

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} FILALI Hanane

M^{elle} SOFRANI Saida

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Génie des matériaux

Sujet :

*Étude des propriétés structurales et optiques non linéaires du
composé DMACB par deux méthodes :
La diffraction des rayons X et les calculs théoriques*

Soutenu le : 11 juin 2015

Devant le jury:

- | | | |
|---------------------------|--------------------------------|--------------------|
| • Mr. H.BEN HABBAL | Maitre de conférences A | President |
| • Mr. A.ADJADJ | Maitre-assistant B | Examineur |
| • Mm. M.DRISSI | Maitre de conférences B | Encadracite |



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'université de Tiaret sous la direction de Madame **M.Drissi**, maitre de conférence class B. Ses conseils et ses critiques nous 'ont été d'une valeur inestimable. Nous la remercions sincèrement de nous avoir initiées à l'étude des densités électroniques et de nous avoir fait bénéficier de son expérience et de ses compétences.

Nous nous adressons nos respectueuses gratitudees à Monsieur **H.Benhabel**, maitre de conférence class A, pour l'intérêt qu'il a porté à ce mémoire et pour l'honneur qu'il nous fait d'avoir accepté d'être président du jury.

Je remercie, Monsieur **A.Adjadj**, maitre assistat B, de nous faire l'honneur d'être membre du jury et d'avoir voulu examiner ce travail en tant que rapporteur.

Nous tenons également à remercier tous nos collègues de la spécialité du Master : Génies des matériaux, et surtout Monsieur le professeur **E.Belarbi**, le responsable de la spécialité, qui a participé d'une manière ou d'une autre à l'élaboration de ce travail.

Merci



LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Facteurs de diffusion dans les couches de cœur et de valence pour chaque atome : C, N et H.....	10
Figure II.1: Moment dipolaire électrique de deux charges unitaires distantes de Å	25
Figure II.2: Polarisation induite microscopique, A étant le barycentre du nuage électronique, B celui de la charge positive et r la distance entre A et B.....	27
Figure II.3: Principe de la génération de second harmonique.....	31
Figure II.4: Principe de la génération de troisième harmonique.....	32
Figure III.1: Structure chimique de DMACB.....	43
Figure III.2: Ellipsoïdale d'agitation thermique des différents atomes de la molécule DMACB.....	52
Figure III.3: Distance interatomique.....	53
Figure III.4: Angles de valence.....	54
Figure III.5: Angles de torsion.....	56
Figure III.6: Empilement de la molécule DMACB dans la maille cristalline.....	60
Figure III.7: Carte de densité dynamique avec un pas du contour $0.5 e \text{ Å}^3$	68
Figure III.8 : Densité déformation résiduelle. Pas de contours = $0.05 e \text{ Å}^{-3}$	69
Figure IV.1: Structure optimisé de la molécule DMACB par la base DFT(B3LYP/6-31G*)...	80
Figure IV.2: Orientation du moment dipolaire de DMACB.....	88
Figure IV.3: Potentiel électrostatique de déformation dans la molécule DMACB.....	94

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.II.1. Exemples des effets ONL quadratiques et de leurs applications.....	32
Tableau.II.2: Propriétés ONL de différentes familles de cristaux. Les exemples choisis sont les plus représentatifs de chaque famille de cristaux.....	34
Tableau III.1 : Caractéristiques cristallographiques et data expérimentales.....	44
Tableau III.2 : paramètres des positions atomiques de la molécule.....	49
Tableau III.3: Paramètres thermiques anisotropies.....	50
Tableau III.4 : Distances interatomiques en (Å).....	52
Tableau III.5 : Angle de valence (degré) du DMACB.....	54
Tableau III.6 : Angles de torsion (degré) du DMACB.....	56
Tableau III.7 Différentes liaisons hydrogène possibles.....	59
Tableau III.8 : Facteur de confiance de l'affinement Kappa.....	60
Tableau III.9 : Coefficients de population de valence et charges nettes atomiques (e-).....	61
Tableau III.10 : Facteurs de confiance de l'affinement multipolaire.....	62
Tableau III.11 : Paramètres Plm affinables (1 : paramètre affiné ; 0 : paramètre non affiné).....	63
Tableau III.12 : Valeurs des paramètres multipolaires affinés pour chaque atome.....	64
Tableau III.13 : Coefficients de population de valence et charges nettes atomiques (e-).....	65
Tableau IV.1 : Distances de la molécule DMACB.....	80
Tableau IV.2 : Angle de valence de la molécule DMACB.....	81
Tableau IV.3: Angle de torsion de la molécule DMACB.....	82
Tableau IV.4 : Charges nettes des atomes de la molécule DMACB.....	85
Tableau IV.5 : Composantes et module du moment dipolaire de la molécule DMACB.....	87
Tableau. IV.6 : Valeurs de μ , α , β du premier ordre de la molécule DMACB obtenus au Niveau et de DFT/B3LYP.....	91

LISTE DES MATIERS

LISTE DES MATIERS

INTRODUCTION GENERALE	03
-----------------------------	----

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ANALYSE DE LA DENSITE DE LA CHARGE

I.1-Introduction.....	08
I.2 : Accès à la densité électronique, à partir des expériences de diffraction.....	11
I.3 : Approximation des pseudo-atomes rigides et facteur de température.....	14
I.4 : Modelé de molécules rigides.....	16
I.5 : Modelés de pseudo atomes rigides et leur relation avec la détermination de la densité électronique.....	18
I.5.1 : Modèle des atomes sphériques.....	18
I-5.2-methode de la série différence de fourrier.....	19
I-5.3-Modele de déformation (Hansen et Coppens).....	20

CHAPITRE II : PROPRIETES OPTIQUE NON LINEAIRE(ONL)

II.1. Introduction	23
II.1.1. Origine microscopique des phénomènes d'optique non linéaire	24
II.1.2. Moment dipolaire	24
II.1.2.1. Définition des unités de dipôle électrique	25
II.1.2.2. Dipôle permanent	25
II.1.3.Polarisation de la matière	26
II.1.3.1.Mécanisme de polarisation	26
II.1.3.2.Polarisation électronique	27
II.1.3.3. Polarisation ionique	27
II.1.3.4. Polarisation d'orientation	27
II.1.4. Polarisabilités et hyperpolarisabilités	27
II.1.5. Exemples des phénomènes optiques non linéaires	30

II.1.5.1. Génération de second harmonique	30
II.1.5.2. Génération de troisième harmonique	32
II.1.6. Propriétés recherchées pour les matériaux ONL	33
II.1.6.1. Matériaux inorganiques	33
II.1.6.2. Matériaux organiques	34
II.1.6.3. Matériaux hybrides organique-inorganiques	35
II.1.6.4. Molécules pour l'ONL quadratique	35
II.2. Méthodes de calcul des propriétés optique nonlinéaire	36
II.2.1. Théorie des perturbations couplées de Hartree-Fock (CPHF)	36
II.2.2. Théorie de Hellmann-Feynman	38

**CHAPITRE III : ANALYSE EXPERIMENTALES DE LA DISTRIBUTION DE
CHARGE DE LA MOLECULE DMACB**

III.1. Introduction	42
III.2. Données experimentales	43
III.3. Logiciel Cristallographique MoPro	45
III.3.1. Généralité.....	45
III.3.2. Un programme plein d'ambition	45
a) Il faut remplacer Jmol	46
b) Principes de fonctionnement	46
III.4. Détermination structurale de DMACB	48
III.4.1. Affinement structurale	48
III.4.2. Analyse structurale de la molécule	51
a)- longueurs des liaisons chimiques.....	51
b)- Angle de Valence	53
c)- Angles de torsion	55
III.4.3. Liaisons hydrogènes.....	58
III.5. Affinement de la charge	60
III.5.1. Affinement de Kappa.....	60

III.5.2. Affinement multipolaire.....	62
III.6. Cartes de densité de déformation électronique	66
III.6.1. Cartes de densité de déformation dynamique.....	66
III.6.2. Cartes de densité de déformation résiduelle	68

**CHAPITRE IV : ANALYSE THEORIQUE DES PROPRIETES
STRUCTURALESELETRONIQUE ET OPTIQUE NON LINEAIRE**

IV.1.Introduction.....	70
IV.2. Hamiltonien d'un système constitue de N atomes	70
IV.2.1 Approximation adiabatique (Born Oppenheimer).....	71
IV.2.2. Méthode du champ auto-cohérent.....	74
IV.3- Méthodes de calculs	74
IV.3.1- Méthodes semi empirique.....	74
IV.3.2 - Méthodes ab-initio.....	77
IV.3.3-programmes utilises lors de nos calculs.....	78
IV.4. Analyse structurale.....	78
IV.5. Analyse des propriétés électrostatiques.....	84
IV.5.1. Moment d'ordre 0 : charges atomiques.....	84
IV.5.2- Moment d'ordre 1: dipolaire moléculaire.....	86
IV.5.3- Discussion des résultats.....	88
IV. 5.4-Expression analytiques des composantes des tenseurs μ , α , β	88
IV.6- Potentiel électrostatique.....	92
CONCLUSION	95
ANNEXES	98
BIBLIOGRAPHIE	109

LISTE DES ABREVIATIONS

AM1: Austin Model 1.

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité.

DMACB: dimethyl amino cyano biphenyl.

DRX : diffraction des rayons X.

LCAO : la théorie des combinaisons linéaires des orbitales atomiques.

ONL: optique non linéaire.

Introduction générale

L'optique non linéaire correspond aux phénomènes optiques impliquant des champs électriques intenses de l'ordre du champ inter atomique, alors que le traitement classique d'interaction lumière-matière suppose l'implication de champs électriques faibles donnant lieu à une relation linéaire entre le champ électrique de la lumière et les propriétés du système atomique du matériau. Un faisceau de lumière très intense peut générer une réponse non linéaire du milieu. Un des phénomènes optiques non linéaires concerne l'interaction entre une onde électromagnétique et un milieu non centrosymétrique (nous emploierons le terme de matériau non linéaire) pour donner naissance à une onde de fréquence différente.

Parmi les matériaux anisotropes qui donnent lieu à ces phénomènes optiques non linéaires, ceux du second ordre ont trouvé récemment un vaste domaine d'application comme convertisseurs de fréquence. Cela a permis, entre autre, le développement des sources lasers accordables sur des larges plages spectrales (Oscillateurs et Amplificateurs Paramétriques Optiques), qui se basent sur le phénomène de génération paramétrique optique, et des doubleurs de fréquence, qui se basent sur le phénomène de génération de seconde harmonique. Ce dernier phénomène est un cas particulier de la génération paramétrique optique.

La première observation d'un phénomène optique non linéaire (ONL) a été faite par Franken en 1961 juste après l'invention du laser. Il s'agissait du doublement de fréquence d'une onde après qu'elle ait traversé un cristal de quartz. Depuis lors, les propriétés ONL sont très étudiées pour leurs multiples applications en photonique (équivalent optique de l'électronique).

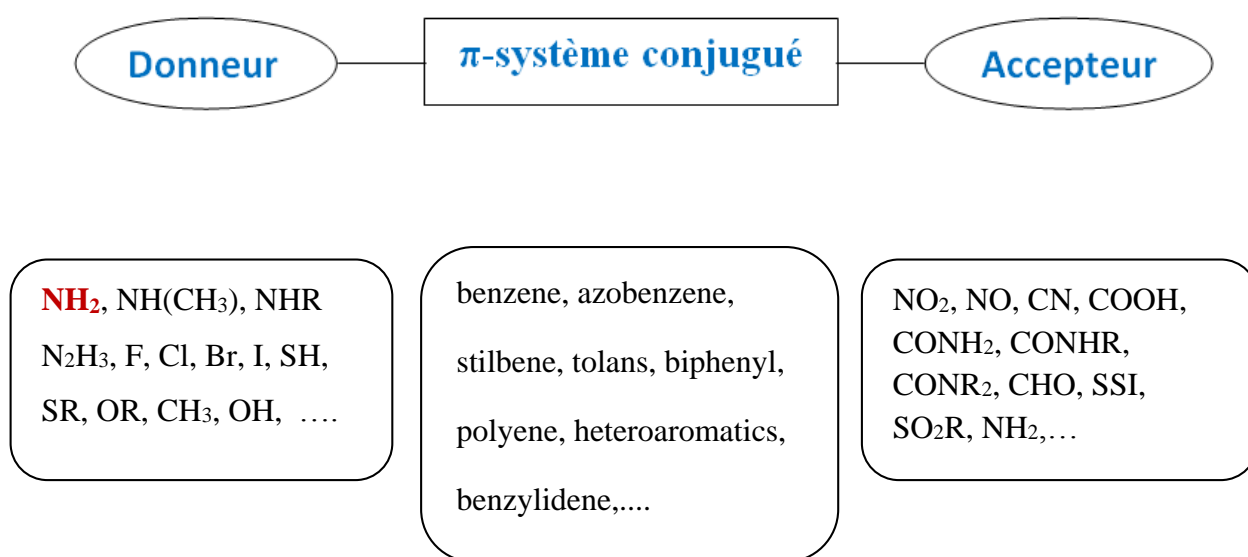
Bien que les composés ferroélectriques tels que LiNbO_3 constituent la quasi-totalité des matériaux disponibles commercialement, les systèmes moléculaires apparaissent très prometteurs du fait de leurs réponses ONL élevées et de leur capacité à faire coexister plusieurs propriétés sur une même entité ce qui pourrait conduire à une commutation de l'une des propriétés par l'intermédiaire de l'autre, et amener à de nouvelles applications.

Les molécules dipolaires « push-pull » représentent la première famille de molécules qui présentent de fortes propriétés ONL quadratiques. Ce sont en fait des molécules constituées d'un groupe électro-accepteur (A) et d'un groupe électro-

Introduction générale

donneur (D) reliés par un pont π -conjugué polarisable. Le schéma classique des molécules push-pull avec des exemples de groupes (D, A) et de ponts conjugués représenté au-dessous. Les propriétés ONL de ce type de molécule sont caractérisées par un fort transfert de charge intramoléculaire (TCI) de faible énergie.

Les recherches portées sur des matériaux organiques ont connu un développement spectaculaire. Parmi ces matériaux, les composés organiques conjugués, dont les molécules présentent une suite de liaisons alternativement simples et multiples. De tels composés se caractérisent par une grande flexibilité et peuvent par ailleurs donner lieu à des réponses extrêmement rapides (inférieures à la picoseconde) ainsi qu'à des non linéarités en optique beaucoup plus grandes que celles des cristaux inorganiques [1-3]. En effet, les électrons sont, dans ces molécules, particulièrement mobiles et le nuage électronique est très sensible à l'influence d'un champ électrique extérieur [4-5].



Dans les années 1990, J. Zyss a développé des molécules octupolaires pour l'ONL. Ces molécules se caractérisent par une structure non-centrosymétrique tout en présentant un moment dipolaire nul à l'état fondamental et à l'état excité. Leurs principaux avantages sont leur facilité à cristalliser dans des configurations non-centrosymétriques ainsi que leur absence d'interaction dipolaire évitant ainsi la formation d'agrégats. Leur structure peut être à une, deux ou trois dimensions. Du fait de l'absence de moment dipolaire, l'orientation des chromophores par application

d'un champ électrique statique n'est pas possible [6-7]. Cette orientation par voie optique consiste à illuminer à l'aide d'un laser à impulsion courte (une dizaine de picosecondes ou moins) un chromophore azoïque ou de type octupolaire par la superposition de deux ondes : l'une fondamentale et l'autre de second harmonique. Cette technique s'applique particulièrement aux matériaux ne présentant pas d'absorption aux fréquences excitatrices. L'orientation des chromophores se fait par excitation sélective de la polarisation.

Nous nous sommes intéressés à la détermination de la structure du composé organique : 4, 4 Diméthyl Amino Cyano Biphenyl connu sous l'acronyme DMACB par l'utilisation de deux méthodes : la diffraction des rayons X et les méthodes théoriques qui utilisent l'approximation d'Hartree - Fock et la densité de la fonctionnelle de la théorie

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres principaux. Outre une introduction générale, un rappel bibliographique des différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne y compris celle relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode Hartree-Fock HF, les méthodes post-Hartree-Fock, les méthodes semi-empiriques et une description des bases d'orbitales atomiques font l'objet du premier chapitre.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons des propriétés optiques non linéaires. Dans le troisième chapitre, nous avons entamé la résolution et l'affinement de la structure cristalline du composé étudié à partir des données expérimentales.

Dans le quatrième chapitre nous présenterons successivement :

- ❖ les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X relatifs à la résolution structurale de DMACB, et l'analyse expérimentale de la distribution de charge de la molécule DMACB.
- ❖ le calcul théorique sur la structure de la molécule, nous avons utilisé le programme Gaussian(09) pour les calculs pour effectuer une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés et aussi l'analyse théorique des propriétés électroniques et optiques non linéaire.

À la fin de ce travail, nous aurons une réponse de la question suivante :

Est-ce que la molécule DMACB a un caractère push-pull ?

CHAPITRE I

Généralités sur l'analyse de la densité de charge

CHAPITRE I Généralités sur l'analyse de la densité de charge

I.1-Introduction :

Depuis l'avènement des diffractomètres, la diffraction des rayons X est passée du stade de l'analyse structurale à celui de l'analyse de la densité de charge des molécules dans le cristal. La description précise de la densité électronique nécessite la connaissance avec la meilleure précision possible des paramètres de position et de vibration des atomes.

L'utilisation des données de rayons X aux grands angles pour obtenir les paramètres atomiques non biaisés repose sur l'hypothèse suivante : les électrons de valence ne contribuent plus à la valeur du facteur de structure atomique au-delà d'une certaine valeur de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ [8] Seule subsiste la contribution des électrons du cœur, ce qui permet, en les supposant non déformés, d'accéder à des valeurs acceptables des paramètres atomiques. La courbe représentative du facteur de diffusion de la couche de valence $f_v(S)$ pour les éléments tels que C, N, O (Figure.I-1) prend des valeurs négligeables au-delà de $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\max} = 0.55 \text{ \AA}^{-1}$ (Annex.III). Cette valeur partage l'espace réciproque en deux zones : une zone bas indices LO (Low Order) et une zone hauts indices HO (high order).

