Photochemical Properties of Amino and Nitro Derivatives of 2- and 4-Styrylquinolines and Their Hydrochlorides*», *High Energy Chemistry*, vol. 42, n° 3, pp. 220-226, 2008.
- [178] C. D. D. Mveme, F. T. Nya, G. W. Ejuh, R. A. Y. Kamsi, J. M. B. Ndjaka, «*Density functional theory study of optoelectronic, nonlinear optical, piezoelectric and thermodynamic properties of poly (3,4-ethylenedioxythiophene), poly(3,4-ethylenedioxy-selenophene) and their derivatives*», *Optical and Quantum Electronics*, vol. 52, n°1373, 2020.
- [179] A. Zawadzka, P. Płóciennik, J. Strzelecki, Z. Łukasiak, B. Sahraoui, «*Photophysical properties of Alq3 thin films*», *Optical Materials*, vol. 36, n°1, p. 91-97, 2014.
- [180] P. Gunter, «*Nonlinear Optical Effects and Materials*», Springer Series in Optical Sciences, 2000.
- [181] M. R. Andersson, M. Berggren, O. Inganhs, G. Gustafsson, J. C. Gustafsson-Carlber, D. Seise, T. Hjertberg, O. Wennerström, «*Electroluminescence from substituted poly(thiophenes): from blue to near-infrared*», *Macromolecules*, vol. 28, pp. 7525-7529, 1995.
- [182] S. A. Jenekhe, W. C. Chen, S. Lo, S. R. Flom, «*Large third-order optical nonlinearities in organic polymer superlattices*», *Applied Physics Letters*, vol. 57, n°1126, 1990.
- [183] C. Cassidy, J. M. Halbout, W. Donaldson, C. L. Tang, «*Nonlinear optical properties of urea*» *Optics communications*, vol. 29, n°12, 1979.
- [184] A. P. W. Leupacher, «*A. Third-Order Nonlinear Susceptibilities of Dye Solutions Determined by Third-Harmonic Generation*», *Applied Physics B: Lasers Optics*, vol. 36, pp. 25-31, 1985.
- [185] D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, «*Second-Order Nonlinearity in Poled-Polymer Systems*», *Chemical Reviews*, vol. 94, n°1, pp. 31-75, 1994.
- [186] A. Saleh, W. Li, H. ALQahtani, M. Neuhaus, A. Alshehri, B. Bergues, A. F. Alharbi, «*Fifth-order nonlinear optical response of Alq3 thin films*», *Results in Physics*, vol. 37, 2022.
- [187] Y. T. Assatse, G. W. Ejuh, R. A. Y. Kamsi, F. Tchoffo, J. M. B. Ndjaka, «*Theoretical studies of nanostructures modeled by the binding of Uracil derivatives to functionalized (5,5) carbon nanotubes*», *Chemical Physics Letters*, vol. 731, p136602, 2019.
- [188] G. W. Ejuh, F. T. Nya, M. T. O. Abe, F. F. Jean-Baptiste, J. M. B. Ndjaka, «*Electronic structure, physico-chemical, linear and nonlinear optical properties analysis of coronene, 6B-, 6N-, 3B3N- substituted C24H12 using RHF, B3LYP and wB97XD methods*», *Optical Quantum Electronic*, vol. 49, n°111, p. 382, 2017.
- [189] D. Fouejio, R. A. Y. Kamsi, Y. T. Assatse, G. W. Ejuh et J. M. B. Ndjaka, «*DFT studies of the structural, chemical descriptors and nonlinear optical properties of the drug dihydroartemisinin functionalized on C60 fullerene*», *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1202, p. 113298, 2021.

- [190] M. Kumru, V. Küçük, M. Kocademir, «*Determination of structural and vibrational properties of 6-quinolinecarboxaldehyde using FT-IR, FT-Raman and Dispersive-Raman experimental techniques and theoretical HF and DFT (B3LYP) methods*», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 96 , pp. 242-251, 2012.
- [191] S. George, «*Infrared & Raman characteristic group frequencies: tables & charts*» , book, John Wiley & Sons, 2004.
- [192] «https://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/uc_FondementsThermo.html,» [En ligne]. Available: https://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/uc_FondementsThermo.html. [Accès le Octobre 2022].
- [193] R. Y. Kamsi, G. Ejuh, Y. T. Assatse, C. Njeumen, F. Tchoffo, J. Ndjaka, «*Computational study of reactivity and solubility of Rubescin D and E molecules in gas phase and in solvent media using Hartree-Fock and DFT methods*», *Chinese Journal of Physics*, vol. 60, pp. 1-11, 2019.
- [194] R. Y. Kamsi, G. W. Ejuh, F. Tchoffo, P. Mkounga, J. M. B. Ndjaka, «*Electronic Structure, Spectroscopic (IR, Raman, UV-Vis, NMR), Optoelectronic, and NLO Properties Investigations of Rubescin E (C31H36O7) Molecule in Gas Phase and Chloroform Solution Using Ab Initio and DFT Methods*», *Hindawi Advances in Condensed Matter Physics*, 2019.
- [195] L. F. Santos, G. Gozzi, «*Electrical Properties of Polymer Light-Emitting Devices, Conducting Polymers*», *InTech*, vol. 10, p. 64358, 2016.
- [196] A. Moliton, «*Electronique et optoélectronique organiques*», book, Verlag France: Springer, 2011.
- [197] X. Deng, L. Zheng, C. Yang, Y. Li, G. Yu, Y. Cao, «*Polymer Photovoltaic Devices Fabricated with Blend MEHPPV and Organic Small Molecules*», *Journal of Physics and Chemistry B*, vol. 108, pp. 3451-3456, 2004.
- [198] N. Spitsina, I. Romanova, A. Lobach, I. Yakuschenko, M. Kaplunov, I. Tolstov, M. Triebel, E. Frankevich, «*Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)(MEH-PPV)/Nitrogen containing derivatives of fullerene composites: Optical characterization and application in flexible polymer solar cells*», *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 142, n° 134, pp. 203-208, 2006 .
- [199] N.S. Babu, D. Jayaprakash, «*Global and Reactivity Descriptors Studies of Cyanuric Acid Tautomers in Different Solvents by using of Density Functional Theory (DFT)*», *International Journal of Science and Research (IJSR)*, vol. 4, no 6, p. 615-620, 2015
- [200] ZB. Nojini, F. Yavari, S. Bagherifar, «*Preference prediction for the stable inclusion complex formation between cucurbit [n= 5–7]urils with anticancer drugs based on platinum (II): Computational study*», *Journal of Molecular Liquids*, n°166, p 53-61, 2011.
- [201] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, «*Conceptual density functional theory*», *Chemical Review*, vol.5, n° 5, p 1793-1874, 2003.

- [202] P. Pacák, Z. Kodejš, «*Molar volumes and refractivities of highly concentrated solutions of ammonium and potassium thiocyanates in water and dimethylsulphoxide*», *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 66 , pp. 22-44, 1988.
- [203] Antoine Plat, «*Apport à la compréhension des propriétés optiques non linéaires des matériaux à base d'oxyde de tellure VI*», Thèse, Université de Limoges, 2014.

Annexe

A.1. 2-styrylquinoléine(M01), 2-(3-nitrostyryl)quinoléine (M02)

S.1: Longueur des liaisons de la structure optimisée de la 2-styrylquinoléine intrinsèque M01 (R = H) en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p).

HF		DFT/WB97XD		DFT/B3LYP		DFT/B3PW91	
Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
C1=C2	1,359	C1=C2	1,368	C1=C2	1,374	C1=C2	1,373
C1-C6	1,416	C1-C6	1,413	C1-C6	1,415	C1-C6	1,412
C1-H7	1,075	C1-H7	1,084	C1-H7	1,084	C1-H7	1,085
C2-C3	1,417	C2-C3	1,417	C2-C3	1,419	C2-C3	1,416
C2-H8	1,074	C2-H8	1,083	C2-H8	1,083	C2-H8	1,084
C3-C4	1,403	C3-C4	1,417	C3-C4	1,429	C3-C4	1,426
C3-N16	1,354	C3-N16	1,359	C3-N16	1,359	C3-N16	1,356
C4-C5	1,416	C4-C5	1,414	C4-C5	1,415	C4-C5	1,413
C4-C9	1,419	C4-C9	1,417	C4-C9	1,419	C4-C9	1,416
C5=C6	1,359	C5=C6	1,369	C5=C6	1,375	C5=C6	1,374
C5-H10	1,076	C5-H10	1,085	C5-H10	1,085	C5-H10	1,086
C6-H11	1,075	C6-H11	1,084	C6-H11	1,084	C6-H11	1,085
C9=C12	1,351	C9=C12	1,361	C9=C12	1,366	C9=C12	1,365
C9-H14	1,076	C9-H14	1,085	C9-H14	1,086	C9-H14	1,086
C12-C13	1,429	C12-C13	1,425	C12-C13	1,429	C12-C13	1,426
C12-H15	1,072	C12-H15	1,082	C12-H15	1,082	C12-H15	1,083
C13=N16	1,297	C13=N16	1,317	C13-N16	1,327	C13-N16	1,324
C13-C17	1,477	C13-C17	1,469	C13-C17	1,465	C13-C17	1,461
C17-H18	1,074	C17-H18	1,085	C17-H18	1,085	C17-H18	1,086
C17=C19	1,326	C17=C19	1,337	C17=C19	1,345	C17=C19	1,344
C19-H20	1,076	C19-H20	1,087	C19-H20	1,087	C19-H20	1,088
C19-C21	1,477	C19-C21	1,469	C19-C21	1,465	C19-C21	1,461
C21-C22	1,395	C21-C22	1,4	C21-C22	1,407	C21-C22	1,404
C21-C23	1,391	C21-C23	1,398	C21-C23	1,405	C21-C23	1,403
C22=C24	1,38	C22=C24	1,386	C22-C24	1,388	C22=C24	1,386
C22-H25	1,074	C22-H25	1,084	C22-H25	1,083	C22-H25	1,084
C23=C26	1,385	C23-C26	1,388	C23-C26	1,391	C23-C26	1,389
C23-H27	1,076	C23-H27	1,086	C23-H27	1,085	C23-H27	1,086
C24-C28	1,388	C24-C28	1,392	C24-C28	1,396	C24-C28	1,394
C24-H29	1,076	C24-H29	1,084	C24-H29	1,084	C24-H29	1,085
C26=C28	1,382	C26-C28	1,388	C26-C28	1,392	C26-C28	1,39
C26-H30	1,075	C26-H30	1,084	C26-H30	1,084	C26-H30	1,085
C28-H31	1,075	C28-H31	1,084	C28-H31	1,084	C28-H31	1,085

S.2: Longueur des liaisons de la structure optimisée de la *2-(3-nitrostyryl)quinoléine* M02 (R = N02) en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p)

HF		DFT/WB97XD		DFT/B3LYP		DFT/B3PW91	
Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
C1=C2	1,358	C1=C2	1,368	C1=C2	1,374	C1=C2	1,372
C1-C6	1,416	C1-C6	1,414	C1-C6	1,415	C1-C6	1,412
C1-H7	1,075	C1-H7	1,084	C1-H7	1,084	C1-H7	1,085
C2-C3	1,418	C2-C3	1,417	C2-C3	1,419	C2-C3	1,416
C2-H8	1,074	C2-H8	1,083	C2-H8	1,083	C2-H8	1,084
C3-C4	1,403	C3-C4	1,418	C3-C4	1,429	C3-C4	1,426
C3-N16	1,354	C3-N16	1,358	C3-N16	1,359	C3-N16	1,355
C4-C5	1,416	C4-C5	1,415	C4-C5	1,415	C4-C5	1,413
C4-C9	1,418	C4-C9	1,416	C4-C9	1,418	C4-C9	1,415
C5=C6	1,358	C5=C6	1,369	C5=C6	1,375	C5=C6	1,374
C5-H10	1,076	C5-H10	1,085	C5-H10	1,085	C5-H10	1,086
C6-H11	1,075	C6-H11	1,084	C6-H11	1,084	C6-H11	1,085
C9=C12	1,352	C9=C12	1,362	C9=C12	1,367	C9=C12	1,366
C9-H14	1,076	C9-H14	1,085	C9-H14	1,085	C9-H14	1,086
C12-C13	1,426	C12-C13	1,424	C12-C13	1,427	C12-C13	1,424
C12-H15	1,072	C12-H15	1,083	C12-H15	1,082	C12-H15	1,083
C13=N16	1,296	C13=N16	1,317	C13-N16	1,327	C13-N16	1,324
C13-C17	1,478	C13-C17	1,47	C13-C17	1,465	C13-C17	1,461
C17-H18	1,074	C17-H18	1,085	C17-H18	1,085	C17-H18	1,086
C17=C19	1,326	C17=C19	1,336	C17=C19	1,345	C17=C19	1,344
C19-H20	1,076	C19-H20	1,087	C19-H20	1,086	C19-H20	1,087
C19-C21	1,477	C19-C21	1,469	C19-C21	1,463	C19-C21	1,459
C21-C22	1,396	C21-C22	1,401	C21-C22	1,409	C21-C22	1,406
C21-C23	1,393	C21-C23	1,4	C21-C23	1,407	C21-C23	1,405
C22=C24	1,378	C22=C24	1,382	C22=C24	1,384	C22=C24	1,382
C22-H25	1,073	C22-H25	1,083	C22-H25	1,082	C22-H25	1,083
C23=C26	1,381	C23=C26	1,385	C23-C26	1,387	C23=C26	1,385
C23-H27	1,075	C23-H27	1,085	C23-H27	1,084	C23-H27	1,085
C24=C28	1,384	C24-C28	1,387	C24-C28	1,394	C24-C28	1,391
C24-H29	1,071	C24-H29	1,081	C24-H29	1,081	C24-H29	1,082
C26=C28	1,379	C26=C28	1,385	C26-C28	1,39	C26-C28	1,388
C26-H30	1,071	C26-H30	1,081	C26-H30	1,081	C26-H30	1,082
C28-N33	1,462	C28-N33	1,473	C28-N33	1,474	C28-N33	1,469
O31=N33	1,187	O31=N33	1,215	O31=N33	1,225	O31=N33	1,219
O32=N33	1,187	O32=N33	1,215	O32=N33	1,225	O32=N33	1,219

S.3: Angle de liaison de la structure optimisée de la **2-strylquinoléine** intrinsèque M01 (R = H) en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p)

Definition	HF		DFT/WB97XD		DFT/B3LYP		DFT/B3PW91	
	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)
A(2,1,6)	C=C-C	120,604	C=C-C	120,604	C=C-C	120,625	C=C-C	120,625
A(2,1,7)	C=C-H	120,018	C=C-H	120,018	C=C-H	119,947	C=C-H	119,928
A(6,1,7)	C-C-H	119,377	C-C-H	119,377	C-C-H	119,427	C-C-H	119,448
A(1,2,3)	C=C-C	120,379	C=C-C	120,379	C=C-C	120,481	C=C-C	120,468
A(1,2,8)	C=C-H	122,077	C=C-H	122,077	C=C-H	121,961	C=C-H	121,988
A(3,2,8)	C-C-H	117,545	C-C-H	117,545	C-C-H	117,558	C-C-H	117,545
A(2,3,4)	C-C-C	118,937	C-C-C	118,937	C-C-C	118,771	C-C-C	118,770
A(2,3,16)	C-C-N	118,397	C-C-N	118,397	C-C-N	118,615	C-C-N	118,509
A(4,3,16)	C-C-N	122,666	C-C-N	122,666	C-C-N	122,614	C-C-N	122,721
A(3,4,5)	C-C-C	119,508	C-C-C	119,508	C-C-C	119,458	C-C-C	119,512
A(3,4,9)	C-C-C	117,012	C-C-C	117,012	C-C-C	116,870	C-C-C	116,873
A(5,4,9)	C-C-C	123,480	C-C-C	123,480	C-C-C	123,672	C-C-C	123,616
A(4,5,6)	C-C=C	120,331	C-C=C	120,331	C-C=C	120,412	C-C=C	120,376
A(4,5,10)	C-C-H	119,061	C-C-H	119,061	C-C-H	119,030	C-C-H	119,048
A(6,5,10)	C=C-H	120,608	C=C-H	120,608	C=C-H	120,559	C=C-H	120,577
A(1,6,5)	C-C=C	120,241	C-C=C	120,241	C-C=C	120,253	C-C=C	120,250
A(1,6,11)	C-C-H	119,611	C-C-H	119,611	C-C-H	119,611	C-C-H	119,633
A(5,6,11)	C=C-H	120,148	C=C-H	120,148	C=C-H	120,136	C=C-H	120,117
A(4,9,12)	C-C=C	119,706	C-C=C	119,706	C-C=C	119,842	C-C=C	119,786
A(4,9,14)	C-C-H	119,462	C-C-H	119,462	C-C-H	119,432	C-C-H	119,464
A(12,9,14)	C=C-H	120,831	C=C-H	120,831	C=C-H	120,727	C=C-H	120,750
A(9,12,13)	C=C-C	119,375	C=C-C	119,375	C=C-C	119,556	C=C-C	119,499
A(9,12,15)	C=C-H	120,307	C=C-H	120,307	C=C-H	120,226	C=C-H	120,239
A(13,12,15)	C-C-H	120,317	C-C-H	120,317	C-C-H	120,218	C-C-H	120,263
A(12,13,16)	C-C=N	122,241	C-C=N	122,241	C-C-N	121,912	C-C-N	122,038
A(12,13,17)	C-C-C	122,729	C-C-C	122,729	C-C-C	122,956	C-C-C	122,920
A(16,13,17)	N=C-C	115,030	N=C-C	115,030	N-C-C	115,132	N-C-C	115,042
A(3,16,13)	C-N=C	119,000	C-N=C	119,000	C-N-C	119,206	C-N-C	119,083
A(13,17,18)	C-C-H	112,510	C-C-H	112,510	C-C-H	112,379	C-C-H	112,409
A(13,17,19)	C-C=C	126,625	C-C=C	126,625	C-C=C	126,937	C-C=C	126,858
A(18,17,19)	H-C=C	120,863	H-C=C	120,863	H-C=C	120,685	H-C=C	120,733
A(17,19,20)	C=C-H	119,387	C=C-H	119,387	C=C-H	118,974	C=C-H	118,997
A(17,19,21)	C=C-C	126,269	C=C-C	126,269	C=C-C	126,927	C=C-C	126,815
A(20,19,21)	H-C-C	114,340	H-C-C	114,340	H-C-C	114,099	H-C-C	114,188
A(19,21,22)	C-C-C	122,966	C-C-C	122,966	C-C-C	123,363	C-C-C	123,321
A(19,21,23)	C-C-C	118,866	C-C-C	118,866	C-C-C	118,781	C-C-C	118,773
A(22,21,23)	C-C-C	118,167	C-C-C	118,167	C-C-C	117,856	C-C-C	117,906
A(21,22,24)	C-C=C	120,739	C-C=C	120,739	C-C-C	120,843	C-C=C	120,821
A(21,22,25)	C-C-H	119,988	C-C-H	119,988	C-C-H	119,944	C-C-H	119,945
A(24,22,25)	C=C-H	119,269	C=C-H	119,269	C-C-H	119,213	C=C-H	119,234
A(21,23,26)	C-C=C	121,143	C-C-C	121,143	C-C-C	121,310	C-C-C	121,289

A(21,23,27)	C-C-H	119,241	C-C-H	119,241	C-C-H	119,049	C-C-H	119,030
A(26,23,27)	C=C-H	119,615	C-C-H	119,615	C-C-H	119,641	C-C-H	119,681
A(22,24,28)	C=C-C	120,414	C=C-C	120,414	C-C-C	120,499	C=C-C	120,492
A(22,24,29)	C=C-H	119,583	C=C-H	119,583	C-C-H	119,595	C=C-H	119,596
A(28,24,29)	C-C-H	120,002	C-C-H	120,002	C-C-H	119,906	C-C-H	119,913
A(23,26,28)	C=C=C	120,001	C-C-C	120,001	C-C-C	120,023	C-C-C	120,009
A(23,26,30)	C=C-H	119,850	C-C-H	119,850	C-C-H	119,814	C-C-H	119,817
A(28,26,30)	C=C-H	120,149	C-C-H	120,149	C-C-H	120,164	C-C-H	120,174
A(24,28,26)	C-C=C	119,533	C-C-C	119,533	C-C-C	119,470	C-C-C	119,483
A(24,28,31)	C-C-H	120,228	C-C-H	120,228	C-C-H	120,212	C-C-H	120,205
A(26,28,31)	C=C-H	120,238	C-C-H	120,238	C-C-H	120,319	C-C-H	120,312

S.4: Angle de liaison de la structure optimisée de la **2-(3-nitrostyryl)quinoléine** M2 (R = NO₂) en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p)

Definition	HF				DFT/WB97XD			
	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)
A(2,1,6)	C=C-C	120,659	C=C-C	120,609	C=C-C	120,557	C=C-C	120,510
A(2,1,7)	C=C-H	120,021	C=C-H	119,981	C=C-H	118,613	C=C-H	118,630
A(6,1,7)	C-C-H	119,32	C-C-H	119,41	C-C-H	120,826	C-C-H	120,857
A(1,2,3)	C=C-C	120,221	C=C-C	120,3	C=C-C	120,268	C=C-C	120,234
A(1,2,8)	C=C-H	121,833	C=C-H	122,05	C=C-O	118,179	C=C-O	118,423
A(3,2,8)	C-C-H	117,946	C-C-H	117,651	C-C-O	121,305	C-C-O	121,081
A(2,3,4)	C-C-C	119,106	C-C-C	119,028	C-C-C	118,379	C-C-C	118,441
A(2,3,16)	C-C-N	118,532	C-C-N	118,407	C-C-N	118,701	C-C-N	118,473
A(4,3,16)	C-C-N	122,363	C-C-N	122,565	C-C-N	122,915	C-C-N	123,079
A(3,4,5)	C-C-C	119,561	C-C-C	119,47	C-C-C	120,115	C-C-C	120,142
A(3,4,9)	C-C-C	117,007	C-C-C	117,117	C-C-C	116,233	C-C-C	116,195
A(5,4,9)	C-C-C	123,433	C-C-C	123,414	C-C-C	123,646	C-C-C	123,655
A(4,5,6)	C-C=C	120,286	C-C=C	120,275	C-C=C	119,773	C-C=C	119,712
A(4,5,10)	C-C-H	119,101	C-C-H	119,087	C-C-H	119,356	C-C-H	119,399
A(6,5,10)	C=C-H	120,614	C=C-H	120,637	C=C-H	120,868	C=C-H	120,886
A(1,6,5)	C-C=C	120,168	C-C=C	120,318	C-C=C	120,893	C-C=C	120,940
A(1,6,11)	C-C-H	119,547	C-C-H	119,6	C-C-H	118,950	C-C-H	118,940
A(5,6,11)	C=C-H	120,285	C=C-H	120,082	C-C=H	120,156	C-C=H	120,121
A(4,9,12)	C-C=C	119,779	C-C=C	119,69	C-C=C	120,231	C-C=C	120,181
A(4,9,14)	C-C-H	119,558	C-C-H	119,441	C-C-H	119,169	C-C-H	119,207
A(12,9,14)	C=C-H	120,663	C=C-H	120,869	C=C-H	120,598	C=C-H	120,609
A(9,12,13)	C=C-C	118,931	C=C-C	119,238	C=C-C	119,479	C=C-C	119,447
A(9,12,15)	C=C-H	120,459	C=C-H	120,354	C=C-H	120,232	C=C-H	120,230
A(13,12,15)	C-C-H	120,609	C-C-H	120,408	C-C-H	120,286	C-C-H	120,319
A(12,13,16)	C-C=N	122,3	C-C=N	122,453	C-C-C	123,440	C-C-C	123,405