L'ensemble est habituellement appelé « full angle ». Pour les affinements HO, l'atome hydrogène pose un problème particulier à cause de l'absence d'électrons du cœur. D'autre part le nuage électronique de l'atome hydrogène engagé dans une molécule subit une contraction par rapport à l'atome isolé, correspondant à un facteur de diffusion plus étendu en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

Néanmoins, la localisation des atomes d'hydrogène est possible comme l'a démontré HOPE [9] mais à condition d'enregistrer les réflexions aux plus hautes valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Pour certaines molécules notamment celles qui contiennent beaucoup d'atomes légers comme l'hydrogène, il est nécessaire d'avoir recours à la diffraction neutronique afin de déterminer avec certitude les paramètres de position et de vibration de ces atomes.

CHAPITRE I Généralités sur l'analyse de la densité de charge

En radiocristallographie structurale, le modèle des atomes isolés sphériques peut apparaître suffisant. Cependant, une description plus précise est nécessaire pour interpréter la densité électronique des solides, puisque les atomes interagissent pour former les molécules ou les solides cristallins.

A cet effet, plusieurs formalismes concernant la description de la densité électronique ont été développés :

- Modèle multipolaire de Stewart [10]
- Modèle de Hirshfeld [11,12]
- Formalisme de Kappa [13]
- Modèle multipolaire de Hansen-Coppens [14]

Nous ne nous sommes intéressés qu'à ces deux derniers.

CHAPITRE I Généralités sur l'analyse de la densité de charge

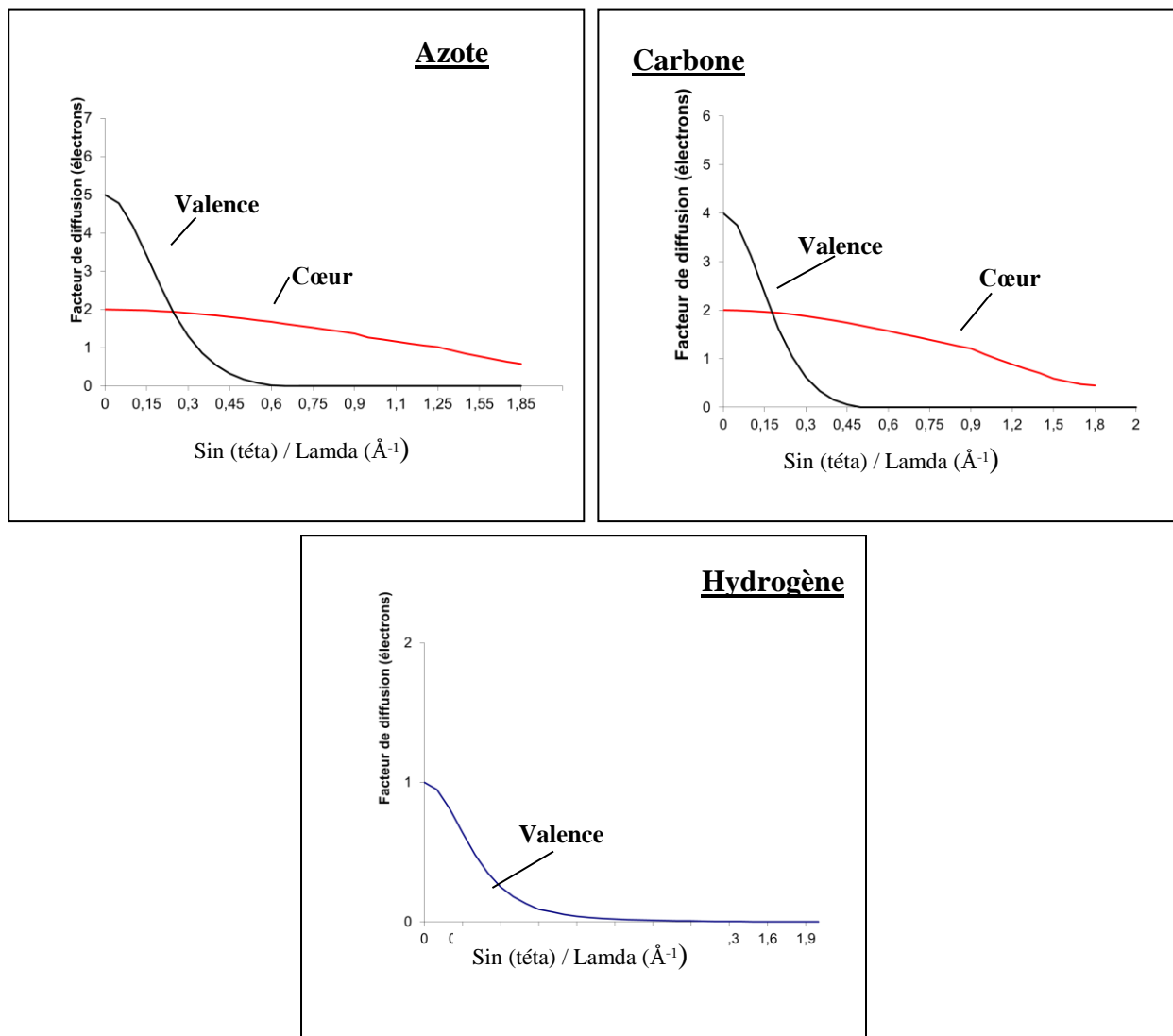


Figure I.1 Facteurs de diffusion dans les couches de cœur et de valence pour chaque atome : C, Net H

CHAPITRE I Généralités sur l'analyse de la densité de charge

I.2- Accès à la densité électronique, à partir des expériences de diffraction des RX :

La détermination cinématique permet de décrire le phénomène de simple diffusion élastique, et la probabilité pour qu'un photon incident de vecteur \vec{k}_0 soit diffusé élastiquement avec un vecteur d'onde \vec{k} est donné par :

$$P(\vec{s}) = |\langle \psi_0 | D | \psi_0 \rangle|^2 \quad (\text{I.1})$$

$$\text{Où } \vec{S} = \vec{k} - \vec{k}_0$$

Avec \vec{k} et \vec{k}_0 les vecteurs d'onde des faisceaux diffusés et incident

$$\left| \vec{k} \right| = \left| \vec{k}_0 \right| = \frac{1}{\lambda} \quad \text{D'où} \quad \left| \vec{S} \right| = 2 \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda}$$
$$D = \sum_j D_j = \sum_j e^{-i2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{ij}} \quad (\text{I.2})$$

Où D_j est l'opérateur de diffusion, la sommation s'étend à tous les électrons du système diffusant considéré dans l'état fondamental défini par la fonction d'état $|\psi_0\rangle$. r_{ij} est le vecteur de position de l'électron j .

Soit $\rho(\vec{r}, \vec{Q})$ la densité électronique en un point extrémité du vecteur \vec{r} . Le vecteur \vec{Q} symbolise l'ensemble des coordonnées de noyaux. On peut écrire:

$$\int \rho(\vec{r}, \vec{Q}) e^{i2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} dV = \langle \psi_0 | D | \psi_0 \rangle = A(\vec{S}, \vec{Q}) \quad (\text{I.3})$$

La densité électronique réelle, accessible par l'expérience, donc directement liée au facteur de structure est en fait:

$$\rho_{dyn}(\vec{r}) = \left\langle \rho(\vec{r}, \vec{Q}) \right\rangle_{\vec{Q}} \quad (\text{I.4})$$

Le terme exprimant la densité électronique en un point r du cristal, moyennée par rapport à l'agitation thermique, est périodique et peut s'écrire en fonction des vecteurs \vec{X} du réseau réciproque :

$$\rho_{dyn}(\vec{r}) = \sum_{\vec{X}} K(\vec{X}) e^{-i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}} \quad (\text{I.5})$$

CHAPITRE I Généralités sur l'analyse de la densité de charge

Si V_m est le volume de la maille, on peut écrire :

$$K(\vec{X}) = \frac{1}{V_m \text{ maille}} \int \rho_{dyn}(\vec{r}) \cdot e^{i.2\pi.\vec{X}.\vec{r}} \cdot dv \quad (\text{I.6})$$

Où l'intégration se fait sur la maille.

Soit:

$$F(\vec{X}) = \int_{\text{maille}} \rho_{dyn}(\vec{r}) \cdot e^{i.2\pi.\vec{X}.\vec{r}} \cdot dv = k(\vec{X}) \cdot V \quad (\text{I.7})$$

D'après l'équation (3) on pourra écrire :

$$\left\langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \right\rangle \vec{Q} = \int \left\langle \rho(\vec{r}, \vec{Q}) \right\rangle \vec{Q} \cdot e^{i.2\pi.\vec{S}.\vec{r}} \cdot dv = \int \rho_{dyn}(\vec{r}) \cdot e^{i.2\pi.\vec{S}.\vec{r}} \cdot dv \quad (\text{I.8})$$

Ou encore :

$$\left\langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \right\rangle \vec{Q} = \sum_{\vec{X}} K(\vec{X}) \cdot \int e^{i.2\pi.(\vec{S}-\vec{X}).\vec{r}} \cdot dv = \sum_{\vec{X}} k(\vec{X}) \cdot \delta(\vec{S}-\vec{X}) \quad (\text{I.9})$$

$\delta(\vec{S}-\vec{X})$ Est la fonction de Dirac à 3 dimensions. L'intensité diffractée n'est donc nul si $\vec{S} \neq \vec{X}$ Et infinie si $\vec{S} = \vec{X}$. Pour un cristal de dimensions finies, on montre que l'intensité diffractée par le cristal est de la forme :

$$I_{Bragg}(\vec{S}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R} \right)^2 \cdot P \left| \left\langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \right\rangle \vec{Q} \right|^2 \quad (\text{I.10})$$

Où : $r_e = \frac{e^2}{m.c^2}$ est le rayon de l'électron de JJ. Thompson

R : distance entre le centre diffusant et le récepteur

P : facteur de polarisation, s'écrit

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (\text{I.11})$$

En tenant compte de l'expression (9), on peut écrire :

$$I_{Bragg}(\vec{S}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R} \right)^2 \cdot P \left| \sum_{\vec{X}} K(\vec{X}) \cdot \delta(\vec{S}-\vec{X}) \right|^2 \quad (\text{I.12})$$

Et déterminer

$$\delta(\vec{S}-\vec{X}) = \int e^{i.2\pi(\vec{S}-\vec{X}).\vec{r}} \cdot dv \quad (\text{I.13})$$

CHAPITRE I Généralités sur l'analyse de la densité de charge

En effet, le vecteur $\vec{S} - \vec{X}$ est un vecteur de l'espace réciproque donc :

$$\vec{S} - \vec{X} = \sum_i \alpha_i \vec{a}_i^* \quad (\text{I.14})$$

Et \vec{r} est un vecteur de l'espace direct donc :

$$\vec{r} = \sum_i x_i \vec{a}_i \quad (\text{I.15})$$

$\{a_i\}$ et $\{a_i^*\}$ Sont respectivement les vecteurs de base du réseau direct et du réseau réciproque.

Dans ces conditions :

$$(\vec{S} - \vec{X}) \vec{r} = \sum_i \alpha_i \vec{a}_i^* \cdot \sum_j x_j \vec{a}_j \quad (\text{I.16})$$

Si dans le cristal, on a $2n_1$ mailles suivant \vec{a}_1 , $2n_2$ mailles suivant \vec{a}_2 et $2n_3$ mailles suivant \vec{a}_3 , l'intégration de l'expression (13) donne :

$$\delta(\vec{S} - \vec{X}) = V \prod_i \frac{\sin 2\pi\alpha_i \cdot n_i}{\pi\alpha_i} \quad (\text{I.17})$$

a la diffraction, $\vec{S} = \vec{X}$, on en déduit :

$$I_{Bragg}(\vec{X}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R} \right)^2 \cdot P \cdot |k(\vec{X}) \cdot \delta(\vec{O})|^2 \quad (\text{I.18})$$

Ou encore

$$I_{Bragg}(\vec{X}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R} \right)^2 \cdot P \cdot |k(\vec{X})|^2 \cdot (V \prod_i 2n_i)^2 \quad (\text{I.19})$$

Avec $\prod_i 2n_i = N$, N étant le nombre de maille.

$$I_{Bragg}(\vec{X}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R} \right)^2 \cdot P \cdot N^2 |F(\vec{X})|^2 \quad (\text{I.20})$$

$F(\vec{X})$ Est le facteur de structure habituel et s'exprime comme la transformée de fourrier de la densité électronique dynamique $\rho_{dyn}(\vec{r})$. Réciproquement la densité $\rho_{dyn}(\vec{r})$ est égale à la série de fourrier:

$$\rho_{dyn}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{X}} F(\vec{X}) \cdot e^{-i2\pi \cdot \vec{X} \cdot \vec{r}} \quad (I.21)$$

I.3 -Approximation des pseudo-atomes rigides et facteur de température :

En s'inspirant de l'existence de l'atomes isolés, on peut décomposer la densité $\rho(\vec{r})$ en une superposition de densités électroniques partielles, chacune relative à un noyau. Le noyau et sa distribution électronique qui lui est associée constituent ce qu'on appelle pseudo atome.

Dans cette approximation, la densité électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}, \vec{Q}) = \sum_{j,l} \rho_j(\vec{r} - \vec{Q}_{j,l}) \quad (I.22)$$

où $Q_{j,l}$, représente la position du noyau j dans la maille l.

L'expression (3) devient alors :

$$A(\vec{S}, \vec{Q}) = \int \sum_{j,l} \rho_j(\vec{r} - \vec{Q}_{j,l}) e^{i2\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}} \cdot dv \quad (I.23)$$

Posons $\vec{r}'_{jl} = \vec{r} - \vec{Q}$

$$A(\vec{S}, \vec{Q}) = \int \sum_{j,l} \rho_j(\vec{r}'_{jl}) e^{i2\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}'_{jl}} \cdot e^{2i\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{Q}_{jl}} \cdot dv' \quad (I.24)$$

$$= \sum_{j,l} e^{2i\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{Q}_{jl}} \int \rho_j(\vec{r}'_{jl}) e^{2i\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}'_{jl}} \cdot dv' \quad (I.25)$$

On définit le terme :

$$f_j(\vec{S}) = \int \rho_j(\vec{r}'_{jl}) e^{2i\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}'_{jl}} \cdot dv' \quad (I.26)$$

Comme étant le facteur de diffusion généralisé relatif au pseudo atome j.

Dans ces conditions, la quantité $A(\vec{S}, \vec{Q})$ devient alors :

$$A(\vec{S}, \vec{Q}) = \sum_{j,l} f_j(\vec{S}) e^{2i\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{Q}_{jl}} \quad (I.27)$$

On peut décomposer le vecteur \vec{Q}_{jl} de la façon suivante :

CHAPITRE I Généralités sur l'analyse de la densité de charge

$$\vec{Q}_{jl} = \vec{l} + \vec{R}_j + \vec{u}_{jl}$$

Où \vec{R}_j est le vecteur de position moyen du noyau j dans la maille 1 (on suppose que \vec{R}_j est le même dans toutes les mailles). Le vecteur \vec{u}_{jl} est le déplacement instantané du noyau j par rapport à sa position moyenne.

On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \rangle \vec{Q} &= \sum_{j,l} f_j(\vec{S}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j} \cdot e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{l}} \langle e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{u}_{jl}} \rangle \\ &= \sum_j \left[f_j(\vec{S}) \langle e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{u}_{jl}} \rangle e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j} \cdot \sum_l e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{l}} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.28})$$

En supposant que $\langle e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{u}_{jl}} \rangle$ ne dépend pas de l; cette quantité définit le facteur de température T_j .

Le terme \sum_l peut encore s'écrire :

$$\sum_l e^{i2\pi \vec{S} \cdot \vec{l}} = N \cdot \Delta(\vec{S} - \vec{X}) \quad (\text{I.29})$$

$$\langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \rangle = N \cdot F(\vec{S}) \Delta(\vec{S} - \vec{X}) \quad (\text{I.30})$$

$$\text{Avec : } F(\vec{S}) = \sum_j f_j(\vec{S}) \langle e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{u}_j} \rangle \cdot e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j} \quad (\text{I.31})$$

L'intensité diffractée s'écrit:

$$I_{Bragg}(\vec{S}) = I_o \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 \cdot P \cdot N^2 \left| F(\vec{S}) \Delta(\vec{S} - \vec{X}) \right|^2 \quad (\text{I.32})$$

Qui n'est différente de zéro que si $\vec{S} = \vec{X}$ et vaut alors :

$$I_{Bragg}(\vec{X}) = I_o \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 \cdot P \cdot N^2 \left| F(\vec{X}) \right|^2 \quad (\text{I.33})$$

A partir du modèle du pseudo atome, on retrouve bien l'expression de l'intensité diffractée calculée précédemment.

I.4 -Modèle de molécules rigides :

Dans un cristal contenant des groupes moléculaires pour lequel, les forces inter atomiques à l'intérieur des groupes sont plus solides que les forces entre les groupes, les vibrations peuvent être séparées en modes internes et modes externes. Le modèle de groupe rigide suppose que les distances entre les noyaux des atomes de la molécule sont constants au cours du temps, ce qui revient à négliger les vibrations internes [15].

Le déplacement d'une molécule rigide par rapport à une position moyenne peut se décomposer en une rotation autour d'un point O' de la molécule déplacée suivie d'une translation $\vec{O'O}$ qui amène le point O' sur le point O correspondant à la molécule initiale.

La rotation autour du point O' peut toujours se ramener à une rotation autour d'un axe passant par le point fixe.

La translation a généralement une composante suivant la direction de cet axe (composante longitudinale) et une composante perpendiculaire (transversale). La composante longitudinale et la rotation ne dépendent que du point O et celui-ci peut donc être choisi de manière à annuler la composante transversale. Ce point O sera donc pris comme origine d'un système d'axe orthonormé moléculaire.

Si \vec{r} est le vecteur de position d'un atome défini dans ce système, tout déplacement de l'atome pourra s'écrire :

$$\vec{u} = \tilde{D} \cdot \vec{r} + t \quad (\text{I.34})$$

Où \tilde{D} est un tenseur qui dépend de la rotation \vec{r} et dont les éléments peuvent s'écrire sous la forme :

$$D_{ij} = \sum_k e_{ijk} \lambda_k \quad (\text{I.35})$$

Avec : $e_{ijk} = 1$ si i, j, k est une permutation cyclique de 1, 2, 3

-1 pour une permutation non cyclique.

0 dans les autres cas.