A(12,13,17)	C-C-C	122,86	C-C-C	122,819	C-C-N	121,497	C-C-N	121,571
A(16,13,17)	N=C-C	114,84	N=C-C	114,727	C-C-N	115,060	C-C-N	115,020
A(3,16,13)	C-N=C	119,62	C-N=C	118,937	C-C-C	126,816	C-C=C	126,698
A(13,17,18)	C-C-H	112,375	C-C-H	112,371	C-C-H	112,546	C-C-H	112,603
A(13,17,19)	C-C=C	126,702	C-C=C	126,721	C=C-H	120,638	C=C-H	120,699
A(18,17,19)	H-C=C	120,914	H-C=C	120,903	C=C-C	126,498	C=C-C	126,405
A(17,19,20)	C=C-H	119,826	C=C-H	119,731	C=C-H	119,165	C=C-H	119,175
A(17,19,21)	C=C-C	125,846	C=C-C	125,623	C-C-H	114,336	C-C-H	114,419
A(20,19,21)	H-C-C	114,313	H-C-C	114,638	C-C-C	118,602	C-C-C	118,561
A(19,21,22)	C-C-C	123,022	C-C-C	122,758	C-C-C	123,320	C-C-C	123,293
A(19,21,23)	C-C-C	118,531	C-C-C	118,871	C-C-C	118,078	C-C-C	118,146
A(22,21,23)	C-C-C	118,446	C-C-C	118,371	C-C-C	121,510	C-C-C	121,480
A(21,22,24)	C-C=C	120,914	C-C=C	120,974	C-C-H	119,241	C-C-H	119,231
A(21,22,25)	C-C-H	120,348	C-C-H	120,126	C-C-H	119,249	C=C-H	119,289
A(24,22,25)	C=C-H	118,734	C=C-H	118,894	C-C=C	121,051	C-C=C	121,010
A(21,23,26)	C-C=C	121,318	C-C=C	121,364	C-C-H	120,218	C-C-H	120,234
A(21,23,27)	C-C-H	119,623	C-C-H	119,373	C=C-H	118,731	C=C-H	118,755
A(26,23,27)	C=C-H	119,058	C=C-H	119,262	C-C-C	118,631	C=C-C	118,598
A(22,24,28)	C=C=C	119,007	C=C-C	118,92	C-C-H	121,867	C=C-H	121,944
A(22,24,29)	C=C-H	121,111	C=C-H	121,661	C-C-H	119,502	C-C-H	119,459
A(28,24,29)	C=C-H	119,881	C-C-H	119,418	C=C-C	119,086	C=C-C	119,068
A(23,26,28)	C=C=C	118,614	C=C=C	118,516	C=C-H	121,595	C=C-H	121,658
A(23,26,30)	C=C-H	121,3	C=C-H	121,82	C-C-H	119,320	C-C-H	119,274
A(28,26,30)	C=C-H	120,086	C=C-H	119,664	C-C-C	121,645	C-C-C	121,698
A(24,28,26)	C=C=C	121,695	C-C=C	121,851	C-C-N	119,167	C-C-N	119,142
A(24,28,33)	C=C-N	119,148	C-C-N	119,045	C-C-N	119,188	C-C-N	119,161
A(26,28,33)	C=C-N	119,156	C=C-N	119,102	C-O-C	123,933	C-O-C	123,298
A(28,33,31)	C-N=O	117,595	C-N=O	117,555	O-C=O	118,334	O-C=O	118,410
A(28,33,32)	C-N=O	117,599	C-N=O	117,587	O-C-C	117,716	O-C-C	117,596
A(31,33,32)	O=N=O	124,806	O=N=O	124,858	O=C-C	123,420	O=C-C	123,436

A.2. 2-(2-Phényléthényl)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate que nous noterons (M1), 2-[2-(4-nitrophényl)éthényle]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate (M2)

S.5: Longueur des liaisons de la structure optimisée du monomère intrinsèque M1 (R = H) en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p).

HF		DFT/WB97XD		DFT/B3LYP		DFT/B3PW91	
Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
C1=C2	1,357	C1=C2	1,369	C1=C2	1,377	C1=C2	1,375
C1-C6	1,412	C1-C6	1,410	C1-C6	1,410	C1-C6	1,408
C1-H28	1,074	C1-H28	1,083	C1-H28	1,083	C1-H28	1,084
C2-C3	1,422	C2-C3	1,424	C2-C3	1,428	C2-C3	1,425
C2-O18	1,360	C2-O18	1,364	C2-O18	1,372	C2-O18	1,365
C3-C4	1,401	C3-C4	1,415	C3-C4	1,427	C3-C4	1,424
C3-N22	1,349	C3-N22	1,351	C3-N22	1,352	C3-N22	1,348
C4-C5	1,414	C4-C5	1,414	C4-C5	1,414	C4-C5	1,411
C4-C7	1,420	C4-C7	1,418	C4-C7	1,419	C4-C7	1,417
C5=C6	1,358	C5=C6	1,369	C5=C6	1,376	C5=C6	1,374
C5-H29	1,075	C5-H29	1,084	C5-H29	1,084	C5-H29	1,085
C6-H27	1,075	C6-H27	1,084	C6-H27	1,084	C6-H27	1,085
C7=C8	1,351	C7=C8	1,362	C7=C8	1,366	C7=C8	1,365
C7-H30	1,076	C7-H30	1,085	C7-H30	1,085	C7-H30	1,086
C8-C9	1,428	C8-C9	1,424	C8-C9	1,428	C8-C9	1,425
C8-H31	1,072	C8-H31	1,083	C8-H31	1,082	C8-H31	1,083
C9-C10	1,476	C9-C10	1,468	C9-C10	1,463	C9-C10	1,460
C9=N22	1,296	C9=N22	1,316	C9=N22	1,327	C9=N22	1,325
C10=C11	1,326	C10=C11	1,337	C10=C11	1,345	C10=C11	1,345
C10-H33	1,074	C10-H33	1,085	C10-H33	1,085	C10-H33	1,086
C11-C12	1,477	C11-C12	1,469	C11-C12	1,464	C11-C12	1,460
C11-H32	1,077	C11-H32	1,088	C11-H32	1,087	C11-H32	1,088
C12-C13	1,391	C12-C13	1,398	C12-C13	1,405	C12-C13	1,403
C12-C14	1,395	C12-C14	1,400	C12-C14	1,407	C12-C14	1,404
C13=C15	1,385	C13-C15	1,388	C13-C15	1,391	C13-C15	1,389
C13-H34	1,076	C13-H34	1,086	C13-H34	1,085	C13-H34	1,086
C14=C16	1,380	C14=C16	1,385	C14=C16	1,388	C14=C16	1,386
C14-H38	1,074	C14-H38	1,084	C14-H38	1,083	C14-H38	1,084
C15=C17	1,382	C15-C17	1,388	C15-C17	1,392	C15-C17	1,390
C15-H35	1,075	C15-H35	1,084	C15-H35	1,084	C15-H35	1,085
C16-C17	1,388	C16-C17	1,392	C16-C17	1,396	C16-C17	1,394
C16-H37	1,075	C16-H37	1,084	C16-H37	1,084	C16-H37	1,085
C17-H36	1,075	C17-H36	1,084	C17-H36	1,084	C17-H36	1,085
O18-C19	1,357	O18-C19	1,381	O18-C19	1,394	O18-C19	1,388

C19=O20	1,174	C19=O20	1,192	C19=O20	1,196	C19=O20	1,195
C19-C23	1,500	C19-C23	1,497	C19-C23	1,497	C19-C23	1,493
C21-C23	1,505	C21-C23	1,499	C21-C23	1,503	C21-C23	1,498
C21-H39	1,084	C21-H39	1,092	C21-H39	1,092	C21-H39	1,093
C21-H40	1,084	C21-H40	1,093	C21-H40	1,093	C21-H40	1,094
C21-H41	1,083	C21-H41	1,091	C21-H41	1,091	C21-H41	1,091
C23=C24	1,320	C23=C24	1,330	C23=C24	1,335	C23=C24	1,334
C24-H25	1,076	C24-H25	1,085	C24-H25	1,085	C24-H25	1,085
C24-H26	1,073	C24-H26	1,083	C24-H26	1,082	C24-H26	1,083

S.6: Longueur des liaisons de la structure optimisée du monomère avec nitro M2 (R = NO₂) en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p).

HF		DFT/WB97XD		DFT/B3LYP		DFT/B3PW91	
Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
C=C	1,357	C1=C2	1,369	C=C	1,377	C=C	1,375
C-C	1,413	C1-C6	1,410	C-C	1,410	C-C	1,408
C-H	1,074	C1-H28	1,083	C-H	1,083	C-H	1,084
C-C	1,422	C2-C3	1,424	C-C	1,428	C-C	1,426
C-O	1,359	C2-O18	1,363	C-O	1,370	C-O	1,363
C-C	1,402	C3-C4	1,415	C-C	1,428	C-C	1,425
C-N	1,348	C3-N22	1,350	C-N	1,351	C-N	1,347
C-C	1,415	C4-C5	1,413	C-C	1,414	C-C	1,411
C-C	1,419	C4-C7	1,417	C-C	1,419	C-C	1,416
C=C	1,358	C5=C6	1,369	C=C	1,376	C=C	1,374
C-H	1,075	C5-H29	1,084	C-H	1,084	C-H	1,085
C-H	1,075	C6-H27	1,084	C-H	1,084	C-H	1,085
C=C	1,352	C7=C8	1,363	C=C	1,367	C=C	1,366
C-H	1,076	C7-H8	1,085	C-H	1,085	C-H	1,086
C-C	1,426	C8-C9	1,422	C-C	1,427	C-C	1,424
C-H	1,072	C8-H31	1,083	C-H	1,082	C-H	1,083
C-C	1,477	C9-C10	1,469	C-C	1,464	C-C	1,460
C=N	1,296	C9=N22	1,315	C-N	1,327	C-N	1,324
C=C	1,326	C10=C11	1,336	C=C	1,345	C=C	1,345
C-H	1,075	C10-H33	1,086	C-H	1,085	C-H	1,086
C-C	1,477	C11-C12	1,468	C-C	1,463	C-C	1,459
C-H	1,076	C11-H32	1,087	C-H	1,086	C-H	1,087
C-C	1,393	C12-C13	1,399	C-C	1,407	C-C	1,405
C-C	1,396	C12-C14	1,401	C-C	1,409	C-C	1,406
C=C	1,381	C13=C15	1,385	C-C	1,387	C=C	1,385
C-H	1,075	C13-H34	1,085	C-H	1,084	C-H	1,085
C=C	1,378	C14=C16	1,383	C=C	1,384	C=C	1,382
C-H	1,073	C17-H37	1,083	C-H	1,083	C-H	1,084

C=C	1,379	C15=C17	1,384	C-C	1,390	C-C	1,387
C-H	1,071	C15-H35	1,081	C-H	1,081	C-H	1,082
C=C	1,383	C16-C17	1,388	C-C	1,393	C-C	1,391
C-H	1,071	C16-H36	1,081	C-H	1,081	C-H	1,082
C-N	1,463	C17-N43	1,474	C-N	1,475	C-N	1,470
O-C	1,358	O18-C19	1,382	O-C	1,396	O-C	1,390
C=O	1,174	C19=O20	1,192	C=O	1,196	C=O	1,195
C-C	1,499	C19-C23	1,497	C-C	1,496	C-C	1,493
C-C	1,505	C21-C23	1,499	C-C	1,504	C-C	1,498
C-H	1,084	C21-H38	1,092	C-H	1,092	C-H	1,093
C-H	1,085	C21-H39	1,093	C-H	1,093	C-H	1,094
C-H	1,083	C21-H40	1,091	C-H	1,091	C-H	1,091
C=C	1,320	C23=C24	1,330	C=C	1,335	C=C	1,334
C-H	1,076	C24-H25	1,085	C-H	1,084	C-H	1,085
C-H	1,073	C24-H26	1,083	C-H	1,082	C-H	1,083
O=N	1,187	O41=N43	1,214	O=N	1,224	O=N	1,219
O=N	1,187	O42=N43	1,215	O=N	1,225	O=N	1,219

S.7: Angle de liaison de la structure optimisée du monomère intrinsèque M1 en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p)

Definition	HF		DFT/WB97XD		DFT/B3LYP		DFT/B3PW91	
	Angle	Valeur(°)	Angle	Valeur(°)	Angle	Valeur(°)	Angle	Valeur(°)
A(2,1,6)	C=C-C	120,516	C=C-C	120,304	C=C-C	120,556	C=C-C	120,507
A(2,1,28)	C=C-H	118,889	C=C-H	118,731	C=C-H	118,588	C=C-H	118,603
A(6,1,28)	C-C-H	120,591	C-C-H	120,963	C-C-H	120,852	C-C-H	120,888
A(1,2,3)	C=C-C	120,396	C=C-C	120,378	C=C-C	120,399	C=C-C	120,365
A(1,2,18)	C=C-O	118,338	C=C-O	118,617	C=C-O	118,088	C=C-O	118,339
A(3,2,18)	C-C-O	121,056	C-C-O	120,835	C-C-O	121,264	C-C-O	121,038
A(2,3,4)	C-C-C	118,487	C-C-C	118,641	C-C-C	118,240	C-C-C	118,309
A(2,3,22)	C-C-N	118,603	C-C-N	118,242	C-C-N	118,744	C-C-N	118,501
A(4,3,22)	C-C-N	122,909	C-C-N	123,118	C-C-N	123,014	C-C-N	123,186
A(3,4,5)	C-C-C	120,302	C-C-C	120,008	C-C-C	120,188	C-C-C	120,208
A(3,4,7)	C-C-C	116,268	C-C-C	116,265	C-C-C	116,161	C-C-C	116,114
A(5,4,7)	C-C-C	123,419	C-C-C	123,724	C-C-C	123,645	C-C-C	123,672
A(4,5,6)	C-C=C	119,684	C-C=C	119,752	C-C=C	119,829	C-C=C	119,769
A(4,5,29)	C-C-H	119,380	C-C-H	119,293	C-C-H	119,316	C-C-H	119,355
A(6,5,29)	C=C-H	120,934	C=C-H	120,954	C=C-H	120,852	C=C-H	120,873
A(1,6,5)	C-C=C	120,607	C-C=C	120,910	C-C=C	120,777	C-C=C	120,826
A(1,6,27)	C-C-H	118,988	C-C-H	118,907	C-C-H	119,008	C-C-H	118,997
A(5,6,27)	C-C=H	120,405	C-C=H	120,183	C-C=H	120,215	C-C=H	120,177
A(4,7,8)	C-C=C	120,098	C-C=C	120,086	C-C=C	120,234	C-C=C	120,182
A(4,7,30)	C-C-H	119,292	C-C-H	119,253	C-C-H	119,155	C-C-H	119,192
A(8,7,30)	C=C-H	120,606	C=C-H	120,658	C=C-H	120,610	C=C-H	120,623

A(7,8,9)	C=C-C	119,153	C=C-C	119,387	C=C-C	119,629	C=C-C	119,599
A(7,8,31)	C=C-H	120,452	C=C-H	120,390	C=C-H	120,189	C=C-H	120,197
A(9,8,31)	C-C-H	120,390	C-C-H	120,214	C-C-H	120,180	C-C-H	120,201
A(8,9,10)	C-C-C	122,975	C-C-C	123,320	C-C-C	123,268	C-C-C	123,238
A(8,9,22)	C-C=N	121,578	C-C=N	121,634	C-C-N	121,288	C-C-N	121,359
A(10,9,22)	C-C=N	115,444	C-C=N	115,046	C-C-N	115,442	C-C-N	115,401
A(9,10,11)	C-C=C	126,132	C-C=C	126,054	C-C-C	126,653	C-C-C	126,533
A(9,10,33)	C-C-H	112,791	C-C-H	112,816	C-C-H	112,758	C-C-H	112,822
A(11,10,33)	C=C-H	121,062	C=C-H	121,082	C=C-H	120,589	C=C-H	120,645
A(10,11,12)	C=C-C	126,576	C=C-C	126,347	C=C-C	126,985	C=C-C	126,886
A(10,11,32)	C=C-H	119,302	C=C-H	119,044	C=C-H	118,913	C=C-H	118,926
A(12,11,32)	C-C-H	114,110	C-C-H	114,594	C-C-H	114,102	C-C-H	114,187
A(11,12,13)	C-C-C	118,609	C-C-C	118,818	C-C-C	118,700	C-C-C	118,664
A(11,12,14)	C-C-C	123,128	C-C-C	122,937	C-C-C	123,356	C-C-C	123,335
A(13,12,14)	C-C-C	118,263	C-C-C	118,244	C-C-C	117,945	C-C-C	118,001
A(12,13,15)	C-C=C	121,122	C-C-C	121,094	C-C-C	121,265	C-C-C	121,243
A(12,13,34)	C-C-H	119,455	C-C-H	119,269	C-C-H	119,088	C-C-H	119,073
A(15,13,34)	C=C-H	119,422	C-C-H	119,637	C-C-H	119,648	C-C-H	119,684
A(12,14,16)	C-C=C	120,660	C-C=C	120,702	C-C-C	120,782	C-C-C	120,754
A(12,14,38)	C-C-H	120,243	C-C-H	120,138	C-C-H	120,026	C-C-H	120,024
A(16,14,38)	C=C-H	119,094	C=C-H	119,160	C-C-H	119,192	C-C-H	119,222
A(13,15,17)	C=C=C	119,994	C-C=C	119,985	C-C-C	119,997	C-C-C	119,982
A(13,15,35)	C=C-H	119,783	C-C-H	119,867	C-C-H	119,834	C-C-H	119,843
A(17,15,35)	C=C-H	120,223	C-C-H	120,148	C-C-H	120,169	C-C-H	120,175
A(14,16,17)	C=C-C	120,445	C=C-C	120,393	C=C-C	120,481	C=C-C	120,475
A(14,16,37)	C=C-H	119,568	C=C-H	119,597	C=C-H	119,587	C=C-H	119,583
A(17,16,37)	C-C-H	119,987	C-C-H	120,011	C-C-H	119,933	C-C-H	119,942
A(15,17,16)	C=C-C	119,513	C-C-C	119,582	C-C-C	119,530	C-C-C	119,546
A(15,17,36)	C=C-H	120,308	C-C-H	120,308	C-C-H	120,290	C-C-H	120,283
A(16,17,36)	C-C-H	120,178	C-C-H	120,111	C-C-H	120,180	C-C-H	120,171
A(2,18,19)	C-O-C	125,159	C-O-C	122,883	C-O-C	123,900	C-O-C	123,247
A(18,19,20)	O-C=O	118,942	O-C=O	118,511	O-C=O	118,326	O-C=O	118,398
A(18,19,23)	O-C-C	118,440	O-C-C	117,803	O-C-C	117,843	O-C-C	117,717
A(20,19,23)	O=C-C	122,264	O=C-C	123,230	O=C-C	123,287	O=C-C	123,311
A(23,21,39)	C-C-H	110,193	C-C-H	110,084	C-C-H	110,221	C-C-H	110,132
A(23,21,40)	C-C-H	110,615	C-C-H	110,240	C-C-H	110,462	C-C-H	110,408
A(23,21,41)	C-C-H	110,508	C-C-H	111,008	C-C-H	110,953	C-C-H	111,010
A(39,21,40)	H-C-H	107,614	H-C-H	107,375	H-C-H	107,149	H-C-H	107,168
A(39,21,41)	H-C-H	109,093	H-C-H	109,255	H-C-H	109,230	H-C-H	109,269
A(40,21,41)	H-C-H	108,748	H-C-H	108,794	H-C-H	108,732	H-C-H	108,761
A(3,22,9)	C-N=C	119,991	C-N=C	119,505	C-N-C	119,667	C-N-C	119,550
A(19,23,21)	C-C-C	114,986	C-C-C	114,697	C-C-C	114,826	C-C-C	114,897
A(19,23,24)	C-C=C	120,780	C-C=C	120,878	C-C=C	121,094	C-C=C	120,896
A(21,23,24)	C-C=C	123,894	C-C=C	124,140	C-C=C	123,723	C-C=C	123,823

A(23,24,25)	C=C-H	120,846	C=C-H	120,696	C=C-H	120,788	C=C-H	120,737
A(23,24,26)	C=C-H	122,431	C=C-H	122,225	C=C-H	122,339	C=C-H	122,278
A(25,24,26)	H-C-H	116,718	H-C-H	117,075	H-C-H	116,867	H-C-H	116,979

S.8: Angle de liaison de la structure optimisée du monomère avec nitro M2 (R = NO₂) en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p).