Le déplacement quadratique moyen de l'atome défini par :

$$U_{ij} = \langle \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j \rangle \quad (\text{I.36})$$

S'écrit alors :

$$\begin{aligned} U_{ij} &= \left\langle \sum_{klmn} (e_{imk} \lambda_k r_m + t_i) (e_{jnl} \lambda_l r_n + t_j) \right\rangle \\ &= \sum_{klmn} e_{imk} e_{jnl} r_m r_n \langle \lambda_k \cdot \lambda_l \rangle + l_{imk} r_m \langle \lambda_k \cdot t_j \rangle + e_{jnl} r_n \langle \lambda_l \cdot t_i \rangle + \langle t_i \cdot t_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.37})$$

On définit les tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} et \tilde{S} par :

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \langle t_i \cdot t_j \rangle \\ L_{ij} &= \langle \lambda_i \cdot \lambda_j \rangle \\ S_{ij} &= \langle \lambda_i \cdot t_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.38})$$

Les tenseurs \tilde{T} et \tilde{L} sont symétriques et ont 6 composantes indépendantes et décrivent respectivement les mouvements de translation et libration de la molécule. A eux seuls, ces tenseurs sont insuffisants pour rendre compte du mouvement thermique d'une molécule dans l'approximation des molécules rigides. Pour cela, il faut introduire le tenseur \tilde{S} , qui lui, traduit le couplage libration translation.

Il faut noter que ces tenseurs sont réductibles par les opérations de symétrie du site moléculaire et peuvent être ajustés par moindres carrés en minimisant la quantité :

$$E = \sum_k (U_{ij,k}^{cal} - U_{ij,k}^{obs})^2 \quad (\text{I.39})$$

Ou U_{ijk}^{cal} = tenseur des déplacements quadratiques moyens, calculé par l'équation (I.37) pour le noyau k.

$U_{ij,k}^{obs}$ = Tenseur observé, obtenu après affinement de la structure.

Le calcul des expressions (I.39) servira de critère de validité du modèle des molécules rigides pour les molécules étudiées.

I.5- Les modèles de pseudo atomes rigides et leur relation avec la détermination de la densité électronique :

I.5.1 -Modèle des atomes sphériques :

Le modèle des atomes sphériques est le modèle de pseudo atome le plus connu et utilisé. Ce modèle suppose que les atomes formant le cristal ont la structure électronique d'atomes isolés à symétrie sphérique et centrés sur les positions des noyaux. La densité électronique $\rho_k(\vec{r})$ de l'atome isolé n'a pas en général, une distribution sphérique, mais on peut la rendre sphérique en moyennant sur toutes les directions de l'espace. On obtient alors une densité $\rho_k(\vec{r})$ qui ne dépend que du module de \vec{r} . Dans ces conditions, le facteur de diffusion atomique isotrope et réel est donné par [16] :

$$\begin{aligned} f_k(\vec{X}) &= \int_0^\infty \rho_k(\vec{r}) \cdot e^{i.2\pi.\vec{X}.\vec{r}} .dv \\ &= \int_0^\infty r^2 \rho_k(\vec{r}) \cdot \frac{\sin Xr}{Xr} .dr \end{aligned} \quad (\text{I.40})$$

On admet généralement que la densité $\rho_c(\vec{r})$ des électrons de cœur des atomes n'est pas perturbées par la liaison chimique ; on supposera ainsi en négligeant $\Delta\rho_c(\vec{r})$ que :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \Delta\rho_v(\vec{r}) \quad (\text{I.41})$$

$\Delta\rho_v(\vec{r})$ Est la densité de déformation des électrons de valence. A cause de la déformation, le modèle courant des facteurs de diffusion des atomes isolés associés aux paramètres de positions et aux tenseurs U_{ij} est incorrect. Cependant, les facteurs de structures observés et calculés, obtenus lors des affinements par moindres carrés sont en bon accord, en effet, l'imperfection des facteurs de diffusion atomiques f_k est corrigée par les facteurs de température T_k et on peut obtenir un accord satisfaisant entre les F_{obs} et les F_{cal} au prix d'un biais sur les $U_{ij}(k)$.

I-5.2- Méthode de la série différence de fourrier :

A lieu de déterminer la densité $\rho(\vec{r})$ il est plus intéressant de lui soustraire la densité électronique des atomes isolés mettant ainsi en évidence la variation (souvent faible) $\Delta\rho(\vec{r})$ introduite par la liaison chimique des atomes dans la molécule. La méthode de la série différence de fourrier, permet ainsi de déterminer $\Delta\rho(\vec{r})$ à partir du modèle des atomes isolés à condition de connaître les paramètres structuraux de la molécule, c'est-à-dire la position de ses atomes ainsi que les paramètres décrivant leur mouvement d'agitation thermique non biaisés provenant de mesures de diffraction neutronique ou de mesure de diffraction X à angle de Bragg élevés. En effet, on admet que dans le cas des rayons X d'ordre élevé, seuls participent à la diffraction, les électrons de coeur et que ceux-ci ont une déformation $\Delta\rho(\vec{r})=0$.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{pro}(\vec{r}) \quad (I.42)$$

ρ_{pro} définit la densité électronique de la pro molécule (superposition des atomes isolés de répartition électronique sphérique ne tenant pas compte des liaisons).

Or :

$$\rho_{obs}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{X}} F_{obs} e^{i\phi.X} e^{-i2\pi.\vec{X}.\vec{r}} \quad (I.43)$$

$$\rho_{pro}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{X}} |F_{pro}| e^{i\phi.pro} e^{-i2\pi.\vec{X}.\vec{R}_k} \quad (I.44)$$

Avec

$$F_{pro} = |F_{pro}| e^{i\phi.pro} = \sum_j f_j T_j e^{i2\pi.\vec{X}.\vec{R}_k} \quad (I.45)$$

\vec{R}_k est le vecteur de position moyenne du noyau k.

F_{pro} est donc complètement déterminé si on connaît les paramètres atomiques non biaisés. Dans l'hypothèse où $\phi_X = \phi_{pro}$, hypothèse souvent vérifiée dans le cas de structures Centro symétriques pour lesquelles $\phi_X = \phi_{pro} = 0$, ou π , on peut déterminer $\Delta\rho(\vec{r})$

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{X}} (F_{obs} - |F_{pro}|) e^{i\phi_{pro}} \cdot e^{-i2\pi\vec{X}\cdot\vec{r}} \quad (\text{I.46})$$

I-5.3 - Modèle de déformation (Hansen et Coppens) [17,18] :

Le modèle de déformation décrit la distribution de la densité électronique dans le cristal comme une superposition de densités atomiques convolutées par l'agitation thermique. Il consiste à mettre la densité électronique de l'atome centre sur le noyau i sous la forme :

$$\rho_{atome}(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + P_v k'^3 \rho_{valence}(k'\vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} k'' R_l(k''\vec{r}) P_{lm} Y_{lm}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \quad (\text{I.47})$$

Où ρ_j cœur et ρ_j valence sont déterminés par la méthode SCF de Hartree-Fock normalisée à 1 électron. Les coefficients P_{jc} et P_{jv} sont les coefficients de population, en nombre d'électrons, de ces fonctions.

Les coefficients k' et k'' , qui peuvent être commun à plusieurs atomes de même type ayant un même environnement électronique, sont des coefficients de dilatation contraction. Ils permettent de faire varier radialement la densité ρ_j valence pour tenir compte de la nouvelle répartition des électrons de valence lorsque ceux-ci sont engagés dans une liaison. Si ce paramètre est supérieur à 1, il y a contraction de la couche de valence, s'il est inférieur à 1 il s'agit au contraire d'une dilatation.

Les fonctions radiales $R_{jl}(\vec{r})$ sont définies par :

$$R_{jl}(\vec{r}) = \frac{\xi_l^{n_l+3}}{(n_l + 2)!} \cdot r^{n_l} \cdot e^{-\xi_l r} \quad (\text{I.48})$$

Le coefficient k'_j joue le même rôle que k_j pour les fonctions radiales R_{jl} affectées aux multiples et modifie le paramètre ξ_j qui prend alors une nouvelle valeur:

$$\xi'_j = k'_j \cdot \xi \quad (\text{I.49})$$

Où ξ est constant pour une valeur de 1.

Les fonctions radiales sont telles que :

$$\int R_{jl}(r) \cdot r^2 \cdot dr = 1 \quad (\text{I.50})$$

CHAPITRE I Généralités sur l'analyse de la densité de charge

Et sont modulées par les harmoniques sphériques Y_{jlm} définies par rapport à un système de coordonnées centre sur l'atome j .

La normalisation des fonctions multipolaires est telle que les lobes positifs du multipole contiennent un électron :

$$\text{Soit: } \rho_{jlm}(\vec{r}) = R_{jl}(\vec{r}) \cdot y_{jlm}(\theta_j, \phi_j) \quad (\text{I.51})$$

Où θ_j et ϕ_j sont les coordonnées polaires.

$$\text{Alors: } \int_{\rho_{jlm>0}} \rho_{jlm}(\vec{r}) \cdot d^3r = 1 \quad (\text{I.52})$$

Si on tient compte de la normalisation des fonctions radiales R_{jl} , on obtient:

$$\iint_{y_{jlm}(\theta, \phi) > 0} y_{jlm}(\theta, \phi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi = 1 \quad (\text{I.53})$$

L'expression (I.52) peut donc s'écrire :

$$\int \rho_{jlm}(\vec{r}) \cdot d^3r = \begin{cases} 1 & \text{pour } l = 0 \\ 0 & \text{pour } l \neq 0 \end{cases} \quad (\text{I.54})$$

Ce qui signifie que les multiples d'ordres $l > 0$ ont un contenu de zéro électrons.

Cette normalisation permet de donner une idée intuitive du sens de migration des électrons à partir des valeurs initiales des coefficients de populations. Un coefficient de population égale à 1 correspond à un transfert d'un électron d'une région de l'espace à une autre si le pôle est d'ordre différent de 0. Pour l'ordre 0 il ajoute P_{j00} électrons à l'atome.

CHAPITRE II

**Propriétés optique non
linéaire**

II.1. Introduction :

Jusqu'au début du vingtième siècle, on connaissait deux modes d'interactions matière – lumière: l'absorption et l'émission spontanée. Puis en 1917, Einstein a mis en évidence un troisième mode qui est l'émission stimulée. Ce principe fut plus tardivement mis en application et ce fut l'avènement des lasers en 1960. Cette nouvelle technologie fut alors abondamment exploitée (comme c'est le cas encore aujourd'hui). L'interaction d'un champ électrique externe ξ ; avec un matériau se traduit par une polarisation induite p d'expression:

$$p = \chi \xi \quad (\text{II.1})$$

Où χ est la susceptibilité électrique de ce milieu. Cette linéarité, existant entre la polarisation du milieu et le champ électrique appliqué, n'est valable que dans le cas des excitations par des champs dont l'intensité est inférieure à celui qui, présent à l'intérieur de l'atome, en assure la cohésion (ξ' atomique = $3 \cdot 10^{10}$ V/m.)

Les sources incohérentes les plus puissantes (lampes à mercure) ne fournissent des champs que de l'ordre de 10^3 V/m, provoquant des effets électriques appartenant au domaine d'optique linéaire.

Dans la théorie de Langevin, la susceptibilité électrique χ d'un matériau, est donnée par la formule de Langevin- Debye [19].

$$\chi = N\alpha + N^2 \frac{\mu^2}{3KT} \quad (\text{II.2})$$

Où N est le nombre de molécules par unité de volume, α une constante, μ le moment dipolaire permanent de la molécule, k et T respectivement la constante de Boltzmann et la température absolue.

Le second terme de l'équation (II.2), dû à l'orientation des axes de polarité (axes des moments permanents) de chaque molécule suivant la direction du champ électrique appliqué, s'annule dans le cas des molécules apolaires ou quand la température devient infinie. Lorsque T décroît, ce terme est responsable de l'augmentation de la susceptibilité χ , cette dernière tendant vers une valeur de saturation [20].

Le premier terme de l'équation (II.2), indépendant de la température, apparaît aussi bien dans le cas des molécules apolaires que dans celui des molécules polaires; il décrit la polarisation induite due à la déformation de la distribution électronique de la

molécule soumise à un champ électrique externe.

La constante α , définie par l'aptitude de cette même distribution électronique à se déformer sous l'influence du champ électrique appliqué, est la polarisabilité linéaire; elle caractérise l'apparition dans la molécule, de moments dipolaires induits, tels que:

$$\mu_i(\xi) - \mu_i^0 = \sum_j \alpha_{ij} \xi_j \quad (\text{II.3})$$

Où ξ_j représente une composante suivant x, y ou z du champ électrique appliqué ξ , $\mu_i(\xi)$ et μ_i^0 (avec $i = x, y$ ou z) sont respectivement les composantes des moments dipolaires total et permanent des systèmes perturbé et non perturbé, et α_{ij} sont les éléments du tenseur de polarisabilité α .

II.1.1. Origine microscopique des phénomènes d'optique non linéaire :

Les interactions électrostatiques gouvernent une grande variété des phénomènes physiques. Dans cette perspective, la polarisabilité et le dipôle électrique, qui caractérisent de manière globale les propriétés électriques microscopiques d'un système, apparaissent comme des grandeurs fondamentales pour comprendre les propriétés des atomes, des molécules, et des agrégats. Elles permettent de comprendre les effets d'interactions *interatomiques* ou *intermoléculaires* (les différents types de liaison chimique, les phénomènes de collision, de diffusion) et les effets d'interaction matière/rayonnement (qui conduisent, à l'échelle macroscopique, aux propriétés optiques des matériaux). Pour comprendre ces différents effets, il est important de pouvoir mesurer la polarisabilité et le dipôle permanent de ces systèmes. Plus exactement, leurs valeurs intrinsèques, en l'absence de toute interaction avec un solvant.

II.1.2. Moment dipolaire :

Le moment dipolaire électrique d'un système avec une répartition spatiale de charge $\rho(\vec{r})$ est donné par:

$$\vec{\mu} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{r} \rho(\vec{r}) dv \quad (\text{II.4})$$

On distingue le moment dipolaire permanent de la molécule et les termes induits par le champ électrique.

II.1.2.1. Définition des unités de dipôle électrique :

L'unité *SI* de dipôle électrique est le *C.m*. L'unité couramment utilisée en physique et en chimie est le Debye qui est mieux adapté aux ordres de grandeur rencontrés dans les atomes et les molécules. Dans l'ensemble *esu* (electrostatic units) du système d'unité *CGS*, les unités de charge électrique et de distance sont respectivement le Franklin et le centimètre. Dans ce système d'unités, la charge de l'électron est de l'ordre de 10^{-10} et une distance atomique est de l'ordre de 10^{-8} . Le Debye est défini par :

$$1D = 10^{-18} \text{ ues} \tag{II.5}$$

Soit le système *SI*

$$1D = 10^{-18} \times \frac{1}{10c} C \times 10^{-2} m = \frac{10^{-21}}{c} Cm \tag{II.6}$$

Deux charges $+e$ et $-e$ distantes de 1\AA comme indiqué sur la figure V.1, forment un dipôle de $4.8 D$. L'ordre de grandeur d'un Debye est donc adapté à la description du dipôle permanent des molécules.

II.1.2.2. Dipôle permanent :

Le dipôle permanent μ_0 est le dipôle de la molécule en l'absence de champ électrique. Il est nul pour une particule non polaire. En particulier, c'est le cas de toutes les molécules qui possèdent plus d'un axe de symétrie. Le dipôle dépend des transferts de charge intramoléculaires et de la géométrie de la molécule.

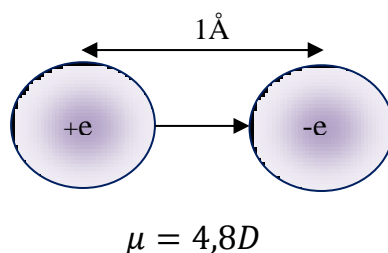


Figure. II.1. Moment dipolaire électrique de deux charges unitaires distantes de 1\AA .

II.1.3.Polarisation de la matière :

En présence d'un champ électrique externe E , la redistribution spatiale du nuage électronique induit un dipôle qui se superpose au dipôle permanent. On a alors :

$$\mu = \mu_0 + \alpha \times E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \frac{1}{6}\gamma E^3 + \dots \quad (\text{II.7})$$

Où le tenseur de polarisabilité α caractérise le premier ordre du dipôle induit. β et γ sont l'hyperpolarisabilité du premier ordre et du deuxième ordre. Dans le cas général d'une particule pour laquelle la redistribution de charge dans un champ électrique n'est pas uniforme, α n'est pas une grandeur scalaire mais une matrice 3×3 diagonalisable. La valeur moyenne α de la polarisabilité statique est égale à :

$$\alpha = \frac{1}{3}Tr(\alpha) = \frac{1}{3}\sum_i \alpha_{ij} \quad (\text{II.8})$$

L'unité SI de polarisabilité déduite de la définition de α comme le rapport de μ sur E est le

$$\text{m}^3 \times 4\pi\epsilon_0 \quad (\text{II.9})$$

L'unité couramment utilisée est le \AA^3 .

II.1.3.1.Mécanisme de polarisation :

Quand un matériau est soumis à un champ électrique, les nuages électroniques des atomes constituant la matière se déforment, si bien que les noyaux ne se trouvent plus confondus avec le centre de charge des électrons; *le matériau est dit polarisé*. Tant que le rapport E/E_{at} (E : champ électrique incident et E_{at} champ intra-atomique) est très faible on peut négliger les phénomènes non linéaires [21].

Dans le cas d'un champ électrique de forte intensité généré par un Laser. Le mécanisme conduisant à la polarisation du milieu est le suivant : Le rayonnement électromagnétique incident induit dans le milieu, un dipôle électrique oscillant qui conduit à l'émission d'un rayonnement électromagnétique secondaire (négligeable en champ faible). Il se combine avec l'onde incidente pour donner naissance à des nouveaux champs modifiés en fréquence, ces champs contribuent également à la polarisation de la matière.

Ce nouveau champ de polarisation \vec{P} , est localisé dans le milieu diélectrique et peut avoir plusieurs origines, dont les principales sont citées ci-dessous [22].

II.1.3.2. Polarisation électronique : La polarisation électronique est présente quel que soit l'état du matériau, et traduit la modification de la répartition des charges internes à chaque atome; sous l'effet du champ électrique, les barycentres des charges positives - du noyau- et négatives - du nuage électronique - se dissocient, ce qui donne naissance à un moment dipolaire induit, comme le montre la figure II.2.

II.1.3.3. Polarisation ionique : Elle correspond au déplacement des ions dans l'édifice auquel ils appartiennent sous l'effet du champ électrique.

II.1.3.4. Polarisation d'orientation : Elle Apparaît lorsque le matériau comporte des entités polaires, dont le moment dipolaire est susceptible d'être réorienté sous l'action du champ électrique.

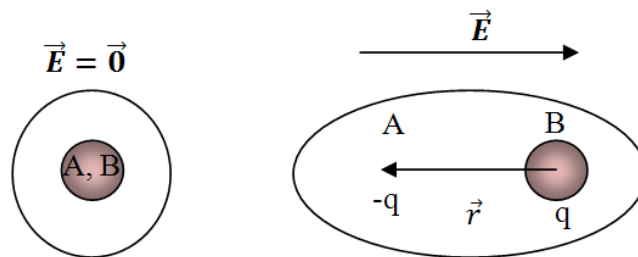


Figure.II.2. Polarisation induite microscopique, A étant le barycentre du nuage électronique, B celui de la charge positive et r la distance entre A et B.

Ces grandeurs que sont la polarisabilité et le moment dipolaire électrique sont dites microscopiques mais peuvent être appliquées à l'échelle macroscopique. Dans le cas de matière constituée de N atomes ou molécules par unité de volume, le "moment dipolaire macroscopique" est nommé polarisation, et est défini par:

$$p = Np = \chi_e \epsilon_0 E \tag{II.10}$$

II.1.4. Polarisabilités et hyperpolarisabilités :

L'optique non linéaire (ONL) est l'ensemble des phénomènes qui résultent du non linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique du domaine optique. Elle est une conséquence de l'invention du laser, qui permet la génération de champ fort.

La très grande luminance des Lasers permet d'obtenir des champs élevés qui modifient la réponse électromagnétique de la lumière et qui ne peut alors plus être décrite par des relations constitutives linéaires. Les propriétés optiques peuvent varier en fonction de la racine carrée, du cube ou des puissances supérieures du champ électromagnétique incident. Ceci entraîne des interactions entre les ondes qui changent profondément l'aspect des phénomènes optiques.

Ces effets non linéaires deviennent observables à des intensités lumineuses assez élevées, c'est-à-dire, lorsque le champ électrique de l'onde lumineuse est significatif par rapport au champ électrique de Coulomb ordonnant les électrons dans les molécules.

Le phénomène de polarisation induite qui apparaît lors de l'interaction d'un rayonnement laser, avec un matériau ONL, s'exprime suivant le modèle du Bloembergen [23], par la relation II.11 :

$$p_i = \sum_j \chi_j^{(1)} \xi_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \xi_j \xi_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{II.11})$$

Où P_i est la polarisation induite le long de l'axe i par le champ électrique ξ de composantes ξ_j, ξ_k et $\xi_l, \chi^{(1)}, \chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont respectivement les éléments des tenseurs des susceptibilités électriques d'ordre 1, 2, et 3. Cette relation n'est autre que l'expression macroscopique du dipôle moléculaire induit qui, développé en série de Taylor, s'écrit :

$$\mu_i(\xi) - \mu_i^0 = \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{II.12})$$

Où β_{ijk} et γ_{ijkl} qui sont respectivement les éléments des tenseurs des hyperpolarisabilités de premier ordre β et du deuxième ordre γ décrivent l'écart à la linéarité de la loi de la polarisation linéaire [24,25].

L'utilisation du théorème de Hellmann-Feynman [26], qui conduit à :

$$\mu_i(\xi) = \left(\frac{-\partial E(\xi)}{\partial \xi_i} \right)_{\xi_i=0} \quad (\text{II.13})$$

Nous permet de développer l'énergie totale du système perturbé $E(\xi)$, en une série de puissances de ξ .

$$E(\xi) = E^0 - \sum_i \mu_i \xi_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l \dots$$

(II.14)

Où E^0 est l'énergie totale du système non perturbé.

Dans le cas d'excitations par des champs électriques statiques (de pulsation $\omega = 0$), les tenseurs α, β , et γ sont totalement symétriques dans une opération de permutation de leurs indices [24, 25]; cela n'est plus vrai lors d'excitations par des champs optiques ou dynamiques ($\omega \neq 0$), un phénomène de dispersion étant alors à prendre en considération [27].

La relation V.14 indique que pour un système centrosymétrique, tous les termes comprenant des puissances impaires de ξ sont nuls [24, 25]. Ceci implique que, dans ce cas μ et β sont nuls.

Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesurées sont définies par [28]

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \tag{II.15}$$

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \tag{II.16}$$

$$\gamma = \frac{1}{5} [\sum_i \gamma_{iiii} + 2 \sum_{i < j} \gamma_{iijj}] \tag{II.17}$$

La trace d'un tenseur étant invariante dans une transformation orthogonale, la polarisabilité moyenne α ne dépend donc pas de l'orientation des molécules; le repère pour lequel le tenseur α serait diagonal ($\alpha_{ij} = 0, \forall i \neq j$ s'appelle référentiel principal ou direction du tenseur, et les polarisabilités correspondantes sont appelées polarisabilités principales.

L'hyperpolarisabilité mesurée β_{ijj} , est représentée par la partie vectorielle du tenseur β , le long de la direction i du dipôle permanent. Quant à l'hyperpolarisabilité du deuxième ordre, γ Levine et Bethea [29], ont montré qu'elle provient de trois types de contributions :

$$\gamma = \gamma^e + \gamma^v + \gamma^r \tag{II.18}$$

Où γ^e est la contribution électronique moyenne, γ^v est due la nonlinéarité vibrationnelle moyenne γ^r et est la contribution rotationnelle dipolaire produite par la partie vectorielle du tenseur γ . Cette dernière s'écrit:

$$\gamma^r = \frac{\mu\beta}{5KT} \quad (\text{II.19})$$

et s'annule dans le cas des molécules centrosymétriques.

L'hyperpolarisabilité du deuxième ordre, γ mesurée s'exprime donc, après séparation du tenseur β dû à la contribution non linéaire du premier ordre, par

$$\gamma = \gamma^{e,v} = \frac{1}{5} [\sum_i \gamma_{iii}^{e,v} + 2 \sum_{i<j} \gamma_{ijj}^{e,v}] \quad (\text{II.20})$$

II.1.5. Exemples des phénomènes optiques non linéaires :

Nous rappelons brièvement dans cette partie les phénomènes non linéaires qui nous semblent importants, sont techniquement utilisés, et qu'on peut étudier théoriquement. Ils reposent sur les phénomènes non linéaires du deuxième et du troisième ordre, qui sont la génération de second harmonique GSH, et la génération de troisième harmonique GTH.

II.1.5.1. Génération de second harmonique :

a. Revue historique :

C'est en 1961 que le phénomène de génération de second harmonique fut mis en évidence pour la première fois, par Franken et al [30] ils détectent la transmission du signal de second harmonique émis par une lame de quartz à faces parallèles, illuminée par un faisceau focalisé issu d'un laser à rubis émettant à 694.3 nm des impulsions d'une durée d'environ 1 milliseconde [33].

Bloembergen et *al.*, furent ensuite les premiers, en 1962, à développer de manière théorique ce phénomène appliqué aux surfaces dans une configuration de réflexion [31]. Pour cela, ils résolurent les équations de Maxwell pour les diélectriques nonlinéaires. Puis les recherches s'amplifièrent concernant l'utilisation de cette nouvelle technique. Ce qui permit notamment l'observation en 1962 d'une réponse non linéaire à partir d'un matériau centrosymétrique, cette fois, mais sous l'effet additionnel d'un potentiel électrique [32]. En 1968, l'interface entre deux milieux possédant une symétrie de centre dévoila aussi des aptitudes à générer un signal de

second harmonique [33]. Il était alors admis que le signal SHG avait pour origine les termes quadripolaires de la polarisation non linéaire.

b. Définition :

La génération de second harmonique (GSH), permet le doublage de fréquence ω de l'onde incidente se propageant dans le matériau non linéaire considéré. Ce phénomène correspond à la sommation de fréquence $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ [36] La GSH ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques. Dans le cas contraire, pour des raisons de symétrie, le tenseur est $\chi^{(2)} \text{ nul}$ [[34].

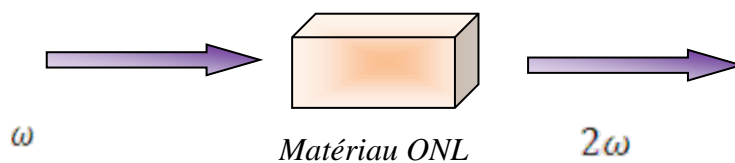


Figure. II.3. Principe de la génération de second harmonique.

c. Pratique de la génération de second harmonique :

Les applications concrètes de la génération de second harmonique sont multiples. Ainsi, les lecteurs de disques optiques actuels utilisent des diodes laser émettant dans le rouge ou dans le proche infrarouge, autour de 800 nm de longueur d'onde, le faisceau de lecture étant focalisé sur la surface du disque. La capacité des disques est fortement tributaire de la longueur d'onde de lecture, la surface occupée par un bit de données ne pouvant être inférieure à la section du spot de lecture, régie par les lois de la diffraction. Seule l'utilisation d'un faisceau de lecture de plus courte longueur d'onde pourrait permettre d'augmenter la densité d'informations stockées l'utilisation d'une diode doublée en fréquence quadruplerait la capacité de stockage.

Dans le tableau suivant nous avons regroupé quelques effets non linéaires de deuxième ordre et certaines de leurs applications.

Tableau.II.1. Exemples des effets ONL quadratiques et de leurs applications.

Effets du 2 ^{ème} ordre	Exemple d'utilisation
Génération de second harmonique (GSH) $W \pm W \rightarrow 2W$	doubleurs de fréquence
Transposition de fréquence $W1 + W2 \rightarrow W3$	Mélangeurs optiques
Amplification paramétrique $W3 \rightarrow W1 + W2$	oscillateurs paramétriques optiques
Effet électro-optique ou Pockels $W + 0 \rightarrow W$	Matériaux photoréfractifs, Modulateurs électro-optiques
Rectification optique $W - W \rightarrow 0$	Lecteur, écriture hyperfréquence

II.1.5.2. Génération de troisième harmonique :

Une illustration générale du phénomène de Génération de Troisième Harmonique est donnée dans la figure suivante. L'onde incidente de fréquence ω induit une source dépolariation non linéaire qui irradie à trois fois la fréquence fondamentale dans les directions de réflexion et de transmission 3ω .

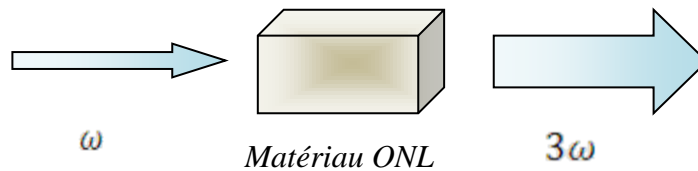


Figure.II.4. Principe de la génération de troisième harmonique.

Prenons l'exemple d'une onde plane électromagnétique E et de fréquence ω . Son expression est de la forme $E = E_0 \cos\omega t$. La polarisation P d'un matériau soumis à ce champ s'écrit comme suit :

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \tag{II.21}$$

avec :

$$P_1 = \chi^{(1)}E_0 \cos\omega t \tag{II.22}$$

$$P_2 = \frac{1}{2}\chi^{(2)}E_0^2 [1 + \cos(2\omega t)] \tag{II.23}$$

$$P_3 = \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos \omega t + \frac{1}{4} \cos(3\omega t) \right] \quad (\text{II.24})$$

Les termes à 2ω et 3ω sont reliées successivement à la génération de deuxième harmonique GSH, et à la génération de troisième harmonique GTH.

II.1.6. Propriétés recherchées pour les matériaux ONL :

Les propriétés requises des matériaux pour l'application envisagée sont les suivantes :

- Coefficients ONL élevés pour obtenir des taux de conversion importants ;
- Large domaine de transparence pour les longueurs d'onde concernées, en l'occurrence dans l'uv ;
- Seuil de dommage optique élevé pour leur utilisation dans des lasers de puissance,
- Biréfringence modérée, voire très faible ;
- Un angle de walk-off faible pour éviter la divergence du faisceau lumineux produit ;
- Des bandes passante, angulaire, spectrale et de température pour élargir le domaine des conditions de fonctionnement ;
- Bonne stabilité chimique ;
- Bonne stabilité mécanique ;
- Simplicité de la croissance, pour favoriser la production industrielle ;
- Faible coût pour une large utilisation.

II.1.6.1. Matériaux inorganiques :

Les composants ONL utilisés actuellement sont essentiellement réalisés à partir de cristaux inorganiques tels que ceux de la famille des borates, phosphates, séléniures, etc....

Les propriétés communes de ces cristaux sont leur bonne stabilité chimique et mécanique (condition 7 et 8) et souvent leur seuil de dommage optique élevé (condition 3) ainsi que des coefficients non linéaires élevés (condition 1). Les cristaux mentionnés ici peuvent être obtenus avec des dimensions de l'ordre de quelques centimètres, voire décimètres. Certains d'entre eux ont déjà été déposés sous forme de films minces, adéquats pour l'optique intégrée; pour d'autres des méthodes sont étudiées pour les produire sous forme de couches minces.

Le domaine de l'optique non linéaire a débuté avec l'étude de cristaux comportant des liaisons P-O, I-O et Nb-O, tels que KDP (KH_2PO_4), l'iodate de lithium (LiIO_3) ou encore le niobate de lithium (LiNbO_3). Cependant, avec l'intérêt croissant pour l'optique non linéaire, la recherche de matériaux ONL s'est intensifiée et des liaisons chimiques supplémentaires, telle la liaison B-O, ont été mises en avant, puisqu'elles satisfont de nombreuses conditions de la liste mentionnée ci-dessus. Le tableau V.2 présente les valeurs typiques des propriétés linéaires et non linéaires de matériaux de la famille des phosphates, iodates, niobates et borates [37].

Tableau.II.2: Propriétés ONL de différentes familles de cristaux. Les exemples choisis sont les plus représentatifs de chaque famille de cristaux.

Famille de Cristaux	Exemple	Gamme de transparence λ [nm]	Coefficients ONL d_{eff}	Seuil de dommage optique $G[\text{GW}/\text{cm}^2]$
Liaison P-O	KDP	200-1500	$d_{36}= 0.44$	5(10ns)
Liaison I-O	LiIO_3	310-5500	$d_{31}= -7.1$	0.25
Liaison Nb-O	LiNbO_3	350-5500	$d_{31}= - 4.5$	0.25 (10ns)
Liaison B-O	$\beta\text{-BBO}$	190-3500	$d_{22}= 2.2$	5(10ns) ,10(0.1ns)

II.1.6.2. Matériaux organiques :

Les molécules organiques utilisées pour l'optique non linéaire *contiennent généralement une combinaison donneur-accepteur connectée par un pont conjugué*. Ce système d'électrons π délocalises reliant les cycles aromatiques utilisés comme donneurs ou accepteurs, autorise un transfert de charge important entre les groupes à ses extrémités, et par conséquent des moments dipolaires élevés d'états fondamentaux et excités sont possibles. Les moments dipolaires conduisent encore à une hyperpolarisabilité élevée du deuxième ordre qui est la condition pour l'utilisation en ONL. Ces molécules, aussi appelées chromophores, sont souvent noyées dans une matrice polymérique ou même attachée au squelette du polymère pour fixer leur position et par conséquent assurer la non-centrosymétrie du matériau. De nouvelles méthodes telles que l'auto- assemblage électrostatique de monocouches (ESAM) sont étudiées intensivement. Une présentation de l'état de l'art concernant les polymères ONL peut être trouvée dans la référence [38].

Les avantages des matériaux ONL organiques sont leur réponse rapide, leur faible coût (condition 10), leur indice de réfraction relativement constant pour des longueurs d'onde entre l'infrarouge et les microondes et leur seuil de dommage optique assez élevé (condition 3). De plus, ces matériaux ONL peuvent s'intégrer assez facilement avec des composants électroniques semi-conducteurs.

Cependant, la perte d'anisotropie en fonction du temps (condition 7) est un problème fréquemment rencontré. Les chromophores dans des matrices polymères ne sont souvent pas suffisamment stables chimiquement.

II.1.6.3. Matériaux hybrides organique-inorganiques :

Pour contourner le problème de l'instabilité, des chromophores ont été insérés dans des matériaux inorganiques tels les verres par des procédés sol-gel. Avec cette association de matrices inorganiques et de chromophores organiques, les propriétés de différentes sortes de matériaux peuvent être combinées : polarisabilité électronique et luminescence des molécules organiques, avec la forte stabilité et large transparence UV-VIS des matériaux inorganiques, et aussi la taille et la photostabilité des cristaux avec la plasticité des phases amorphes. Des exemples de matériaux hybrides organique-inorganiques, synthétisés en volume ou sous forme de film, peuvent être trouvés dans [39, 40, 41].

II.1.6.4. Molécules pour l'ONL quadratique :

Il a été montré que dans la majorité des cas la double liaison C=C est un groupement plus efficace que la triple liaison C≡C pour transmettre les effets électroniques dans un pont conjugué. [42, 43, 44]. Les thiophènes sont aussi apparus meilleurs que leurs homologues benzéniques [46].

Marder a introduit un paramètre appelé BLA (Bond Length Alternation) qui rend compte des différences de propriétés ONL entre différentes molécules à ponts conjugués et groupes (donneurs et accepteurs) divers [46, 47, 48]. Ce paramètre représente la différence de longueurs moyennes des simples et doubles liaisons du pont conjugué. Les conclusions de l'étude de Marder sont que :

- ♣ β a une valeur maximale pour $BLA = -0,04 \text{ \AA}$ ($\beta > 0$) et $+0,04 \text{ \AA}$ ($\beta < 0$).
- ♣ Augmenter la force des groupes donneurs et accepteurs peut entraîner une diminution de β .

Chauvin [49] a proposé d'étendre ce concept à l'étude de molécules « carbomères » qui résultent d'une expansion du facteur d'échelle des molécules mères par insertion d'unité C₂ entre chaque liaison.