Definition	HF		DFT/WB97XD		DFT/B3LYP		DFT/B3PW91	
	Angle	Valeur(°)	Angle	Valeur(°)	Angle	Valeur(°)	Angle	Valeur(°)
A(2,1,6)	C=C-C	120,514	C=C-C	120,335	C=C-C	120,557	C=C-C	120,510
A(2,1,28)	C=C-H	118,916	C=C-H	118,796	C=C-H	118,613	C=C-H	118,630
A(6,1,28)	C-C-H	120,566	C-C-H	120,868	C-C-H	120,826	C-C-H	120,857
A(1,2,3)	C=C-C	120,298	C=C-C	120,295	C=C-C	120,268	C=C-C	120,234
A(1,2,18)	C=C-O	118,449	C=C-O	118,748	C=C-O	118,179	C=C-O	118,423
A(3,2,18)	C-C-O	121,039	C-C-O	120,788	C-C-O	121,305	C-C-O	121,081
A(2,3,4)	C-C-C	118,608	C-C-C	118,695	C-C-C	118,379	C-C-C	118,441
A(2,3,22)	C-C-N	118,598	C-C-N	118,285	C-C-N	118,701	C-C-N	118,473
A(4,3,22)	C-C-N	122,791	C-C-N	123,020	C-C-N	122,915	C-C-N	123,079
A(3,4,5)	C-C-C	120,234	C-C-C	119,989	C-C-C	120,115	C-C-C	120,142
A(3,4,7)	C-C-C	116,356	C-C-C	116,348	C-C-C	116,233	C-C-C	116,195
A(5,4,7)	C-C-C	123,399	C-C-C	123,658	C-C-C	123,646	C-C-C	123,655
A(4,5,6)	C-C=C	119,633	C-C=C	119,717	C-C=C	119,773	C-C=C	119,712
A(4,5,29)	C-C-H	119,407	C-C-H	119,347	C-C-H	119,356	C-C-H	119,399
A(6,5,29)	C=C-H	120,958	C=C-H	120,935	C=C-H	120,868	C=C-H	120,886
A(1,6,5)	C-C=C	120,705	C-C=C	120,959	C-C=C	120,893	C-C=C	120,940
A(1,6,27)	C-C-H	118,934	C-C-H	118,886	C-C-H	118,950	C-C-H	118,940
A(5,6,27)	C-C=H	120,361	C-C=H	120,155	C-C=H	120,156	C-C=H	120,121
A(4,7,8)	C-C=C	120,092	C-C=C	120,095	C-C=C	120,231	C-C=C	120,181
A(4,7,30)	C-C-H	119,307	C-C-H	119,270	C-C-H	119,169	C-C-H	119,207
A(8,7,30)	C=C-H	120,597	C=C-H	120,632	C=C-H	120,598	C=C-H	120,609
A(7,8,9)	C=C-C	119,003	C=C-C	119,234	C=C-C	119,479	C=C-C	119,447
A(7,8,31)	C=C-H	120,466	C=C-H	120,434	C=C-H	120,232	C=C-H	120,230
A(9,8,31)	C-C-H	120,526	C-C-H	120,322	C-C-H	120,286	C-C-H	120,319
A(8,9,10)	C-C-C	123,121	C-C-C	123,291	C-C-C	123,440	C-C-C	123,405
A(8,9,22)	C-C=N	121,802	C-C=N	121,853	C-C-N	121,497	C-C-N	121,571
A(10,9,22)	C-C=N	115,074	C-C=N	114,856	C-C-N	115,060	C-C-N	115,020
A(9,10,11)	C-C=C	126,311	C-C=C	126,049	C-C-C	126,816	C-C=C	126,698
A(9,10,33)	C-C-H	112,640	C-C-H	112,823	C-C-H	112,546	C-C-H	112,603
A(11,10,33)	C=C-H	121,036	C=C-H	121,083	C=C-H	120,638	C=C-H	120,699
A(10,11,12)	C=C-C	125,886	C=C-C	125,894	C=C-C	126,498	C=C-C	126,405
A(10,11,32)	C=C-H	119,732	C=C-H	119,352	C=C-H	119,165	C=C-H	119,175
A(12,11,32)	C-C-H	114,365	C-C-H	114,730	C-C-H	114,336	C-C-H	114,419
A(11,12,13)	C-C-C	118,481	C-C-C	118,673	C-C-C	118,602	C-C-C	118,561

A(11,12,14)	C-C-C	122,970	C-C-C	122,852	C-C-C	123,320	C-C-C	123,293
A(13,12,14)	C-C-C	118,548	C-C-C	118,475	C-C-C	118,078	C-C-C	118,146
A(12,13,15)	C-C=C	121,275	C-C-C	121,319	C-C-C	121,510	C-C-C	121,480
A(12,13,34)	C-C-H	119,662	C-C-H	119,425	C-C-H	119,241	C-C-H	119,231
A(15,13,34)	C=C-H	119,061	C-C-H	119,256	C-C-H	119,249	C=C-H	119,289
A(12,14,16)	C-C=C	120,844	C-C=C	120,902	C-C=C	121,051	C-C=C	121,010
A(12,14,37)	C-C-H	120,440	C-C-H	120,328	C-C-H	120,218	C-C-H	120,234
A(16,14,37)	C=C-H	118,712	C=C-H	118,768	C=C-H	118,731	C=C-H	118,755
A(13,15,17)	C=C=C	118,579	C=C=C	118,485	C-C-C	118,631	C=C-C	118,598
A(13,15,35)	C=C-H	121,324	C=C-H	121,889	C-C-H	121,867	C=C-H	121,944
A(17,15,35)	C=C-H	120,097	C=C-H	119,626	C-C-H	119,502	C-C-H	119,459
A(14,16,17)	C=C-C	118,988	C=C-C	118,891	C=C-C	119,086	C=C-C	119,068
A(14,16,36)	C=C-H	121,088	C=C-H	121,571	C=C-H	121,595	C=C-H	121,658
A(17,16,36)	C-C-H	119,923	C-C-H	119,537	C-C-H	119,320	C-C-H	119,274
A(15,17,16)	C=C-C	121,760	C=C-C	121,925	C-C-C	121,645	C-C-C	121,698
A(15,17,43)	C=C-N	119,098	C=C-N	118,986	C-C-N	119,167	C-C-N	119,142
A(16,17,43)	C=C-N	119,142	C-C-N	119,090	C-C-N	119,188	C-C-N	119,161
A(2,18,19)	C-O-C	125,114	C-O-C	122,743	C-O-C	123,933	C-O-C	123,298
A(18,19,20)	O-C=O	118,965	O-C=O	118,561	O-C=O	118,334	O-C=O	118,410
A(18,19,23)	O-C-C	118,349	O-C-C	117,682	O-C-C	117,716	O-C-C	117,596
A(20,19,23)	O=C-C	122,350	O=C-C	123,332	O=C-C	123,420	O=C-C	123,436
A(23,21,38)	C-C-H	110,223	C-C-H	110,152	C-C-H	110,263	C-C-H	110,192
A(23,21,39)	C-C-H	110,641	C-C-H	110,216	C-C-H	110,521	C-C-H	110,478
A(23,21,40)	C-C-H	110,522	C-C-H	110,999	C-C-H	110,954	C-C-H	111,003
A(38,21,39)	H-C-H	107,589	H-C-H	107,360	H-C-H	107,114	H-C-H	107,134
A(38,21,40)	H-C-H	109,086	H-C-H	109,243	H-C-H	109,199	H-C-H	109,218
A(39,21,40)	H-C-H	108,709	H-C-H	108,785	H-C-H	108,694	H-C-H	108,721
A(3,22,9)	C-N=C	119,952	C-N=C	119,445	C-N-C	119,635	C-N-C	119,513
A(19,23,21)	C-C-C	114,976	C-C-C	114,762	C-C-C	114,817	C-C-C	114,905
A(19,23,24)	C-C=C	120,824	C-C=C	120,835	C-C=C	121,133	C-C=C	120,918
A(21,23,24)	C-C=C	123,860	C-C=C	124,123	C-C=C	123,698	C-C=C	123,799
A(23,24,25)	C=C-H	120,849	C=C-H	120,715	C=C-H	120,786	C=C-H	120,739
A(23,24,26)	C=C-H	122,440	C=C-H	122,180	C=C-H	122,346	C=C-H	122,286
A(25,24,26)	H-C-H	116,705	H-C-H	117,100	H-C-H	116,861	H-C-H	116,967
A(17,43,41)	C-N=O	117,581	C-N=O	117,557	C-N=O	117,597	C-N=O	117,518
A(17,43,42)	C-N=O	117,563	C-N=O	117,525	C-N=O	117,593	C-N=O	117,511
A(41,43,42)	O=N=O	124,856	O=N=O	124,918	O=N=O	124,810	O=N=O	124,971

A.3. 2-(2-Phényléthényle)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium M3, 2-(2-Phényléthényle)quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à 2 atomes de potassium M4, 2-[2-(4-nitrophényl) éthényl]quinoléine-8-yl 2-méthylpropil-2-énoate dopé à un potassium M5.

S.9: Longueur des liaisons de la structure optimisée du monomère avec potassium M3 (R = K) en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p).

HF		WB97XD		B3LYP		B3PW91	
liaison	Longueur (Å)						
C1=C2	1,358	C1=C2	1,369	C1=C2	1,377	C1=C2	1,375
C1-C6	1,412	C1-C6	1,410	C1-C6	1,410	C1-C6	1,408
C1-H28	1,074	C1-H28	1,083	C1-H28	1,083	C1-H28	1,084
C2-C3	1,421	C2-C3	1,424	C2-C3	1,427	C2-C3	1,424
C2-O18	1,362	C2-O18	1,366	C2-O18	1,374	C2-O18	1,367
C3-C4	1,401	C3-C4	1,414	C3-C4	1,427	C3-C4	1,423
C3-N22	1,349	C3-N22	1,351	C3-N22	1,352	C3-N22	1,348
C4-C5	1,414	C4-C5	1,413	C4-C5	1,414	C4-C5	1,411
C4-C7	1,421	C4-C7	1,419	C4-C7	1,421	C4-C7	1,418
C5=C6	1,359	C5=C6	1,369	C5=C6	1,376	C5=C6	1,375
C5-H29	1,076	C5-H29	1,085	C5-H29	1,085	C5-H29	1,085
C6-H27	1,075	C6-H27	1,084	C6-H27	1,084	C6-H27	1,085
C7=C8	1,349	C7=C8	1,361	C7=C8	1,365	C7=C8	1,364
C7-H30	1,076	C7-H30	1,085	C7-H30	1,086	C7-H30	1,086
C8-C9	1,432	C8-C9	1,428	C8-C9	1,431	C8-C9	1,428
C8-H31	1,072	C8-H31	1,082	C8-H31	1,082	C8-H31	1,083
C9-C10	1,471	C9-C10	1,463	C9-C10	1,458	C9-C10	1,454
C9=N22	1,299	C9=N22	1,318	C9=N22	1,330	C9=N22	1,327
C10=C11	1,331	C10=C11	1,341	C10=C11	1,350	C10=C11	1,349
C10-H33	1,074	C10-H33	1,085	C10-H33	1,085	C10-H33	1,086
C11-C12	1,469	C11-C12	1,462	C11-C12	1,457	C11-C12	1,453
C11-H32	1,078	C11-H32	1,089	C11-H32	1,088	C11-H32	1,089
C12-C13	1,392	C12-C13	1,399	C12-C13	1,406	C12-C13	1,404
C12-C14	1,395	C12-C14	1,399	C12-C14	1,407	C12-C14	1,404
C13-C15	1,387	C13-C15	1,391	C13-C15	1,393	C13-C15	1,391
C13-H34	1,080	C13-H34	1,089	C13-H34	1,089	C13-H34	1,089
C14=C16	1,382	C14-C16	1,389	C14-C16	1,391	C14-C16	1,389
C14-H37	1,077	C14-H37	1,086	C14-H37	1,086	C14-H37	1,087
C15-C17	1,405	C15-C17	1,409	C15-C17	1,412	C15-C17	1,411
C15-H35	1,083	C15-H35	1,091	C15-H35	1,091	C15-H35	1,093
C16-C17	1,412	C16-C17	1,414	C16-C17	1,417	C16-C17	1,415
C16-H37	1,083	C16-H36	1,094	C16-H36	1,092	C16-H36	1,094
C17-K41	2,716	C17-K41	2,648	C17-K41	2,663	C17-K41	2,648
O18-C19	1,355	O18-C19	1,379	O18-C19	1,391	O18-C19	1,385
C19=O20	1,175	C19=O20	1,193	C19=O20	1,197	C19=O20	1,196
C19-C23	1,500	C19-C23	1,498	C19-C23	1,498	C19-C23	1,494
C21-C23	1,504	C21-C23	1,499	C21-C23	1,503	C21-C23	1,497
C21-H38	1,084	C21-H38	1,092	C21-H38	1,092	C21-H38	1,093
C21-H39	1,084	C21-H39	1,093	C21-H39	1,093	C21-H39	1,093
C21-H40	1,084	C21-H40	1,091	C21-H40	1,091	C21-H40	1,092
C23=C24	1,320	C23=C24	1,330	C23=C24	1,335	C23=C24	1,334
C24-H25	1,076	C24-H25	1,085	C24-H25	1,085	C24-H25	1,086
C24-H26	1,073	C24-H26	1,083	C24-H26	1,082	C24-H26	1,083

S.10: Longueur des liaisons de la structure optimisée du monomère avec potassium **M4 (R = K, H27=K41)** en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p).

HF		WB97XD		B3LYP		B3PW91	
liaison	Longueur (Å)						
C1=C2	1,358	C1=C2	1,370	C1=C2	1,378	C1=C2	1,376
C1-C6	1,435	C1-C6	1,431	C1-C6	1,430	C1-C6	1,428
C1-H27	1,081	C1-H27	1,091	C1-H27	1,090	C1-H27	1,092
C2-C3	1,417	C2-C3	1,418	C2-C3	1,422	C2-C3	1,419
C2-O18	1,376	C2-O18	1,381	C2-O18	1,389	C2-O18	1,382
C3-C4	1,401	C3-C4	1,415	C3-C4	1,428	C3-C4	1,424
C3-N22	1,351	C3-N22	1,353	C3-N22	1,354	C3-N22	1,351
C4-C5	1,419	C4-C5	1,418	C4-C5	1,419	C4-C5	1,416
C4-C7	1,420	C4-C7	1,418	C4-C7	1,420	C4-C7	1,417
C5=C6	1,379	C5-C6	1,387	C5-C6	1,392	C5-C6	1,391
C5-H28	1,085	C5-H28	1,094	C5-H28	1,093	C5-H28	1,094
C6-K41	2,708	C6-K41	2,649	C6-K41	2,658	C6-K41	2,644
C7=C8	1,352	C7=C8	1,363	C7=C8	1,367	C7=C8	1,366
C7-H29	1,077	C7-H29	1,087	C7-H29	1,087	C7-H29	1,087
C8-C9	1,428	C8-C9	1,425	C8-C9	1,429	C8-C9	1,426
C8-H30	1,073	C8-H30	1,083	C8-H30	1,083	C8-H30	1,084
C9-C10	1,475	C9-C10	1,467	C9-C10	1,462	C9-C10	1,459
C9=N22	1,298	C9=N22	1,318	C9=N22	1,329	C9=N22	1,327
C10=C11	1,329	C10=C11	1,339	C10=C11	1,348	C10=C11	1,347
C10-H32	1,075	C10-H32	1,086	C10-H32	1,085	C10-H32	1,086
C11-C12	1,473	C11-C12	1,465	C11-C12	1,461	C11-C12	1,457
C11-H31	1,078	C11-H31	1,089	C11-H31	1,088	C11-H31	1,089
C12-C13	1,392	C12-C13	1,399	C12-C13	1,405	C12-C13	1,403
C12-C14	1,395	C12-C14	1,399	C12-C14	1,406	C12-C14	1,404
C13-C15	1,387	C13-C15	1,391	C13-C15	1,394	C13-C15	1,392
C13-H33	1,080	C13-H33	1,089	C13-H33	1,089	C13-H33	1,090
C14=C16	1,383	C14-C16	1,390	C14-C16	1,392	C14-C16	1,390
C14-H36	1,077	C14-H36	1,086	C14-H36	1,086	C14-H36	1,087
C15-C17	1,405	C15-C17	1,408	C15-C17	1,411	C15-C17	1,410
C15-H34	1,083	C15-H34	1,091	C15-H34	1,092	C15-H34	1,093
C16-C17	1,411	C16-C17	1,413	C16-C17	1,416	C16-C17	1,415
C16-H35	1,084	C16-H35	1,096	C16-H35	1,092	C16-H35	1,094
C17-K40	2,704	C17-K40	2,635	C17-K40	2,657	C17-K40	2,640
O18-C19	1,342	O18-C19	1,364	O18-C19	1,376	O18-C19	1,370
C19=O20	1,179	C19=O20	1,197	C19=O20	1,202	C19=O20	1,200
C19-C23	1,503	C19-C23	1,500	C19-C23	1,501	C19-C23	1,497
C21-C23	1,504	C21-C23	1,499	C21-C23	1,503	C21-C23	1,497
C21-H37	1,084	C21-H37	1,092	C21-H37	1,093	C21-H37	1,093
C21-H38	1,084	C21-H38	1,093	C21-H38	1,093	C21-H38	1,093
C21-H39	1,084	C21-H39	1,091	C21-H39	1,092	C21-H39	1,092
C23=C24	1,319	C23=C24	1,330	C23=C24	1,334	C23=C24	1,334
C24-H25	1,077	C24-H25	1,085	C24-H25	1,085	C24-H25	1,086
C24-H26	1,073	C24-H26	1,083	C24-H26	1,082	C24-H26	1,083

S.11: Longueur des liaisons de la structure optimisée du monomère avec potassium **M5 (R = NO₂, H27=K43)** en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p).

HF		WB97XD		B3LYP		B3PW91	
liaison	Longueur (Å)						
C1=C2	1,357	C1=C2	1,369	C1=C2	1,377	C1=C2	1,377
C1-C6	1,437	C1-C6	1,432	C1-C6	1,431	C1-C6	1,431
C1-H27	1,080	C1-H27	1,091	C1-H27	1,090	C1-H27	1,090
C2-C3	1,418	C2-C3	1,419	C2-C3	1,423	C2-C3	1,423
C2-O18	1,373	C2-O18	1,378	C2-O18	1,386	C2-O18	1,386
C3-C4	1,404	C3-C4	1,418	C3-C4	1,431	C3-C4	1,431
C3-N22	1,348	C3-N22	1,351	C3-N22	1,351	C3-N22	1,351
C4-C5	1,418	C4-C5	1,417	C4-C5	1,417	C4-C5	1,417
C4-C7	1,418	C4-C7	1,416	C4-C7	1,419	C4-C7	1,419
C5=C6	1,379	C5-C6	1,388	C5-C6	1,393	C5-C6	1,393
C5-H28	1,083	C5-H28	1,093	C5-H28	1,092	C5-H28	1,092
C6-K40	2,725	C6-K40	2,664	C6-K40	2,673	C6-K40	2,673
C7=C8	1,355	C7=C8	1,365	C7=C8	1,369	C7=C8	1,369
C7-H29	1,077	C7-H29	1,086	C7-H29	1,086	C7-H29	1,086
C8-C9	1,423	C8-C9	1,421	C8-C9	1,426	C6-C9	1,426
C8-H30	1,073	C8-H30	1,083	C8-H30	1,083	C8-H30	1,083
C9-C10	1,477	C9-C10	1,468	C9-C10	1,462	C9-C10	1,462
C9=N22	1,297	C9=N22	1,317	C9-N22	1,329	C9-N22	1,329
C10=C11	1,327	C10=C11	1,337	C10=C11	1,347	C10=C11	1,347
C10-H32	1,075	C10-H32	1,086	C10-H32	1,085	C10-H32	1,085
C11-C12	1,476	C11-C12	1,467	C11-C12	1,461	C11-C12	1,461
C11-H31	1,076	C11-H31	1,087	C11-H31	1,086	C11-H31	1,086
C12-C13	1,394	C12-C13	1,400	C12-C13	1,408	C12-C13	1,408
C12-C14	1,397	C12-C14	1,402	C12-C14	1,410	C12-C14	1,410
C13=C15	1,381	C13=C15	1,384	C13-C15	1,386	C13=C15	1,386
C13-H33	1,075	C13-H33	1,084	C13-H33	1,084	C13-H33	1,084
C14=C16	1,377	C14=C16	1,382	C14=C16	1,384	C14=C16	1,384
C14-H36	1,073	C14-H36	1,083	C14-H36	1,083	C14-H36	1,083
C15=C17	1,379	C15=C17	1,385	C15-C17	1,391	C15-C17	1,391
C15-H34	1,071	C15-H34	1,081	C15-H34	1,081	C15-H34	1,081
C16=C17	1,384	C16-C17	1,388	C16-C17	1,394	C16-C17	1,394
C16-H35	1,071	C16-H35	1,081	C16-H35	1,081	C16-H35	1,081
C17-N43	1,461	C17-N43	1,471	C17-N43	1,471	C17-N43	1,471
O18-C19	1,345	O18-C19	1,367	O18-C19	1,380	O18-C19	1,380
C19=O20	1,178	C19=O20	1,196	C19=O20	1,200	C19=O20	1,200
C19-C23	1,502	C19-C23	1,500	C19-C23	1,500	C19-C23	1,500
C21-C23	1,505	C21-C23	1,499	C21-C23	1,504	C21-C23	1,504
C21-H37	1,084	C21-H37	1,092	C21-H37	1,092	C21-H37	1,092
C21-H38	1,085	C21-H38	1,093	C21-H38	1,093	C21-H38	1,093
C21-H39	1,084	C21-H39	1,091	C21-H39	1,091	C21-H39	1,091
C23=C24	1,320	C23=C24	1,330	C23=C24	1,334	C23=C24	1,334
C24-H25	1,076	C24-H25	1,085	C24-H25	1,085	C24-H26	1,085
C24-H26	1,073	C24-H26	1,083	C24-H26	1,082	C24-H26	1,082
O41=N43	1,188	O41=N43	1,215	O41=N43	1,226	O41=N43	1,226
O42=N43	1,187	O42=N43	1,215	O42=N43	1,226	O42=N43	1,226

S.12: Angle de liaison de la structure optimisée du monomère dopé **M3 (R = K)** en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p)