II.2. Méthodes de calcul des propriétés optique nonlinéaire :

Les polarisabilités α_{ij} et les hyperpolarisabilités β_{ijk} et γ_{ijkl} peuvent être calculées en utilisant aussi bien la théorie des perturbations couplées de Hartree-Fock (CPHF) (Coupled perturbation Hartree-Fock method) que la technique des perturbations finies FF (Finite Field méthode); sur la base de la méthode de Hartree-Fock-Roothaan , ces deux techniques qui conduisent à des résultats équivalents, peuvent être utilisées aussi bien en méthode semi-empirique que en méthodes ab initio.

II.2.1. Théorie des perturbations couplées de Hartree-Fock (CPHF) :

Pour les équations De Hartree Fock Dépendantes du temps

$$\left(F(\vec{r}, t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \Phi_i(\vec{r}, t) = \sum_i \varepsilon_{ij}(t) \Phi_i(\vec{r}, t) \quad (\text{II.25})$$

L'operateur $F(\vec{r}, t)$, la fonction $\Phi_i(\vec{r}, t)$ et l'énergie $\varepsilon_{ij}(t)$ seront développés suivant les différents ordres de perturbation avec λ^a $a = x, y, ou z$ un paramètre, comme suit:

$$F(\vec{r}, t) = F^{(0)}(\vec{r}) + \sum_a \lambda^a F^{a(1)}(\vec{r}, t) + \sum_{a,b} \lambda^a \lambda^b F^{ab(2)}(\vec{r}, t) + \dots,$$

$$F = F^{(0)} + F^{(1)} + F^{(2)} + \dots + F^{(p)} = \sum_{p \geq 0} F^{(p)} \quad (\text{II.26})$$

$$\Phi_i(\vec{r}, t) = \Phi_i^{(0)}(\vec{r}) + \sum_a \lambda^a \Phi_i^{a(1)}(\vec{r}, t) + \sum_{a,b} \lambda^a \lambda^b \Phi_i^{ab(2)}(\vec{r}, t) + \dots,$$

$$\Phi_i = \Phi_i^{(0)} + \Phi_i^{(1)} + \Phi_i^{(2)} + \dots + \Phi_i^{(p)} = \sum_{p \geq 0} \Phi_i^{(p)} \quad (\text{II.27})$$

$$\varepsilon_{ij}(t) = \varepsilon_{ij}^{(0)} + \sum_a \lambda^a \varepsilon_{ij}^{a(1)}(t) + \sum_{a,b} \lambda^a \lambda^b \varepsilon_{ij}^{ab(2)}(t) + \dots,$$

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{(0)} + \varepsilon_{ij}^{(1)} + \varepsilon_{ij}^{(2)} + \dots + \varepsilon_{ij}^{(p)} = \sum_{p \geq 0} \varepsilon_{ij}^{(p)} \quad (\text{II.28})$$

En procédant à une séparation des ordres de perturbations, on aboutit à ces différents ordres. L'énergie totale $E(\xi_i)$ du système perturbé par un champ électrique ξ_i définie par la relation:

$$E(\xi_i) = \sum_{p \geq 0} E^{(p)}(\xi_i) \quad (\text{II.29})$$

Peut se développer en série de Taylor :

$$E(\xi_i) = \sum_{p \geq 0} \frac{\xi_i^p}{p!} \left[\frac{\partial^p E(\xi_i)}{\partial \xi_i^p} \right]_{\xi_i=0} \quad (\text{II.30})$$

Où les dérivées première, seconde, troisième et quatrième de l'énergie par rapport à la composante ξ_i du champ électrique externe appliqué, changées de signe, définissent respectivement :

♣ **Moment dipolaire μ_i :**

$$\mu_i = \frac{-\partial E(\xi_i)}{\partial \xi_i} \Big|_{\xi_i=0} \quad (\text{II.31})$$

♣ **Polarisabilité α_{ij} :**

$$\alpha_{ij} = \frac{-\partial^2 E(\xi_i)}{\partial \xi_i^2} \Big|_{\xi_i=0} \quad (\text{II.32})$$

♣ **Hyperpolarisabilité première ordre β_{ijk} :**

$$\beta_{ijk} = \frac{-\partial^3 E(\xi_i)}{\partial \xi_i^3} \Big|_{\xi_i=0} \quad (\text{II.33})$$

♣ **Hyperpolarisabilité seconde ordre γ_{ijk} :**

$$\gamma_{ijk} = \frac{-\partial^4 E(\xi_i)}{\partial \xi_i^4} \Big|_{\xi_i=0} \quad (\text{II.34})$$

Par identification des deux relations II.29 et II.30, nous obtenons:

$$E^{(p)}(\xi_i) = \frac{\xi_i^p}{p!} \left[\frac{\partial^p E(\xi_i)}{\partial \xi_i^p} \right]_{\xi_i=0} \quad (\text{II.35})$$

Par conséquent, en tenant compte des relations II.31, II .32, II.33, II.34 et II.35 les éléments des tenseurs μ , α , β et γ s'expriment alors comme suit:

$$\mu_i = -1! \frac{E^{(1)}}{\xi_i} \quad (\text{II.36})$$

$$\alpha_{ij} = -2! \frac{E^{(2)}}{\xi_i \xi_j} \quad (\text{II.37})$$

$$\beta_{ijk} = -3! \frac{E^{(3)}}{\xi_i \xi_j \xi_k} \quad (\text{II.38})$$

$$\gamma_{ijkl} = -4! \frac{E^{(4)}}{\xi_i \xi_j \xi_k \xi_l} \quad (\text{II.39})$$

$E^{(1)}$, $E^{(2)}$, $E^{(3)}$ et $E^{(4)}$ étant respectivement les corrections de l'énergie au premier, second, troisième et quatrième ordre.

Pour le calcul des tenseurs, de polarisabilité α et des hyperpolarisabilités β et γ , deux approches sont possible soit par dérivation du moment dipolaire, soit par dérivation de l'énergie totale du système perturbé, par rapport au champ électrique externe appliqué. Nous rappelons qu'il ya équivalence entre deux procédés si le théorème de Hellmann Feynmann [47] est vérifié.

II.2.3. Théorie de Hellmann-Feynman :

Le théorème de Hellmann Feynmann établit que les énergies électroniques et les fonctions d'onde exactes d'un atome ou d'une molécule, obéissent à la relation [51]:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \right| \Phi \right\rangle \tag{II.40}$$

λ_i , étant des paramètres qui n'affectent habituellement que la partie monoélectronique de l'hamiltonien du système. Elle peut être les charges nucléaires, les distances internucléaires et les champs électriques ou magnétiques externes appliqués. Lorsque nous appliquons ce théorème à l'énergie totale $E(\vec{\xi}_i)$, d'un système soumis à un champ électrique externe homogène et constant. Nous obtenons, en remplaçant l'hamiltonien polyélectronique du système, $H(\vec{\xi}_i)$ [52] par son expression

$$\begin{aligned} H(\vec{\xi}_i) &= H^0 - \vec{\mu} \cdot \vec{\xi}_i \\ &= H^0 - \sum_i \mu_i \xi_i \end{aligned} \tag{II.41}$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} &= \frac{\partial}{\partial \xi_i} \sum_j \langle \Phi | -\mu_i \xi_i | \Phi \rangle \\ &= -\mu_i \end{aligned} \tag{II.42}$$

Parmi tous les cas possibles qui pourraient se présenter nous citons ceux pour lesquels:

- ♣ Φ est une fonction d'onde exacte: dans ces conditions, le théorème de Hellmann-Feynman se démontre rapidement [53], en dérivant par rapport à la composante (du champ électrique), l'énergie totale du système perturbé, exprimée par:

$$E(\vec{\xi}) = \langle \Phi | H(\vec{\xi}) | \Phi \rangle \tag{II.43}$$

Ce qui nous amène à écrire:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} &= \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} \right| \Phi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} \left| H(\vec{\xi}) \right| \Phi \right\rangle + \left\langle \Phi \left| H(\vec{\xi}) \right| \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} \right\rangle \\ &= \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} \right| \Phi \right\rangle + E(\vec{\xi}) \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} \left| \Phi \right\rangle + E(\vec{\xi}) \left\langle \Phi \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} \right\rangle \right. \\ &= \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} \right| \Phi \right\rangle + E(\vec{\xi}) \frac{\partial}{\partial \xi_i} \langle \Phi | \Phi \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.44})$$

⊕ Étant normé, l'équation V.44 devient:

$$\frac{\partial E(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} \right| \Phi \right\rangle \quad (\text{II.45})$$

Φ est une fonction d'onde approchée de type Hartree Fock (HF) telle que:

$$\Phi = \Phi(a_p(\vec{\xi})) \quad (\text{II.46})$$

Où $a_p(\vec{\xi})$ sont des paramètres dépendant du champ électrique $\vec{\xi}$ et E_{HF} est l'énergie totale correspondante, telle que:

$$E_{HF} = E(a_p, \xi) = \langle \Phi(a_p) | H(\vec{\xi}) | \Phi(a_p) \rangle \quad (\text{II.47})$$

Et dont la dérivée par rapport à ξ s'exprime par:

$$\frac{\partial E_{HF}}{\partial \xi} = \frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial \xi_i} \Bigg|_{a_p} + \sum_p \frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial a_p} \cdot \frac{\partial a_p}{\partial \xi_i} \quad (\text{II.48})$$

Le développement du premier terme de cette équation, pour lequel les paramètres sont maintenus constants, conduira alors à la relation :

$$\frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial \xi_i} \Bigg|_{a_p} = \left\langle \Phi(a_p) \left| \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} \right| \Phi(a_p) \right\rangle = -\mu_i \quad (\text{II.49})$$

Et le théorème de Hellmann-Feynman n'est donc vérifié que si le second terme de l'équation V.48 est nul:

$$\sum_p \frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial a_p} \cdot \frac{\partial a_p}{\partial \xi_i} = 0 \quad (\text{II.50})$$

Ou encore, si les paramètres a_p , définissant la fonction d'onde, obéissent à l'une des deux conditions suivantes:

$$\sum_p \frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial a_p} = 0 \quad (\text{II.51})$$

$$\frac{\partial a_p}{\partial \xi_i} = 0 \quad (\text{II.52})$$

- ♣ Quand ces paramètres sont les coefficients LCAO, c'est la première condition qui est satisfait puisque l'énergie Hartree-Fock est obtenue par: un procédé de minimisation.
- ♣ Quand il s'agit d'autres paramètres (exposants de Slater, coefficients de contraction...) c'est la deuxième condition qui est satisfaite car, dans cette approche, les fonctions d'onde de base sont indépendantes du champ électrique.

CHAPITRE III

Analyse expérimentale de la distribution de charge de la molécule DMACB

III.1. Introduction :

Le 4,4 de diméthyle amino cyano biphenyl cristal (DMACB) est caractérisé par son activité optique non linéaire. Le transfert de charge intra moléculaire de cette molécule provient principalement de la transmission électronique entre deux groupes : l'électro-accepteur (cyano) et électro-donneur (di-méthyl-amino). Dans le domaine de l'optique non linéaire(NLO), les cristaux moléculaires organiques ont suscité beaucoup d'intérêt en raison principalement de leur transparence optique et l'efficacité optique, qui peut être supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celles des meilleurs matières minérales connues. Parmi eux, les molécules de deuxième ordre NLO organiques ont été largement étudiés par les chimistes expérimentaux et théoriques en raison de leur haute électro (EO) coefficients, le traitement facile, ainsi que de faibles constantes diélectriques [53-54].

Ces molécules sont préparés avec donneur-accepteur approprié (D, A) reliées par un couple émetteur groupe T (π -electron) [55-59]. Ce type de molécules est connu sous le terme molécules push-pull.

Le composé DMACB cristallise dans le non-Centro symétrique groupe spatial Cc avec quatre molécules dans la cellule unitaire. Sa structure est représentée sur la Fig. 1 .Le présent travail porte sur l'analyse structurale et la distribution de densité de charge électronique de la molécule d' DMACB en utilisant les données de diffraction des rayons X à haute résolution réalisées à 123 K. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le XD progiciel basé sur le Hansen - Coppens chargé modèle de densité [60].

Un élément majeur de ce paquet est un programme pour le montage des moindres carrés des données expérimentales [61].

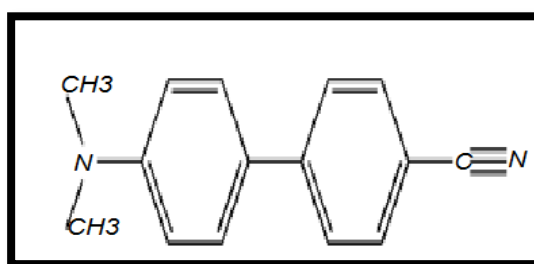


Figure.III.1. Structure chimique de DMACB.

III.2. Données expérimentales:

Les données cristallographiques ont été obtenues à 123 K sur un diffractomètre CAD4 utilisant le graphite à rayonnement monochromatique Mo K α . Un cristal de dimensions 0.2x0.2x0.15 mm a été utilisé pour la collecte des données. Le cristal de haute qualité a été refroidi en utilisant une modification de En raf Nonius système d'écoulement de gaz d'azote. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de raffinement en utilisant centrée angulaire 25 postes de réflexions avec $11 \leq \theta \leq 25$.

Les profils des différentes réflexions ont été mesurés en utilisant θ -2 θ étape de méthode de balayage. Un total de 13 796 intensités a été enregistré jusqu'à 2θ de 59,7. Seules les réflexions sélectionnées avec des intensités importantes ont été recueillies dans la gamme de θ d'ordre élevé. Les données fusionnées pour donner 6501 réflexions indépendantes. Seules les 5729 réflexions pour lesquels $I \geq 3\sigma(I)$ ont été utilisés pour le raffinement.

Les atomes d'hydrogène ont été localisés par synthèse différence de Fourier. La réduction des données et l'analyse des erreurs ont été effectuées en utilisant le programme de Blessing (1989). [62]

Le dispositif expérimental de détails et de données de cristal sont présentés dans le tableau III.1. La structure cristalline a été validée et déposé au Centre de données cristallographique de Cambridge avec le numéro de dépôt CCDC 876507. Les détails peuvent être obtenus gratuitement charger du Centre de données cristallographique de Cambridge. Notre objectif est la détermination de la structure dimethyl amino cyano biphényl par l'utilisation de la méthode expérimentale par la diffraction des rayons X en utilisant le logiciel MOPRO.

Tableau III.1 : Caractéristiques cristallographiques et data expérimentales.

Caractéristiques de cristal	
Formule chimique	$C_{15}H_{14}N_2$
Poids de formule chimique	222
Cellule mise	Monoclinique
Groupe d'espace	Cc
a / Å	$9,503 \pm 2$
b / Å	$16,429 \pm 6$
c / Å	$8,954 \pm 4$
β / ($^\circ$)	$122,040 \pm 3$
V / Å^3	$1185,01 \pm 8$
Z	2
D_x / mg.m^{-3}	1.40 ± 01
Type de rayonnement	Mo $K\alpha$
Longueur d'onde / Å	0,71073
Nombre de réflexions pour les paramètres cellulaires	25
gamme de θ / ($^\circ$)	2 -29,6
μ / cm^{-1}	0,69
Température / K	123 (1)
Forme Crystal	Prism
La taille des cristaux / mm	$0.2 \times 0.2 \times 0.15$
Cristal couleur	colore
Enregistrement des données	
Diffractomètre	Nonius CAD – 4
Méthode d'enregistrement des données	$\theta - 2\theta$
$2\theta_{\text{max}}$	59,7
Nombre de réflexions mesurées	13796
Nombre de réflexions indépendantes	6501
Nombre de réflexions observées	5729
Critère de réflexions observées	$I \geq 3\sigma(I)$
R_{int}	0,018
Limites pour les valeurs h,k,l	$0 \rightarrow h \rightarrow 11$ $0 \rightarrow k \rightarrow 12$ $-12 \rightarrow l \rightarrow 12$
Nombre de réflexions standards	3

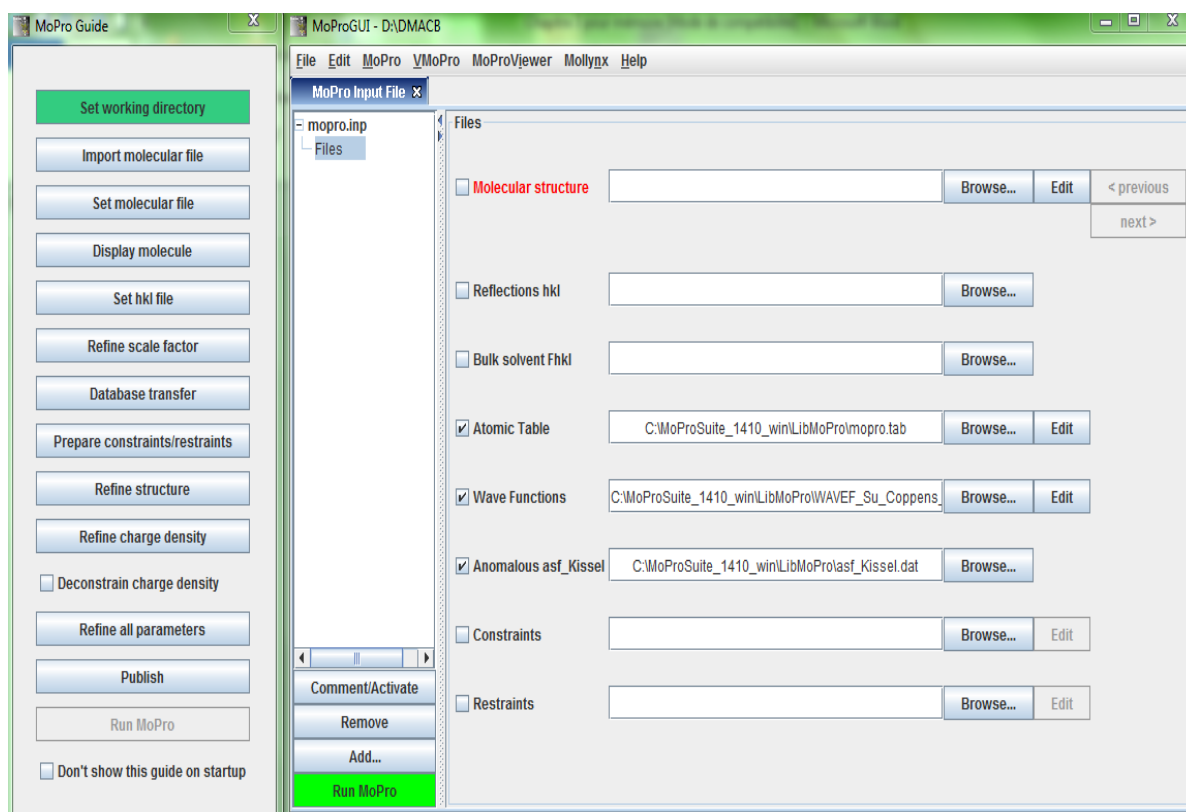
III.3. Logiciel Cristallographique *MoPro* :

III.3.1. Généralité :

Le projet qui nous a été proposé porte sur logiciel MoProViewer. C'est un logiciel réalisé et utilisé par le Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM3B) pour analyser la densité électronique des molécules cristallisées. Il répond à des besoins de visualisation moléculaire spécifiques à la cristallographie. Le logiciel ayant déjà une base fonctionnelle, notre rôle était d'ajouter de nouvelles fonctionnalités ainsi que d'effectuer certaines corrections de bugs. Cependant nos objectifs ont rapidement changés et nous avons finalement repensé et implémenté une nouvelle architecture. Nous verrons donc pourquoi l'architecture existante n'était pas satisfaisante puis nous aborderons les démarches suivies afin d'ajouter de nouvelles fonctionnalités et de corriger les problèmes existants.

III.3.2. Un programme plein d'ambition :

MoPro est ce que l'on peut appeler un programme "modulaire". Il regroupe différents programmes se complétant et quasi indépendants :



CHAPITRE III Analyse expérimentale de la distribution de charge de la molécule DMACB

- ImportToMoPro, qui permet de convertir différents types de fichiers au format MoPro
- VMoPro qui à partir de fichier MoPro permet de visualiser les molécules et leurs propriétés en deux dimensions :
 - Densité Electronique ρ Statique et Fourier
 - Potentiel Electrostatique
 - Gradient Densité ou Champ Electricque
 - Laplacien $\Delta\rho$, points critiques $\nabla\rho = 0$
- MoProGUI, l'interface entre les différents sous-programmes

L'une des originalités de ce logiciel est de combiner plusieurs langages:

Pascal, Java, C++... [63]

- MoPro Viewer est un outil de visualisation de molécules développé par B. Guillot en langage C++. Il est interfacé avec VMoPro pour le calcul de cartes 2D ou 3D des propriétés multipolaires. [64]

a) Il faut remplacer Jmol :

MoPro utilise également un autre sous-programme, JMol, dans sa version greffon. C'est un logiciel OpenSource écrit en Java et disposant de nombreuses fonctionnalités. Il permet de visualiser des molécules et leurs caractéristiques en trois dimensions. Cependant le LCM3B n'était pas entièrement satisfait par ce programme, du fait de sa lourdeur, de l'impossibilité de lire des fichiers MoPro (format créé par le LCM3B) et de l'absence de certaines fonctions spécifiques à la cristallographie.

C'est pourquoi le projet MoProViewer a été lancé, afin de remplacer JMol au sein de MoPro et d'étendre les possibilités de la visualisation 3D. Les avantages qu'apportent un développement en interne sont nombreux : maîtrise du code, ajouts simplifiés de fonctionnalités, meilleure intégration à MoPro...

b) Principes de fonctionnement :

MoProViewer a pour but principal de permettre la visualisation de molécules en trois dimensions. Les données nécessaires à cette visualisation sont stockées dans des fichiers sous différents formats :

CHAPITRE III Analyse expérimentale de la distribution de charge de la molécule DMACB

Les fichiers de la Protein Data Bank (PDB) : La PDB est une banque mondiale de données sur les molécules, consultable par tout le monde sur internet (<http://www.pdb.org>). Tous les biologistes peuvent proposer des molécules, qui seront consultables une fois validées.

- les fichiers MoPro : Ce format à été mis au point par le LCM3B pour son logiciel MoPro. Il décrit des molécules avec notamment des informations concernant les coordonnées, la charge et les liaisons entre atomes.

C'est à partir de ces deux formats de fichiers que MoProViewer doit être capable en premier lieu d'afficher les molécules, et ensuite d'afficher et de calculer diverses propriétés, comme nous le verrons par la suite. Il y a donc deux aspects des programmes à rendre cohérents :

- La représentation des molécules au sein du programme, qui doit permettre un accès facile et rapide aux données out en minimisant l'occupation mémoire.

La représentation graphique des molécules, devant être la plus interactive possible, tout en conservant un minimum des habitudes que peut avoir l'utilisateur sur les programmes phares de visualisation moléculaire comme par exemple RasMol, PyMOL. Un autre point essentiel de MoProViewer est son mode de fonctionnement, qui doit justement être double. En effet il doit pouvoir d'exécuter de deux façons différentes : en tant que programme indépendant (standalone) et en tant que greffon (plugin). Tout au long de la programmation du logiciel, il faudra donc garder à l'esprit que celui-ci doit pouvoir s'exécuter dans ces deux modes.

Il a donc été choisi de faire le développement en standalone en anticipant la mise en place du mode greffon. On peut noter ici que la partie greffon à été laissée de côté durant le stage, pour se concentrer sur le cœur du programme. [63]

III.4. Détermination structurale de DMACB :

III.4.1. Affinement structurale :

Les intensités de 6501 réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, sont réduites en 5721 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé $C_{15}H_{14}N_2$, en se basant sur les méthodes directes. Les extinctions systématiques observées on conduit au groupe d'espace Cc. La résolution de la structure a été menée par les méthodes directes du programme **SHELX S-97**. Des séries de Fourier-différences ont été utilisées pour placer les atomes manquants. A l'aide d'un programme de moindre carrés **SHELXL-97**,

L'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotropes donne aux facteurs de reliabilité pondéré ωR_2 la valeur 0.3371 et non pondéré R_1 la valeur 0.118 . L'affinement des paramètres d'agitation thermique anisotropes de ces atomes réduit les valeurs de ωR_2 à 0.2088 et de R_1 à 0.061.

Les atomes d'hydrogène sont positionnés par des séries de Fourier-différences, leurs positions atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotrope ont été affinés pour donner des valeurs finales de reliabilité ainsi que l'estimé de la variance (G.O.F) suivante : $\omega R_2 = 0.1639$; $R_1 = 0.0428$; G.O.F = 0.954.

La numérotation des atomes correspond à celle de la figure III.2, vue en perspective de la molécule dessinée à l'aide du programme Cameron.

Les paramètres positionnels affinées sont résumés dans le tableau III.2. Le tableau III.3 regroupe les paramètres d'agitation thermique anisotrope de différents atomes de la molécule étudiée.

Tableau III.2 : Paramètres des positions atomiques de la molécule.

Atomes	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
N1	-0.369	0.374	-0.458
N2	0.362	0.373	1.006
C1	-0.037	0.450	0.171
H1	0.056	0.509	0.216
C2	-0.139	0.448	-0.022
H2	-0.085	0.518	-0.003
C3	-0.194	0.372	-0.107
C4	-0.168	0.301	-0.020
H4	-0.226	0.231	-0.088
C5	-0.077	0.302	0.165
H5	-0.037	0.236	0.169
C6	-0.010	0.375	0.260
C7	0.0795	0.374	0.446
C8	0.031	0.328	0.548
H8	-0.077	0.282	0.474
C9	0.125	0.331	0.732
H9	0.005	0.347	0.705
C10	0.266	0.376	0.819
C11	0.321	0.420	0.725
H11	0.397	0.477	0.730
C12	0.235	0.422	0.545
H12	0.335	0.439	0.487
C13	-0.287	0.375	-0.296
C14	0.524	0.410	1.094
H14A	0.643	0.431	1.207
H14B	0.434	0.447	1.086
H14C	0.595	0.477	1.053
C15	0.298	0.342	1.108
H15A	0.249	0.319	1.192
H15B	0.214	0.288	1.053
H15C	0.202	0.345	1.098

Tableau III.3: Paramètres thermiques anisotropies

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
N1	0.035022	0.035362	0.018560	0.002503	0.012930	-.000096
N2	0.017952	0.030722	0.011989	-.007142	0.007522	-.001013
C1	0.014915	0.017056	0.020213	-.001194	0.010474	0.001446
H1	0	0	0	0.114366	-.234986	-.050536
C2	0.015564	0.012220	0.007073	-.000971	0.002788	-.000316
H2	0.233585	0.100392	0.211206	0.136823	0.182545	0.107070
C3	0.015974	0.023889	0.009218	-.005704	0.006565	-.006808
C4	0.015956	0.013855	0.007453	-.002972	0.003670	-.002008
H4	0.037782	0.063232	0	0	0	0
C5	0.016873	0.015081	0.017386	0.000216	0.010258	0.000975
H5	0.270784	0	0.193207	0	0	0
C6	0.014042	0.012489	0.011743	-.002210	0.006815	-.001051
C7	0.014547	0.011597	0.013558	0.000327	0.007454	0.001480
C8	0.015005	0.016112	0.007785	-.004272	0.004690	-.001525
H8	0.264430	0.038274	0.045717	0.114476	0.153841	0.068698
C9	0.016333	0.020219	0.012117	-.004414	0.008906	-.000512
H9	0.101850	0.126199	0.213003	-.101940	0.097878	-.166744
C10	0.012408	0.008700	0.012842	0.000088	0.005930	-.001831
C11	0.015913	0.020600	0.014290	-.004269	0.008316	-.000381
H11	0.108007	0.299084	0.060545	-.054908	0.105823	-.100967
C12	0.013028	0.017718	0.008614	-.003485	0.004503	0.000075
H12	0.171571	0.027328	0	0	0	0
C13	0.018618	0.023038	0.013637	0.004180	0.006568	0.002088
C14	0.013246	0.030646	0.011179	-.004221	0.003087	-.002607
C15	0.017366	0.027770	0.009226	-.001902	0.007313	0.003357

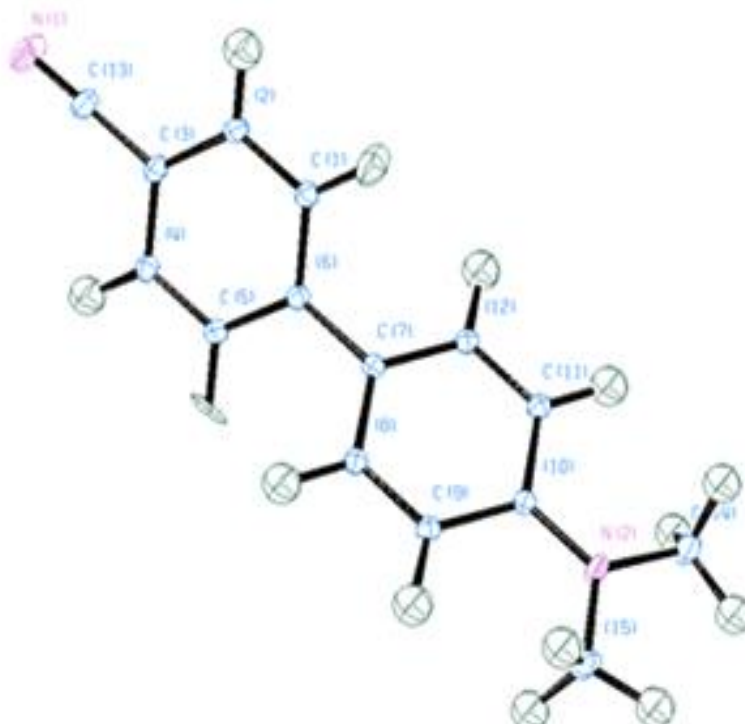


Figure III.2: Ellipsoïdale d'agitation thermique des différents atomes de la molécule DMACB.

III.4.2. Analyse structurale de la molécule :

La résolution de la structure conduit à la détermination des positions atomiques x_j , y_j , z_j mais le plus intéressant pour les chimistes c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres.

A cet effet, on décrit la structure par ces longueurs de liaisons et les angles de valence ainsi que les angles de torsion [Kier, L.B., (1999)] et [Gershel, A., (1995)].

III.4.2.a. Longueurs des liaisons chimiques :

Soient ΔX , ΔY , ΔZ les différences de coordonnées entre un atome A et B. D'après la figure III.3, le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. \overline{AB} est le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives ΔX , ΔY , ΔZ et de coordonnées absolues $a\Delta X$, $b\Delta Y$, $c\Delta Z$. La longueur de la liaison AB est donnée par:

$$AB^2 = a^2(\Delta X)^2 + b^2(\Delta Y)^2 + c^2(\Delta Z)^2 + 2ab \Delta X \Delta Y \cos\gamma + 2bc \Delta Y \Delta Z \cos\alpha + 2ca \Delta Z \Delta X \cos\beta$$

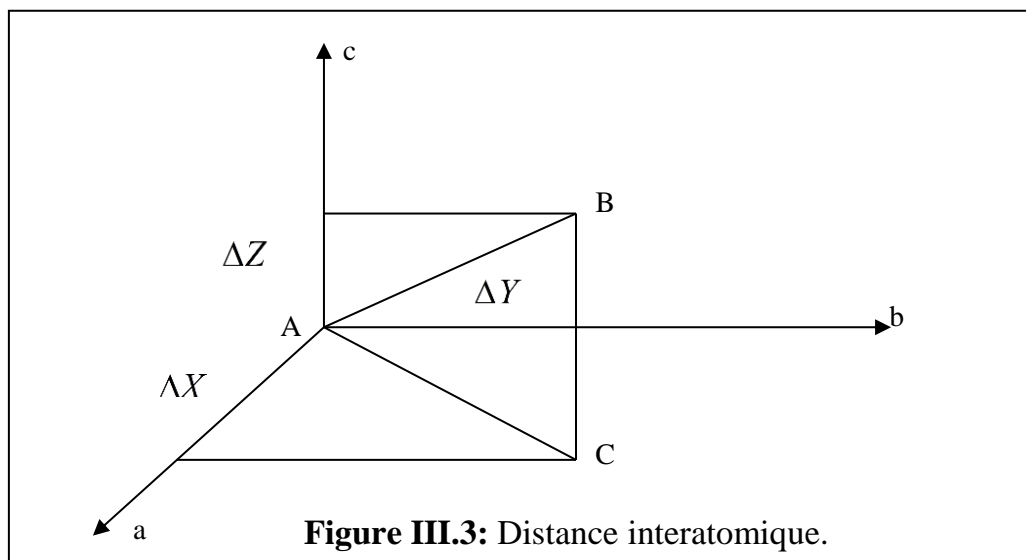


Tableau III.4 : Distances interatomiques en (Å).

Atome 1	Atome 2	Distances	Atome 1	Atome 2	Distances
C4	C5	1.412	C8	C9	1.397
C4	C3	1.361	C8	H8	1.153
C4	H4	1.274	C11	C10	1.413
C5	C6	1.408	C11	H11	1.172
C5	H5	1.140	C9	C10	1.367
C6	C1	1.419	C9	H9	1.067
C6	C7	1.413	C10	N2	1.415
C1	C2	1.464	C13	N1	1.228
C1	H1	1.243	N2	C14	1.434
C2	C3	1.406	N2	C15	1.446
C2	H2	1.248	C14	H14 _c	1.433
C7	C12	1.479	C14	H14 _a	1.094
C7	C8	1.438	C15	H15 _c	0.864
C12	C11	1.363	C15	H15 _b	1.112
C12	H12	1.334	C15	H15 _a	1.127

III.4.2. b. Angle de Valence :

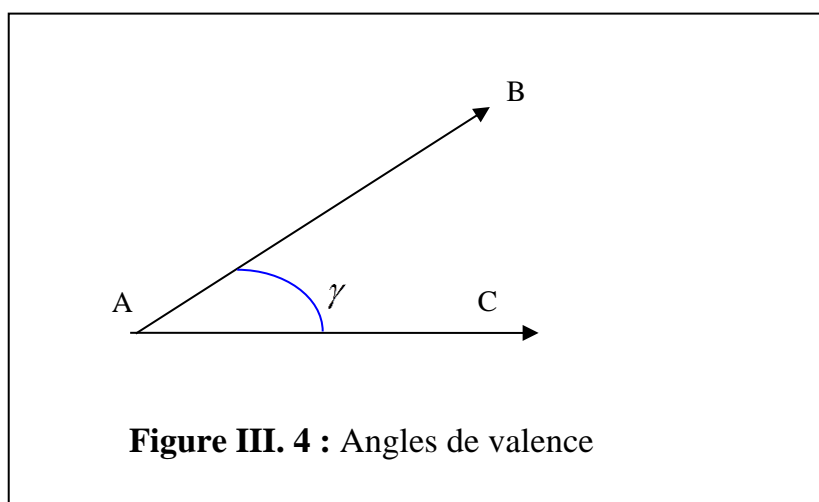
Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille figure III.4, le produit scalaire entre deux vecteurs \vec{AB} et \vec{AC} est donnée par:

$$\vec{AB} \vec{AC} = AB AC \cos \gamma$$

$$\vec{AB} \vec{AC} = a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C$$

$\Delta X_B, \Delta Y_B, \Delta Z_B$ (Les coordonnées de B).

$\Delta X_C, \Delta Y_C, \Delta Z_C$ (Les coordonnées de C).



L'angle de valence $B\hat{A}C = \gamma$ est donnée par:

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C}{AB AC} \tag{III. 1}$$

Les valeurs des angles de valence sont reportées dans le tableau III. 5.