Name	HF		WB97XD		B3LYP		B3PW91	
	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)
A(2,1,6)	C=C-C	1,357	C=C-C	1,369	C=C-C	120,530	C=C-C	120,490
A(2,1,28)	C=C-H	1,437	C=C-H	1,432	C=C-H	118,570	C=C-H	118,580
A(6,1,28)	C-C-H	1,080	C-C-H	1,091	C-C-H	120,890	C-C-H	120,930
A(1,2,3)	C=C-C	1,418	C=C-C	1,419	C=C-C	120,610	C=C-C	120,590
A(1,2,18)	C=C-O	1,373	C=C-O	1,378	C=C-O	117,990	C=C-O	118,230
A(3,2,18)	C-C-O	1,404	C-C-O	1,418	C-C-O	121,150	C-C-O	120,930
A(2,3,4)	C-C-C	1,348	C-C-C	1,351	C-C-C	118,020	C-C-C	118,070
A(2,3,22)	C-C-N	1,418	C-C-N	1,417	C-C-N	118,760	C-C-N	118,530
A(4,3,22)	C-C-N	1,418	C-C-N	1,416	C-C-N	123,220	C-C-N	123,390
A(3,4,5)	C-C-C	1,379	C-C-C	1,388	C-C-C	120,280	C-C-C	120,310
A(3,4,7)	C-C-C	1,083	C-C-C	1,093	C-C-C	116,000	C-C-C	115,950
A(5,4,7)	C-C-C	2,725	C-C-C	2,664	C-C-C	123,710	C-C-C	123,730
A(4,5,6)	C-C=C	1,355	C-C=C	1,365	C-C=C	119,940	C-C=C	119,880
A(4,5,29)	C-C-H	1,077	C-C-H	1,086	C-C-H	119,240	C-C-H	119,280
A(6,5,29)	C=C-H	1,423	C=C-H	1,421	C=C-H	120,820	C=C-H	120,840
A(1,6,5)	C-C=C	1,073	C-C=C	1,083	C-C=C	120,610	C-C=C	120,650
A(1,6,27)	C-C-H	1,477	C-C-H	1,468	C-C-H	119,100	C-C-H	119,090
A(5,6,27)	C-C=H	1,297	C-C=H	1,317	C-C=H	120,290	C-C=H	120,260
A(4,7,8)	C-C=C	1,327	C-C=C	1,337	C-C=C	120,250	C-C=C	120,200
A(4,7,30)	C-C-H	1,075	C-C-H	1,086	C-C-H	119,130	C-C-H	119,170
A(8,7,30)	C=C-H	1,476	C=C-H	1,467	C=C-H	120,610	C=C-H	120,620
A(7,8,9)	C=C-C	1,076	C=C-C	1,087	C=C-C	119,890	C=C-C	119,870
A(7,8,31)	C=C-H	1,394	C=C-H	1,400	C=C-H	120,180	C=C-H	120,190
A(9,8,31)	C-C-H	1,397	C-C-H	1,402	C-C-H	119,930	C-C-H	119,940
A(8,9,10)	C-C-C	1,381	C-C-C	1,384	C-C-C	123,150	C-C-C	123,110
A(8,9,22)	C-C=N	1,075	C-C=N	1,084	C-C-N	120,870	C-C-N	120,920
A(10,9,22)	C-C=N	1,377	C-C=N	1,382	C-C-N	115,980	C-C-N	115,960
A(9,10,11)	C-C=C	1,073	C-C=C	1,083	C-C-C	126,540	C-C-C	126,430
A(9,10,33)	C-C-H	1,379	C-C-H	1,385	C-C-H	113,110	C-C-H	113,190
A(11,10,33)	C=C-H	1,071	C=C-H	1,081	C=C-H	120,360	C=C-H	120,380
A(10,11,12)	C=C-C	1,384	C=C-C	1,388	C=C-C	127,560	C=C-C	127,470
A(10,11,32)	C=C-H	1,071	C=C-H	1,081	C=C-H	118,520	C=C-H	118,550
A(12,11,32)	C-C-H	1,461	C-C-H	1,471	C-C-H	113,920	C-C-H	113,990
A(11,12,13)	C-C-C	1,345	C-C-C	1,367	C-C-C	119,150	C-C-C	119,140
A(11,12,14)	C-C-C	1,178	C-C-C	1,196	C-C-C	123,780	C-C-C	123,760
A(13,12,14)	C-C-C	1,502	C-C-C	1,500	C-C-C	117,070	C-C-C	117,110
A(12,13,15)	C-C-C	1,505	C-C-C	1,499	C-C-C	121,130	C-C-C	121,090
A(12,13,34)	C-C-H	1,084	C-C-H	1,092	C-C-H	118,790	C-C-H	118,730
A(15,13,34)	C-C-H	1,085	C-C-H	1,093	C-C-H	120,080	C-C-H	120,180
A(12,14,16)	C-C=C	1,084	C-C-C	1,091	C-C-C	120,520	C-C-C	120,420
A(12,14,37)	C-C-H	1,320	C-C-H	1,330	C-C-H	119,860	C-C-H	119,850
A(16,14,37)	C=C-H	1,076	C-C-H	1,085	C-C-H	119,620	C-C-H	119,730
A(13,15,17)	C-C-C	1,073	C-C-C	1,083	C-C-C	123,490	C-C-C	123,660
A(13,15,35)	C-C-H	1,188	C-C-H	1,215	C-C-H	116,630	C-C-H	116,530
A(17,15,35)	C-C-H	1,187	C-C-H	1,215	C-C-H	119,880	C-C-H	119,800
A(14,16,17)	C=C-C	124,360	C-C-C	124,490	C-C-C	124,090	C-C-C	124,320
A(14,16,36)	C=C-H	116,080	C-C-H	115,730	C=C-H	116,210	C=C-H	116,010
A(17,16,36)	C-C-H	119,560	C-C-H	119,780	C-C-H	119,700	C-C-H	119,680
A(15,17,16)	C-C-C	113,070	C-C-C	113,190	C-C-C	113,690	C-C-C	113,400
A(15,17,41)	C-C-K	127,150	C-C-K	133,320	C-C-K	125,990	C-C-K	127,360
A(16,17,41)	C-C-K	119,780	C-C-K	113,490	C-C-K	120,270	C-C-K	119,200
A(2,18,19)	C-O-C	125,230	C-O-C	122,780	C-O-C	123,850	C-O-C	123,180
A(18,19,20)	O-C=O	118,890	O-C=O	118,490	O-C=O	118,290	O-C=O	118,370

A(18,19,23)	O-C-C	118,630	O-C-C	117,940	O-C-C	118,030	O-C-C	117,890
A(20,19,23)	O=C-C	122,100	O=C-C	123,100	O=C-C	123,100	O=C-C	123,130
A(23,21,38)	C-C-H	110,140	C-C-H	110,090	C-C-H	110,200	C-C-H	110,130
A(23,21,39)	C-C-H	110,570	C-C-H	110,160	C-C-H	110,410	C-C-H	110,340
A(23,21,40)	C-C-H	110,480	C-C-H	110,970	C-C-H	110,930	C-C-H	110,980
A(38,21,39)	H-C-H	107,660	H-C-H	107,400	H-C-H	107,170	H-C-H	107,190
A(38,21,40)	H-C-H	109,110	H-C-H	109,290	H-C-H	109,250	H-C-H	109,280
A(39,21,40)	H-C-H	108,800	H-C-H	108,850	H-C-H	108,790	H-C-H	108,830
A(3,22,9)	C-N=C	120,070	C-N=C	119,590	C-N=C	119,760	C-N=C	119,650
A(19,23,21)	C-C-C	114,990	C-C-C	114,820	C-C-C	114,880	C-C-C	114,960
A(19,23,24)	C-C=C	120,720	C-C=C	120,730	C-C=C	121,010	C-C=C	120,790
A(21,23,24)	C-C=C	123,940	C-C=C	124,180	C-C=C	123,760	C-C=C	123,870
A(23,24,25)	C=C-H	120,830	C=C-H	120,680	C=C-H	120,780	C=C-H	120,730
A(23,24,26)	C=C-H	122,420	C=C-H	122,170	C=C-H	122,320	C=C-H	122,250
A(25,24,26)	H-C-H	116,740	H-C-H	117,140	H-C-H	116,900	H-C-H	117,020

S.13: Angle de liaison de la structure optimisée du monomère dopé **M4** (**R = K** and **H27=K41**) en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G(d,p)

Name	HF		WB97XD		B3LYP		B3PW91	
	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)
A(2,1,6)	C=C-C	124,250	C=C-C	124,150	C=C-C	124,000	C=C-C	124,170
A(2,1,27)	C=C-H	115,600	C=C-H	115,140	C=C-H	115,200	C=C-H	115,020
A(6,1,27)	C-C-H	120,150	C-C-H	120,710	C-C-H	120,800	C-C-H	120,800
A(1,2,3)	C=C-C	120,860	C=C-C	120,760	C=C-C	120,840	C=C-C	120,770
A(1,2,18)	C=C-O	118,510	C=C-O	118,900	C=C-O	118,280	C=C-O	118,530
A(3,2,18)	C-C-O	120,410	C-C-O	120,160	C-C-O	120,610	C-C-O	120,420
A(2,3,4)	C-C-C	116,990	C-C-C	117,140	C-C-C	116,870	C-C-C	116,870
A(2,3,22)	C-C-N	119,580	C-C-N	119,230	C-C-N	119,680	C-C-N	119,500
A(4,3,22)	C-C-N	123,430	C-C-N	123,630	C-C-N	123,450	C-C-N	123,630
A(3,4,5)	C-C-C	120,260	C-C-C	119,950	C-C-C	120,090	C-C-C	120,100
A(3,4,7)	C-C-C	115,660	C-C-C	115,700	C-C-C	115,660	C-C-C	115,600
A(5,4,7)	C-C-C	124,070	C-C-C	124,350	C-C-C	124,240	C-C-C	124,290
A(4,5,6)	C-C=C	123,810	C-C=C	123,880	C-C-C	123,620	C-C=C	123,780
A(4,5,28)	C-C-H	115,460	C-C-H	115,430	C-C-H	115,620	C-C-H	115,490
A(6,5,28)	C=C-H	120,740	C=C-H	120,690	C-C-H	120,760	C=C-H	120,730
A(1,6,5)	C-C=C	113,820	C-C=C	114,110	C-C-C	114,560	C-C=C	114,280
A(1,6,41)	C-C-K	127,780	C-C-K	122,220	C-C-K	121,100	C-C-H	121,390
A(5,6,41)	C-C-K	118,170	C-C-K	123,340	C-C-K	124,130	C-C=H	124,110
A(4,7,8)	C-C=C	120,460	C-C=C	120,440	C-C=C	120,550	C-C=C	120,510
A(4,7,29)	C-C-H	119,170	C-C-H	119,000	C-C-H	118,970	C-C-H	118,980
A(8,7,29)	C=C-H	120,370	C=C-H	120,570	C=C-H	120,480	C=C-H	120,500
A(7,8,9)	C=C-C	119,280	C=C-C	119,480	C=C-C	119,700	C=C-C	119,670
A(7,8,30)	C=C-H	120,510	C=C-H	120,600	C=C-H	120,350	C=C-H	120,370
A(9,8,30)	C-C-H	120,210	C-C-H	119,910	C-C-H	119,950	C-C-H	119,960
A(8,9,10)	C-C-C	122,820	C-C-C	123,060	C-C-C	123,120	C-C-C	123,060
A(8,9,22)	C-C=N	121,260	C-C=N	121,400	C-C-N	121,070	C-C-N	121,140
A(10,9,22)	C-C=N	115,920	C-C=N	115,540	C-C-N	115,810	C-C-N	115,790
A(9,10,11)	C-C=C	126,290	C-C=C	126,320	C-C-C	126,840	C-C-C	126,740
A(9,10,32)	C-C-H	112,900	C-C-H	112,950	C-C-H	112,890	C-C-H	112,960
A(11,10,32)	C=C-H	120,800	C=C-H	120,700	C=C-H	120,270	C=C-H	120,300
A(10,11,12)	C=C-C	127,530	C=C-C	127,070	C=C-C	127,490	C=C-C	127,410
A(10,11,31)	C=C-H	118,680	C=C-H	118,700	C=C-H	118,520	C=C-H	118,530
A(12,11,31)	C-C-H	113,780	C-C-H	114,230	C-C-H	113,980	C-C-H	114,050
A(11,12,13)	C-C-C	119,160	C-C-C	119,360	C-C-C	119,260	C-C-C	119,250
A(11,12,14)	C-C-C	123,870	C-C-C	123,480	C-C-C	123,810	C-C-C	123,800
A(13,12,14)	C-C-C	116,980	C-C-C	117,160	C-C-C	116,930	C-C-C	116,950

A(12,13,15)	C-C-C	121,300	C-C-C	121,190	C-C-C	121,230	C-C-C	121,180
A(12,13,33)	C-C-H	119,070	C-C-H	118,780	C-C-H	118,760	C-C-H	118,690
A(15,13,33)	C-C-H	119,630	C-C-H	120,030	C-C-H	120,010	C-C-H	120,120
A(12,14,16)	C-C=C	120,570	C-C-C	120,280	C-C-C	120,640	C-C-C	120,550
A(12,14,36)	C-C-H	120,050	C-C-H	119,940	C-C-H	119,780	C-C-H	119,750
A(16,14,36)	C=C-H	119,380	C-C-H	119,780	C-C-H	119,590	C-C-H	119,700
A(13,15,17)	C-C-C	123,750	C-C-C	123,690	C-C-C	123,470	C-C-C	123,660
A(13,15,34)	C-C-H	116,530	C-C-H	116,750	C-C-H	116,610	C-C-H	116,500
A(17,15,34)	C-C-H	119,720	C-C-H	119,560	C-C-H	119,920	C-C-H	119,840
A(14,16,17)	C=C-C	124,450	C-C-C	124,560	C-C-C	124,040	C-C-C	124,290
A(14,16,35)	C=C-H	115,950	C-C-H	115,580	C-C-H	116,230	C=C-H	116,020
A(17,16,35)	C-C-H	119,600	C-C-H	119,860	C-C-H	119,730	C-C-H	119,690
A(15,17,16)	C-C-C	112,950	C-C-C	113,130	C-C-C	113,700	C-C-C	113,370
A(15,17,40)	C-C-K	129,750	C-C-K	137,400	C-C-K	125,350	C-C-K	126,690
A(16,17,40)	C-C-K	117,300	C-C-K	109,470	C-C-K	120,900	C-C-K	119,910
A(2,18,19)	C-O-C	125,280	C-O-C	122,900	C-O-C	123,990	C-O-C	123,400
A(18,19,20)	O-C=O	119,230	O-C=O	118,770	O-C=O	118,560	O-C=O	118,630
A(18,19,23)	O-C-C	119,350	O-C-C	118,800	O-C-C	118,920	O-C-C	118,790
A(20,19,23)	O=C-C	121,070	O=C-C	122,000	O=C-C	122,020	O=C-C	122,050
A(23,21,37)	C-C-H	110,180	C-C-H	110,060	C-C-H	110,180	C-C-H	110,120
A(23,21,38)	C-C-H	110,430	C-C-H	109,900	C-C-H	110,250	C-C-H	110,160
A(23,21,39)	C-C-H	110,520	C-C-H	111,020	C-C-H	110,980	C-C-H	111,040
A(37,21,38)	H-C-H	107,690	H-C-H	107,510	H-C-H	107,220	H-C-H	107,230
A(37,21,39)	H-C-H	109,180	H-C-H	109,410	H-C-H	109,330	H-C-H	109,380
A(38,21,39)	H-C-H	108,780	H-C-H	108,860	H-C-H	108,780	H-C-H	108,810
A(3,22,9)	C-N=C	119,910	C-N=C	119,350	C-N-C	119,560	C-N-C	119,440
A(19,23,21)	C-C-C	114,970	C-C-C	114,770	C-C-C	114,860	C-C-C	114,930
A(19,23,24)	C-C=C	120,880	C-C=C	120,880	C-C=C	121,110	C-C=C	120,910
A(21,23,24)	C-C=C	123,810	C-C=C	124,070	C-C=C	123,650	C-C=C	123,770
A(23,24,25)	C=C-H	120,770	C=C-H	120,650	C=C-H	120,740	C=C-H	120,690
A(23,24,26)	C=C-H	122,310	C=C-H	122,040	C=C-H	122,210	C=C-H	122,110
A(25,24,26)	H-C-H	116,920	H-C-H	117,300	H-C-H	117,050	H-C-H	117,200

S.14: Angle de liaison de la structure optimisée du monomère dopé **M5(R = NO₂, H27=K43)** en utilisant HF, DFT/WB97XD, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91 avec l'ensemble de base 6-311G (d,p)

Name	HF		WB97XD		B3LYP		B3PW91	
	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)	Angle	Valeur (°)
A(2,1,6)	C=C-C	124,310	C=C-C	124,240	C=C-C	124,150	C=C-C	124,290
A(2,1,27)	C=C-H	115,580	C=C-H	115,120	C=C-H	115,160	C=C-H	115,000
A(6,1,27)	C-C-H	120,110	C-C-H	120,630	C-C-H	120,690	C-C-H	120,710
A(1,2,3)	C=C-C	120,570	C=C-C	120,490	C=C-C	120,520	C=C-C	120,440
A(1,2,18)	C=C-O	118,840	C=C-O	119,200	C=C-O	118,570	C=C-O	118,810
A(3,2,18)	C-C-O	120,370	C-C-O	120,130	C-C-O	120,630	C-C-O	120,450
A(2,3,4)	C-C-C	117,290	C-C-C	117,390	C-C-C	117,160	C-C-C	117,180
A(2,3,22)	C-C-N	119,550	C-C-N	119,200	C-C-N	119,610	C-C-N	119,420
A(4,3,22)	C-C-N	123,160	C-C-N	123,410	C-C-N	123,230	C-C-N	123,400
A(3,4,5)	C-C-C	120,130	C-C-C	119,820	C-C-C	119,920	C-C-C	119,930
A(3,4,7)	C-C-C	115,830	C-C-C	115,850	C-C-C	115,830	C-C-C	115,780
A(5,4,7)	C-C-C	124,030	C-C-C	124,320	C-C-C	124,250	C-C-C	124,290
A(4,5,6)	C-C=C	123,680	C-C-C	123,810	C-C-C	123,620	C-C=C	123,740
A(4,5,28)	C-C-H	115,590	C-C-H	115,500	C-C-H	115,670	C-C-H	115,570
A(6,5,28)	C=C-H	120,730	C=C-H	120,690	C-C-H	120,710	C=C-H	120,690
A(1,6,5)	C-C=C	114,000	C-C=C	114,230	C-C-C	114,620	C-C=C	114,400
A(1,6,40)	C-C-K	125,210	C-C-K	120,760	C-C-K	120,730	C-C-H	120,830
A(5,6,40)	C-C-K	120,580	C-C-K	124,710	C-C-K	124,440	C=C-H	124,550
A(4,7,8)	C-C=C	120,450	C-C=C	120,440	C-C=C	120,540	C-C=C	120,510
A(4,7,30)	C-C-H	119,170	C-C-H	119,030	C-C-H	118,980	C-C-H	119,000

A(8,7,30)	C=C-H	120,380	C=C-H	120,530	C=C-H	120,470	C=C-H	120,490
A(7,8,9)	C=C-C	118,910	C=C-C	119,130	C=C-C	119,350	C=C-C	119,300
A(7,8,31)	C=C-H	120,540	C=C-H	120,570	C=C-H	120,390	C=C-H	120,410
A(9,8,31)	C-C-H	120,540	C-C-H	120,290	C-C-H	120,260	C-C-H	120,290
A(8,9,10)	C-C-C	123,270	C-C-C	123,340	C-C-C	123,490	C-C-C	123,450
A(8,9,22)	C-C=N	121,820	C-C=N	121,930	C-C-N	121,590	C-C-N	121,680
A(10,9,22)	C-C=N	114,910	C-C=N	114,730	C-C-N	114,910	C-C-N	114,870
A(9,10,11)	C-C=C	126,810	C-C=C	126,500	C-C-C	127,190	C-C-C	127,090
A(9,10,33)	C-C-H	112,390	C-C-H	112,500	C-C-H	112,380	C-C-H	112,420
A(11,10,33)	C=C-H	120,800	C=C-H	120,990	C=C-H	120,430	C=C-H	120,490
A(10,11,12)	C=C-C	125,890	C=C-C	126,130	C=C-C	126,390	C=C-C	126,290
A(10,11,32)	C=C-H	119,690	C=C-H	119,230	C=C-H	119,110	C=C-H	119,120
A(12,11,32)	C-C-H	114,400	C-C-H	114,630	C-C-H	114,500	C-C-H	114,590
A(11,12,13)	C-C-C	118,520	C-C-C	118,600	C-C-C	118,760	C-C-C	118,720
A(11,12,14)	C-C-C	123,170	C-C-C	123,190	C-C-C	123,410	C-C-C	123,380
A(13,12,14)	C-C-C	118,300	C-C-C	118,210	C-C-C	117,830	C-C-C	117,890
A(12,13,15)	C-C=C	121,410	C-C-C	121,490	C-C-C	121,630	C-C-C	121,610
A(12,13,34)	C-C-H	119,530	C-C-H	119,290	C-C-H	119,120	C-C-H	119,100
A(15,13,34)	C=C-H	119,050	C-C-H	119,220	C-C-H	119,250	C-C-H	119,290
A(12,14,16)	C-C=C	120,950	C-C=C	121,010	C-C=C	121,180	C-C-C	121,140
A(12,14,37)	C-C-H	120,370	C-C-H	120,290	C-C-H	120,090	C-C-H	120,100
A(16,14,37)	C=C-H	118,670	C=C-H	118,690	C=C-H	118,730	C-C-H	118,750
A(13,15,17)	C=C=C	118,660	C=C=C	118,540	C-C-C	118,740	C-C-C	118,700
A(13,15,35)	C=C-H	121,280	C=C-H	121,740	C-C-H	121,820	C-C-H	121,890
A(17,15,35)	C=C-H	120,060	C=C-H	119,720	C-C-H	119,450	C-C-H	119,400
A(14,16,17)	C=C=C	119,090	C=C-C	119,000	C=C-C	119,190	C-C-C	119,170
A(14,16,36)	C=C-H	121,020	C=C-H	121,510	C=C-H	121,540	C=C-H	121,600
A(17,16,36)	C=C-H	119,890	C-C-H	119,490	C-C-H	119,270	C-C-H	119,230
A(15,17,16)	C=C=C	121,590	C=C-C	121,740	C-C-C	121,440	C-C-C	121,490
A(15,17,43)	C=C-N	119,180	C=C-N	119,110	C-C-N	119,270	C-C-K	119,250
A(16,17,43)	C=C-N	119,240	C-C-N	119,140	C-C-N	119,290	C-C-K	119,270
A(2,18,19)	C-O-C	125,080	C-O-C	122,730	C-O-C	123,960	C-O-C	123,390
A(18,19,20)	O-C=O	119,310	O-C=O	118,860	O-C=O	118,600	O-C=O	118,670
A(18,19,23)	O-C-C	119,070	O-C-C	118,570	O-C-C	118,640	O-C-C	118,520
A(20,19,23)	O=C-C	121,290	O=C-C	122,170	O=C-C	122,290	O=C-C	122,310
A(23,21,38)	C-C-H	110,260	C-C-H	110,120	C-C-H	110,240	C-C-H	110,180
A(23,21,39)	C-C-H	110,500	C-C-H	110,020	C-C-H	110,360	C-C-H	110,300
A(23,21,40)	C-C-H	110,570	C-C-H	111,050	C-C-H	111,000	C-C-H	111,050
A(38,21,39)	H-C-H	107,600	H-C-H	107,460	H-C-H	107,150	H-C-H	107,170
A(38,21,40)	H-C-H	109,150	H-C-H	109,340	H-C-H	109,290	H-C-H	109,330
A(39,21,40)	H-C-H	108,690	H-C-H	108,770	H-C-H	108,700	H-C-H	108,730
A(3,22,9)	C-N=C	119,830	C-N=C	119,230	C-N-C	119,450	C-N-C	119,320
A(19,23,21)	C-C-C	114,970	C-C-C	114,750	C-C-C	114,830	C-C-C	114,900
A(19,23,24)	C-C=C	120,980	C-C=C	121,010	C-C=C	121,210	C-C=C	121,020
A(21,23,24)	C-C=C	123,710	C-C=C	123,940	C-C=C	123,580	C-C=C	123,690
A(23,24,25)	C=C-H	120,790	C=C-H	120,660	C=C-H	120,760	C=C-H	120,710
A(23,24,26)	C=C-H	122,310	C=C-H	122,070	C=C-H	122,220	C=C-H	122,130
A(25,24,26)	H-C-H	116,890	H-C-H	117,270	H-C-H	117,020	H-C-H	117,150
A(17,43,41)	C-N=O	117,660	C-N=O	117,650	C-N=O	117,720	C-N=O	117,650
A(17,43,42)	C-N=O	117,690	C-N=O	117,640	C-N=O	117,730	C-N=O	117,650
A(41,43,42)	O-N-O	124,650	O-N-O	124,710	O-N-O	124,550	O-N-O	124,710