Tableau III.5 : Angle de valence (degré) du DMACB.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	angles	Atome 1	Atome 2	Atome 3	angles
C5	C4	C3	118.05	C9	C8	H8	120.63
C5	C4	H4	114.49	C12	C11	C10	122.59
C3	C4	H4	127.25	C12	C11	H11	90.05
C4	C5	C6	121.56	C10	C11	H11	143.48
C4	C5	H5	90.25	C8	C9	C10	120.87
C6	C5	H5	138.27	C8	C9	H9	78.93
C5	C6	C1	120.61	C10	C9	H9	126.61
C5	C6	C7	120.15	C11	C10	C9	119.94
C1	C6	C7	119.19	C11	C10	N2	120.80
C6	C1	C2	117.13	C9	C10	N2	119.11
C6	C1	H1	128.17	C10	N2	C14	117.93
C2	C1	H1	108.40	C10	N2	C15	122.22
C1	C2	C3	118.77	C14	N2	C15	119.70
C1	C2	H2	81.55	N2	C14	H14 _b	66.32
C3	C2	H2	154.77	N2	C14	H14 _a	156.06
C4	C3	C2	123.65	N2	C14	H14 _c	136.66
C4	C3	C13	120.81	H14 _b	C14	H14 _a	107.00
C2	C3	C13	115.52	H14 _b	C14	H14 _c	90.48
C6	C7	C12	119.29	H14 _a	C14	H14 _c	66.92
C6	C7	C8	123.60	N2	C15	H15 _a	177.54
C12	C7	C8	117.10	N2	C15	H15 _b	116.90
C7	C12	C11	118.63	N2	C15	H15 _c	132.97
C7	C12	H12	124.60	H15 _a	C15	H15 _b	65.52
C11	C12	H12	110.82	H15 _a	C15	H15 _c	47.24
C7	C8	C9	120.81	H15 _b	C15	H15 _c	62.94
C7	C8	H8	118.03				

c)- Angles de torsion :

On appelle angles de torsion, l'angle de rotation avec lequel la molécule tourne autour d'une liaison chimique (Figure III.5).

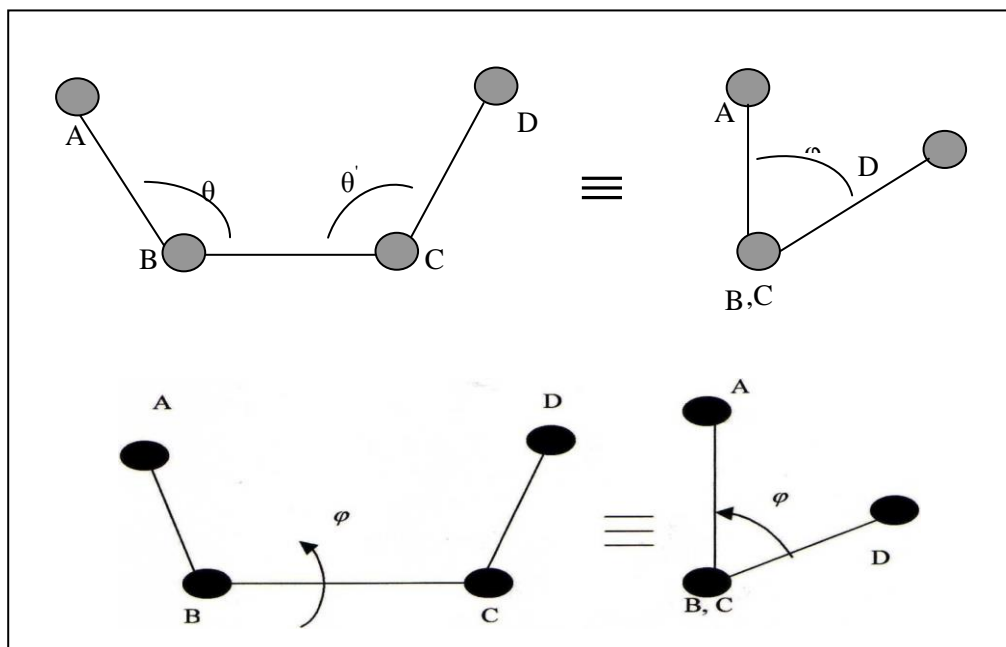


Figure III. 5: Angles de torsion.

Soient quatre atomes A, B, C et D, l'angle de torsion est définis par l'expression suivante :

$$\cos \varphi = \frac{(\overline{AB \cdot BC})(\overline{BC \cdot CD})}{AB(BC)^2 CD \sin \theta_{ABC} \sin \theta_{BCD}} \quad (\text{III} - 2)$$

Les valeurs des angles de torsion sont reportées dans le tableau III. 6. Les résultats de l'analyse structurale sont comparables à ceux donnés dans la littérature à savoir:

- La valeur moyenne des liaisons aromatiques est de 1.395 Å
- La longueur de la liaison Carbone- azote est de 1.4236 Å

Rappelons que la longueur de liaison carbone- hydrogène a été fixée à la valeur théorique de 1.08.

Tableau III.6 : Angles de torsion (degré) du DMACB.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angles
C3	C4	C5	H5	154.00
H4	C4	C5	C6	177.00
H4	C4	C5	H5	30.00
C5	C4	C3	C13	179.00
H4	C4	C3	C2	173.00
C4	C5	C6	C7	179.00
H5	C5	C6	C1	136.00
H5	C5	C6	C7	45.00
C5	C6	C1	H1	147.00
C7	C6	C1	C2	176.00
C7	C6	C1	H1	34.00
C5	C6	C7	C12	137.00
C5	C6	C7	C8	41.00
C1	C6	C7	C12	45.00
C1	C6	C7	C8	136.00
C6	C1	C2	H2	168.00
H1	C1	C2	C3	149.00
H1	C1	C2	H2	166.00
C1	C2	C3	C4	5.00
C1	C2	C3	C13	176.00
H2	C2	C3	C4	145.00
H2	C2	C3	C13	36.00
C6	C7	C12	C11	179.00
C6	C7	C12	H12	28.00
C8	C7	C12	H12	150.00
C6	C7	C8	C9	179.00

Tableau III.6 : Angles de torsion (degré) du DMACB (suite)

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angles
C12	C7	C8	H8	179.00
C7	C12	C11	H11	164.00
H12	C12	C11	C10	156.00
H12	C12	C11	H11	41.00
C7	C8	C9	H9	125.00
H8	C8	C9	H9	177.00
C12	C11	C10	N2	178.00
H11	C11	C10	C9	152.00
H11	C11	C10	N2	31.00
C8	C9	C10	N2	177.00
H9	C9	C10	C11	100.00
H9	C9	C10	N2	83.00
C11	C10	N2	C14	169.00
C11	C10	N2	C15	169.00
C9	C10	N2	C14	169.00
C9	C10	N2	C15	15.00
C10	N2	C14	H14 _b	96.00
C10	N2	C14	H14 _a	175.00
C10	N2	C14	H14 _c	30.00
C15	N2	C14	H14 _b	78.00
C15	N2	C14	H14 _c	144.00
C10	N2	C15	H15 _a	133.00
C10	N2	C15	H15 _b	36.00
C10	N2	C15	H15 _c	40.00
C14	N2	C15	H15 _a	41.00
C14	N2	C15	H15 _b	147.00
C14	N2	C15	H15 _c	135.00

III.4.3. Liaisons hydrogènes:

La liaison hydrogène ou pont hydrogène est une force intermoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote et le fluor. L'intensité d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des forces de van der Waals.

On pensait à l'origine que l'électron de l'atome d'hydrogène était partagé entre les molécules liées ^[1], et donc que cette liaison hydrogène était quasi-covalente. Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur :

- le donneur possède une case quantique vide est composé d'un composé à H acide, c'est-à-dire un atome d'hydrogène lié à un hétéroatome (comme dans les amines, alcools, thiols) ;
- l'accepteur est composé d'un hétéroatome (uniquement azote, oxygène ou fluor) porteur d'un doublet non liant.

Lorsqu'une liaison hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance d'environ 0,25 nm. Toutes les erreurs en position de l'atome H produiront des erreurs fortement corrélées dans les populations dipolaires d'un hydrogène.

Dans la maille cristalline du composé DMACB, Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes sont au nombre neuf Tableau III.7. Il y a quatre molécules dans la maille dans un système monoclinique. L'empilement moléculaire cristallin est présenté dans la figure III.6.

Tableau III.7 Différentes liaisons hydrogène possibles

Donneur-H (Å)	Donneur...Accepteur (Å)	H...Accepteur (Å)	Donneur-H ...Accepteur (°)
C8---H8	C8---N2	H8---N2	C8---H8---N2
0.93	3.65	2.94	133.41
C12---H12	C12---N2	H12---N2	C12---H12---N2
0.93	3.65	2.94	133.53
C14---H14A	C14---N1	H14A---N1	C14---H14A---N1
1.08	3.57	2.53	167.21
C15---H15A	C15---N1	H15A---N1	C15---H15A---N1
0.96	3.58	2.54	166.28
C14---H14C	C14---N1	H14C---N1	C14---H14C---N1
0.96	3.78	2.86	160.92
C15---H15C	C15---N1	H15C---N1	C15---H15C---N1
0.96	3.78	2.86	160.51

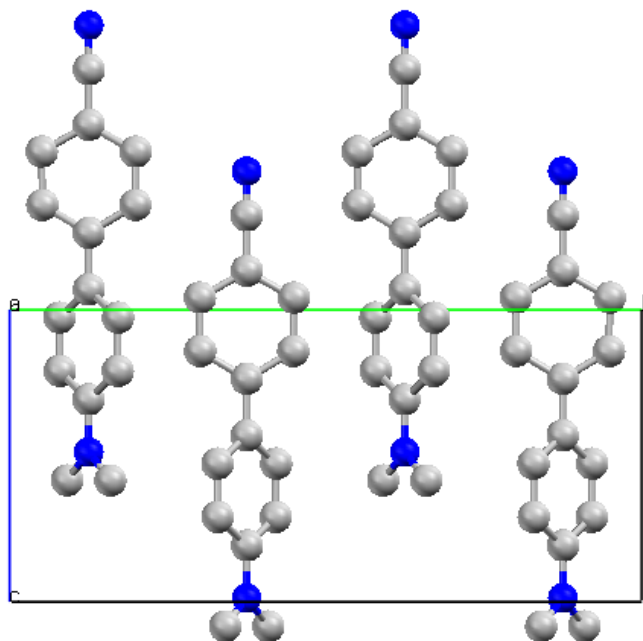


Figure III.6 : Empilement de la molécule DMACB dans la maille cristalline.

CHAPITRE III Analyse expérimentale de la distribution de charge de la molécule DMACB

III.5. Affinement de la charge :

III.5.1. Affinement de Kappa

L'affinement kappa a été réalisé en prenant toutes les réflexions dont l'intensité vérifie $I \geq 3\sigma(I)$. Au terme de quelques cycles d'affinement des coefficients de contraction- dilatation k et des coefficients de population de valence en appliquant la méthode des moindres carrés, les facteurs de confiance se sont réduits aux valeurs données dans le tableau III.8. Les coefficients de population de valence ainsi que les coefficients de contraction-dilatation k à l'issue de cet affinement sont représentés dans le tableau III.9.

Cette méthode est d'accord pour l'évaluation du signe positif des charges nettes pour les atomes H et négative pour les charges dans les atomes N.

Tableau III.8 : Facteur de confiance de l'affinement Kappa

N_O	N_V	R	K
1809	62	0.016	0.28

Tableau III.9 : Coefficients de population de valence et charges nettes atomiques (e^-)

Atomes	kappa 1	Pv	q
N1	0.994	5.357	-0,036
N2	0.998	5.158	0,086
C1	0.998	4.784	0,111
H1	1.168	0.595	0,068
C2	1.007	4.247	0,223
H2	1.168	0.975	0,068
C3	0.969	4.457	-0,526
C4	1.007	4.227	0,223
H4	1.169	0.875	0,068
C5	0.998	4.445	0,111
H5	1.169	1.223	0,068
C6	0.998	4.613	0,021
C7	0.998	4.484	0,021
C8	1.007	4.744	0,223
H8	1.169	0.979	0,335
C9	0.971	4.176	-0,068
H9	1.163	0.391	0,327
C10	1.024	3.880	0,022
C11	1.018	3.730	0,265
H11	1.163	1.061	0,327
C12	1.007	4.522	0,223
H12	1.169	0.931	0,068
C13	1.003	4.226	-0,013
C14	0.986	4.385	-0,07
H14A	1.157	0.951	0,105
H14B	1.157	0.901	0,105
H14C	1.157	0.296	0,105
C15	0.986	4.097	-0,07
H15A	1.157	0.884	0,105
H15B	1.157	1.119	0,105
H15C	1.157	1.053	0,105

CHAPITRE III Analyse expérimentale de la distribution de charge de la molécule DMACB

III.5.2. Affinement multipolaire :

Nous avons développé la densité de valence jusqu'au niveau des octupoles ($l=3$) pour les atomes de carbone et d'azote ; et jusqu'au niveau des dipôles pour les atomes de carbone et d'hydrogène. Les populations P_{lm} à affiner figurent dans le tableau III.11.

Après convergence de tous les paramètres, nous avons obtenus les facteurs de confiance donnés par le tableau III.10. Nous remarquons que ces facteurs ont diminué par rapport à ceux obtenus avec l'affinement à grands angles. Ces résultats confirment le choix de notre modèle et prouvent sa capacité à décrire la densité électronique dans ce type de composé.

Nous avons commencé l'affinement multipolaire par la prise en compte des paramètres de position et d'agitation thermique, de population de valence et des coefficients k obtenus au paragraphe précédent. Nous avons libéré par la suite les coefficients multipolaires (Tableau III.12) en alternance avec quelques cycles d'ajustement des positions et des autres paramètres. En fin d'affinement nous avons libéré les coefficients k' .

Les coefficients de population de valence sont rassemblés avec les valeurs des paramètres multipolaires à la fin de l'affinement dans le tableau III.13.

Tableau III.10 : Facteurs de confiance de l'affinement multipolaire.

	NO	NV	R	K
Affinement multipolaire	1809	331	0.011	0.28

Tableau III.11 : Paramètres P_{lm} affinables

(1 : Paramètre affiné ; 0 : paramètre non affiné)

Atomes	Monopôle	Dipôles			Quadripôles				Octapôles							
	00	11	11	1	2	21	21	22	22	3	31	31	32	32	33	33
N1, N2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C1,C2,C3C4,C5,	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C7,C8,C9,C10,	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C13	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C14, C15	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
H1, H2, H4, H5	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H8, H9,	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H15A, H15B,	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H15A, H15B,	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Atomes	P _v	d1	d2	d 3	q1	q2	q3	q4	q5	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7
N1	5.3570	-0.17	-0.28	0.523	0.069	0.022	-0.13	0.031	0.026	0.279	0.003	-0.002	0.013	0.015	-0.23	-0.37
N2	5.1577	0.262	-0.002	0.078	0.130	-0.004	0.008	-1.21	0.057	0.013	-1.43	-0.27	-0.31	0.005	-1.61	-0.16
C1	4.7838	0.438	0.094	0.036	-1.71	-0.007	-0.30	0.280	-0.27	0.026	-0.83	0.002	0.012	0.055	-0.643	0.010
C2	4.2473	-2.85	0.083	-1.43	-1.07	-0.15	-0.005	0.205	-0.66	0.014	0.377	0.005	-0.39	0.035	-2.96	0.006
H1	0.5952	0	0	0.022	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3	4.4567	0.125	-0.084	0.018	-2.03	0.031	-0.16	-0.41	0.008	0.001	-0.80	0.012	-0.37	-0.29	0.209	-0.11
H2	0.9747	0	0	0.186	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C4	4.22700	0.183	-0.051	-0.23	0.045	-0.46	-0.18	0.205	-0.45	-0.14	0.188	-0.52	0.025	-0.37	0.108	-0.13
H4	0.8748	0	0	-0.22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C5	4.4454	0.003	0.022	0.076	-1.47	-0.001	0.038	-0.003	-0.58	-0.36	0.153	-0.26	0.016	-0.16	-5.15	-0.007
H5	1.2227	0	0	0.057	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6	4.6127	-0.58	0.010	0.011	-0.44	0.051	-0.006	-2.79	0.046	-0.32	0.162	0.008	-0.07	-0.18	0.125	-0.21
C7	4.4842	0.323	0.048	-0.45	-0.84	-0.16	0.015	-1.65	-0.09	0.021	-1.39	0.019	-0.09	-0.38	-4.19	-0.09
C8	4.7438	0.187	-0.063	-0.11	0.015	-0.11	0.010	0.332	0.029	0.029	0.205	0.022	-0.50	0.002	0.024	0.001
H8	0.9797	0	0	-1.79	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C9	4.1758	-0.14	0.235	-0.59	-1.20	0.016	-0.16	0.113	-0.67	-0.04	-0.32	-1.66	-0.09	0.003	-3.30	-0.12
H9	0.3914	0	0	0.602	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C10	3.8802	-7.00	-0.58	-0.80	-0.93	0.007	0.041	-1.83	0.013	-0.21	-0.39	0.004	-0.09	-0.06	-2.39	-0.17
C11	3.7300	-2.87	-1.30	-0.22	-0.58	0.046	-0.008	0.221	-0.31	-0.50	-3.02	0.014	-0.003	-0.02	-3.00	0.049
H11	1.0610	0	0	-0.64	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C12	4.5218	0.369	-0.12	0.037	-1.61	-0.56	0.001	0.052	0.008	-0.32	0.051	0.015	-0.17	-0.36	-5.68	-0.26
H12	0.9310	0	0	0.030	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C13	4.2258	0.038	0.049	0.206	0.055	-0.13	0.001	0.089	-0.06	-6.18	0.016	0.015	0.001	0.015	-0.04	0.003
C14	4.3855	-0.18	-1.80	-4.81	0.001	-0.39	-0.21	0.051	0.009	0.514	-0.005	0.030	-0.31	0.019	0.090	-0.32
C15	4.0968	0.042	0.044	-2.57	-1.31	0.031	0.017	-0.25	-0.29	0.234	0.022	0.017	-0.45	0.009	-0.54	0.082
H14A	0.9515	0	0	0.546	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H14B	0.9007	0	0	-0.47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H14C	0.2965	0	0	0.263	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H15A	-2.8840	0	0	-2.78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H15B	1.1190	0	0	0.463	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H15C	1.0533	0	0	0.100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau III.12 :
Valeurs des paramètres
Multipolaires affinés pour
chaque atome.
d = dipôle,
q = quadripôle,
o = octapôle

CHAPITRE III Analyse expérimentale de la distribution de charge de la molécule DMACB

Tableau III.13 : Coefficients de population de valence et charges nettes atomiques (e⁻)

Atomes	kappa 2	P _V	q
N1	1.226	5.006	-0,036
N2	0.964	5.216	0,086
C1	1.109	4.045	0,111
H1	0.918	4.045	0,068
C2	1.118	0.924	0,223
H2	0.942	4.045	0,068
C3	1.080	0.924	-0,526
C4	0.929	4.045	0,223
H4	1.153	0.924	0,068
C5	0.990	4.045	0,111
H5	0.952	0.924	0,068
C6	0.875	4.123	0,021
C7	1.011	4.123	0,021
C8	1.118	4.045	0,223
H8	1.063	0.924	0,335
C9	1.150	4.045	-0,068
H9	1.148	0.924	0,327
C10	1.266	3.991	0,022
C11	1.129	4.045	0,265
H11	1.093	0.924	0,327
C12	1.187	4.045	0,223
H12	0.985	0.924	0,068
C13	1.127	4.006	-0,013
C14	1.283	3.875	-0,07
H14A	0.883	3.875	0,105
H14B	0.952	0.974	0,105
H14C	0.908	0.974	0,105
C15	1.059	3.875	-0,07
H15A	1.239	0.974	0,105
H15B	0.911	0.974	0,105
H15C	1.341	0.974	0,105

CHAPITRE III Analyse expérimentale de la distribution de charge de la molécule DMACB

III.6. Cartes de densité de déformation électronique

III.6.1. Cartes de densité de déformation dynamique:

Les paramètres de déformation permettent de calculer les facteurs de diffusion des atomes déformés, et on peut ainsi obtenir les facteurs de structures F_{mul} calculés à partir du modèle utilisé, les quelles interviennent dans le calcul de densité de déformation [65-66].

La densité de déformation dynamique est alors représentée par une série différence entre les facteurs de structure calculés par le modèle multipolaire et les facteurs de structure du modèle des atomes sphériques :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left[\left| F_{mul}(\vec{H}) \right| e^{i\varphi_{mul}(\vec{H})} - \left| F_{sph}(\vec{H}) \right| e^{i\varphi_{sph}(\vec{H})} \right] e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad (III-3)$$

Où $\left| F_{mul}(\vec{H}) \right|$ et φ_{mul} sont le module et la phase du facteur de structure, calculé par le modèle multipolaire. Dans cette définition, le modèle de déformation introduit la convolution de la densité électronique avec l'agitation thermique.

Cette expression permet de filtrer le bruit le font correspondant aux différentes erreurs expérimentales, et donc de décrire plus correctement la distribution de charge autour des différents atomes. Les informations obtenues par les cartes dynamiques sont un premier test de validité du modèle utilisé pour décrire la densité électronique de la molécule.

Les figures (III.7-a-), (III.7-b-), (III.7-c) et (III.7-d) illustrent la densité de déformation dynamique sur le long des liaisons de la molécule DMACB. Nous remarquons que l'introduction les paramètres multipolaires dans le calcul de la densité électronique de déformation, a pour effet d'augmentation la hauteur des pics de densité et de centrer les maxima sur les liaisons.

Nous observons aussi une meilleure résolution des pics qui représentent les doublets libres des atomes. La densité de ces doublets est donc plus importante à la présence de modèle multipolaire.

CHAPITRE III Analyse expérimentale de la distribution de charge de la molécule DMACB

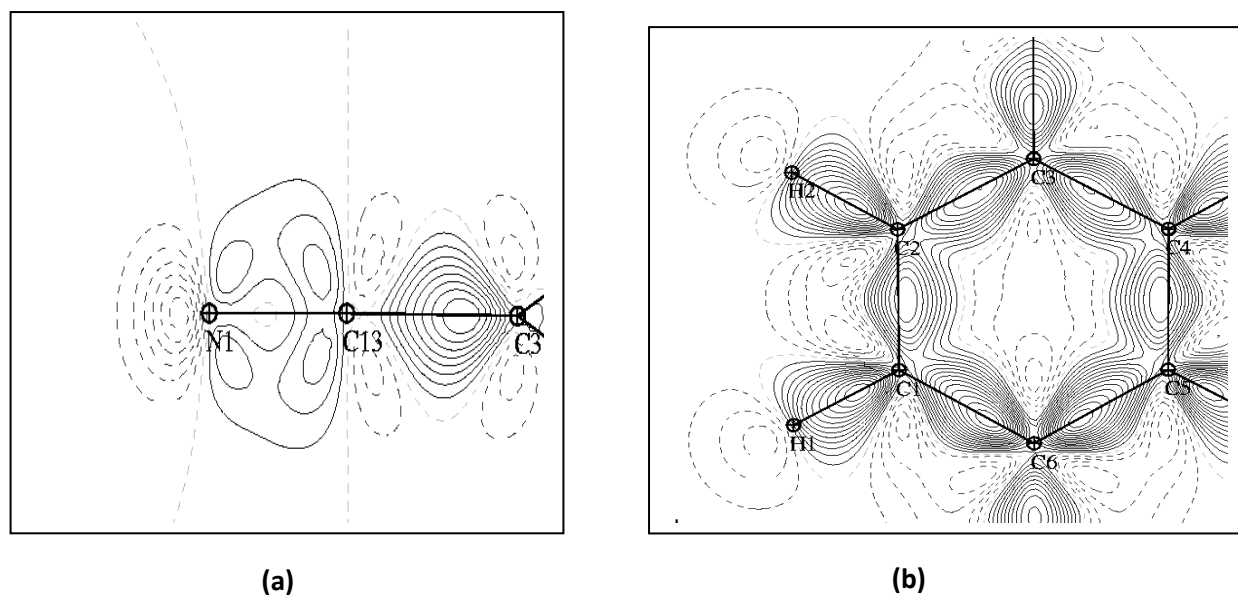


Figure III.7: Carte de densité dynamique avec un pas du contour $0.5 \text{ e} \text{ \AA}^3$

(a) : le plan du groupe cyanome, (b) : le plan du premier cycle aromatique

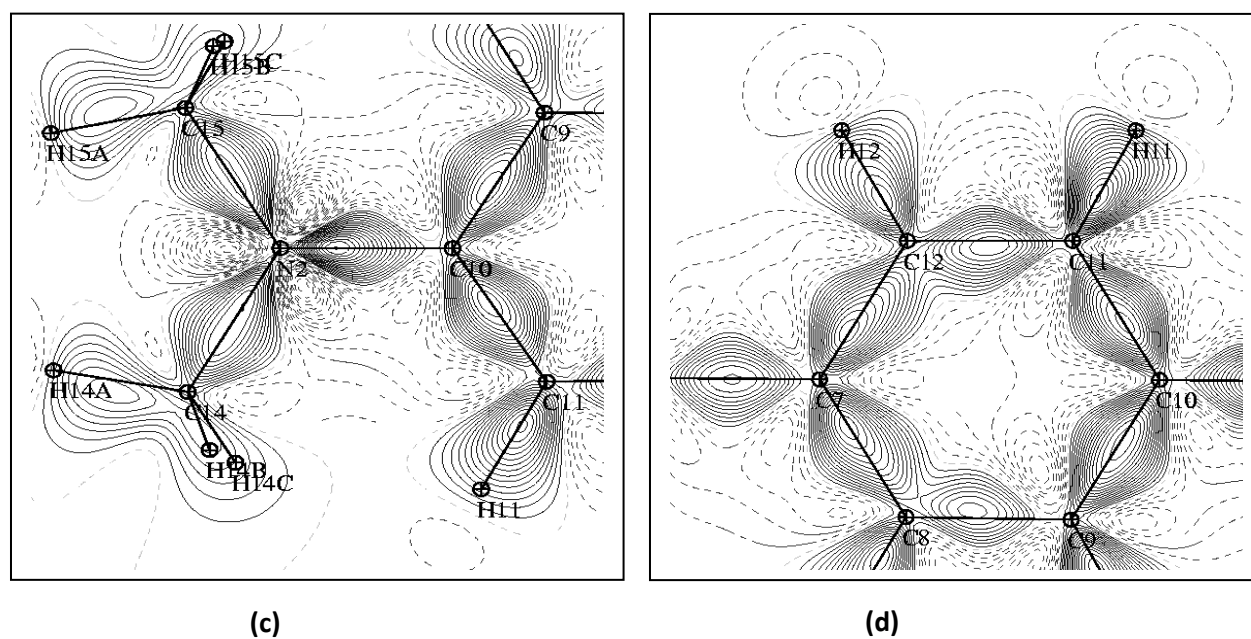


Figure III.6: Carte de densité dynamique avec un pas du contour $0.5 \text{ e} \text{ \AA}^3$

(c) : le groupe dimethyl amino , (d) : le plan du second cycle aromatique .

CHAPITRE III Analyse expérimentale de la distribution de charge de la molécule DMACB

III.6.2. Cartes de densité de déformation résiduelle :

Un autre critère de validité du choix de notre modèle est établi par les cartes de densité résiduelle. Les cartes de densité résiduelles représentent la densité électronique obtenue à partir d'une série différence entre les facteurs de structure observés et ceux calculés par le modèle multipolaire. La densité résiduelle $\Delta\rho_{sph}(\vec{r})$ est donc définie par :

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{mul}(\vec{r})$$
$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(|F_{obs}(\vec{H})| - |F_{mul}(\vec{H})| \right) \cdot e^{-i2\pi\vec{H}\vec{r}} \quad (\text{III-4})$$

Si le modèle utilisé est représentatif de la déformation, très peu de densité électronique devrait apparaître sur les cartes résiduelles. Les pics obtenus sont alors de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Ces cartes représentent ainsi un bon critère du modèle choisi.

En ce qui concerne le composé étudié, l'absence presque totale de pics de densité (Figure III.8) montre bien à quel point le modèle utilisé est efficace pour décrire la densité de distribution de charges dans ce cristal. Ces cartes témoignent également de l'efficacité du formalisme de traitement du spectre brute de diffraction et de l'exactitude des corrections apportées.

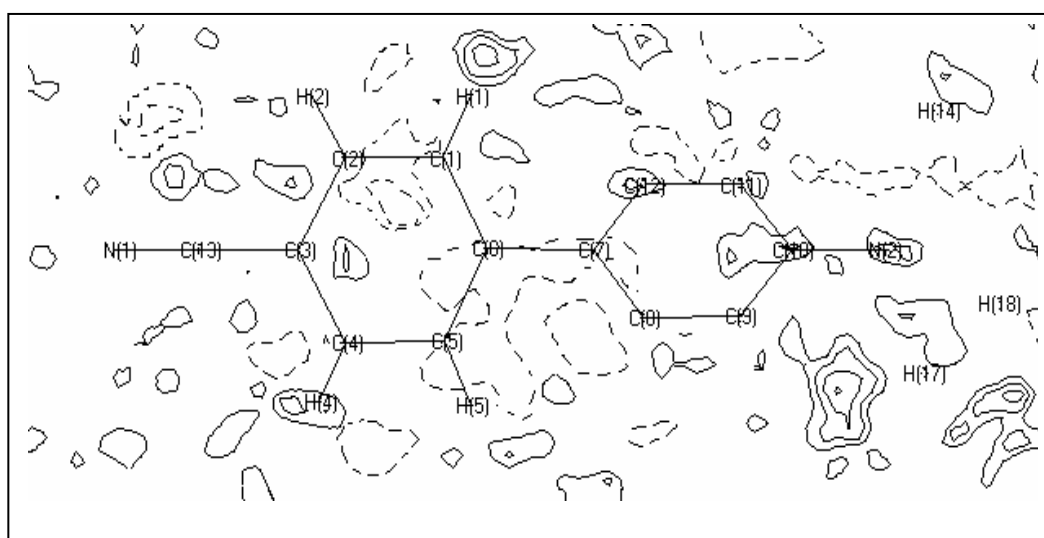


Figure III.8. Densité déformation résiduelle. Pas de contours = $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

CHAPITRE IV

**Analyse théorique des
propriétés structurales,
électronique et optique non
linéaire.**

IV.1.Introduction:

Au cours de ces deux décennies les calculs théoriques ont connu une évolution considérable, et sont devenus aujourd'hui un outil très pratique pour le traitement quantitatif des propriétés moléculaires. Ils offrent aux expérimentateurs une bonne prédiction des grandeurs qu'ils intéressent.

Ce chapitre sera consacré à l'évaluation théorique des différents propriétés telle que : charge nette atomique, moments dipolaire moléculaires, la distribution de la densité électronique et aussi le potentiel électrostatique. En général, il y a deux sortes de méthodes quantiques, disponibles pour les chimistes théoriciens : les méthodes semi-empiriques et les méthodes ab initio.

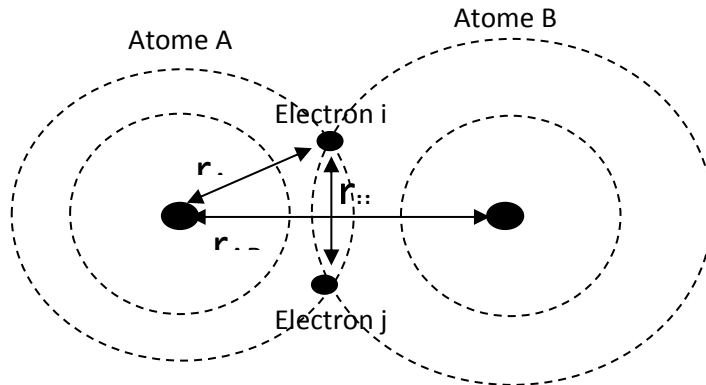
Les méthodes semi-empiriques utilisent le formalisme Hartree-Fock dans le cadre de la théorie des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (L.C.A.O). Les propriétés physico-chimiques des systèmes atomiques ou moléculaires sont déterminées par ces méthodes uniquement pour les électrons de valence. Pour les méthodes ab initio tous les électrons sont pris en compte, c'est –dire que toutes les intégrales mono et bioélectroniques qui apparaissent dans la résolution de l'équation de Schrödinger sont directement calculées. En fait, l'approximation réside dans la forme de la fonction d'onde. Cette fonction d'onde est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater. La résolution de l'équation de Schrödinger se ramène aux équations de Hartree-Fock.

IV.2. Hamiltonien d'un système constitué de N atomes :

Considérons un système constitué de M atomes et N électrons. L'hamiltonien d'un tel système en absence de tout champ extérieur est décrit par

L'expression suivante [67.68] :

$$H = \sum_A^M \frac{h}{8\pi^2 M_A} \cdot \nabla_A^2 + \sum_i^N \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + \sum_{A \langle B} \sum \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i \langle j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{IV.1})$$



Z_A et Z_B désignent les charges des centres des noyaux atomiques A et B, alors que les indices i et j repèrent les différents électrons de la molécule. Dans cette équation on retrouve dans l'ordre : l'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement, l'énergie d'interaction des noyaux entre eux, l'énergie d'attraction électrons-noyaux et le dernier terme l'énergie de répulsion entre électrons.

IV.2.1 Approximation adiabatique (Born Oppenheimer) :

Compte tenu de la valeur élevée de la masse M_A , le mouvement des noyaux ne peut pas être affecté par le mouvement individuel de chaque électrons. Nous pouvons donc séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons et considérer que les électrons sont en mouvement dans un champ de noyaux fixes.

L'hamiltonien électronique H_e comportera deux contributions, l'une H_1 relative aux termes mono électroniques et l'autre H_2 relative à l'interaction entre deux électrons, soit :

$$H_e = H_1 + H_2 \tag{IV.2}$$

Avec
$$H_1 = \sum_i^N \left(\sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 \right) \tag{IV.3}$$

Et
$$H_2 = \sum_{i < j} \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \tag{IV.4}$$

L'énergie électronique de la molécule peut alors être donnée par l'expression suivante [69] :

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

$$\begin{aligned}
 E_e &= \frac{\int \psi_e \cdot H_e \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e}{\int \psi_e \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e} \\
 &= \frac{\int \psi_e \cdot H_1 \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e + \int \psi_e \cdot H_2 \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e}{\int \psi_e \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e}
 \end{aligned}
 \tag{IV.5}$$

Où la fonction d'onde électronique Ψ_e représente le produit des orbitales moléculaires Ψ_i et correspond à un déterminant de Slater, soit :

$$\psi_e(\dots, r_i, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1^\alpha(r_1) \cdot \psi_2^\beta(r_1) & \dots & \dots & \psi_1^\alpha(r_N) \cdot \psi_2^\beta(r_N) \\ \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ \psi_{N-1}^\alpha(r_1) \cdot \psi_N^\beta(r_1) & \dots & \dots & \psi_{N-1}^\alpha(r_N) \cdot \psi_N^\beta(r_N) \end{vmatrix}
 \tag{IV.6}$$

Où ψ_μ^α représente l'orbitale moléculaire ψ_μ contenant un électron de spin α et ψ_μ^β celle contenant un électron de spin β .

Selon l'approximation de la théorie de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (L.C.A.O.), chaque électron peut être décrit par une orbitale moléculaire ψ_i donnée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ψ_v .

Du fait que les liaisons de la molécule se forment uniquement à partir du recouvrement des électrons de valence, nous nous limiterons aux orbitales atomiques de valence. La base restreinte choisie pour les atomes de la deuxième période sera donc composée d'une orbitale du type s et de trois orbitales du type p (p_x, p_y, p_z). Les orbitales moléculaires s'expriment alors par [70] :

$$\psi_i = \left(\frac{1}{\sqrt{N_i}} \right) \sum_v C_{vi} \cdot \phi_v
 \tag{IV.7}$$

Les coefficients C_{vi} sont déterminés à partir de l'équation de Hall-Roothaan [71,72]:

$$\sum_v (F_{\mu\nu} - E_i \cdot \delta_{\mu\nu}) \cdot C_{vi} = 0
 \tag{IV.8}$$

Dans laquelle les termes E_i sont les valeurs propres des orbitales moléculaires Ψ_i et δ_i est le symbole de Kronecker. Les éléments de la matrice de Fock $F_{\mu\nu}$ sont donnés par la

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

somme de l'hamiltonien mono électronique $H_{\mu\nu}$ et un terme relatif à l'interaction entre deux électrons :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (\text{IV.9})$$

$P_{\lambda\sigma}$ est un élément de la matrice de l'ordre de liaison (matrice densité) donné par:

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_i \frac{n_i}{N_i} C_{\lambda i} \cdot C_{\sigma i} \quad (\text{IV.10})$$

Où n_i est le nombre d'électron par l'orbitale moléculaire i .

L'énergie électronique devient alors:

$$E_e = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (\text{IV.11})$$

Supposons maintenant que les orbitales atomiques Ψ_{μ} et Ψ_{ν} et sont centrées sur l'atome A et Ψ_{λ} et Ψ_{σ} sont centrées sur l'atome B, les éléments de la matrice de Fock seront donnés dans cette notation par :

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu} &= U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_{\nu}^A P_{\mu\nu} \left[\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle \right] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \\ F_{\mu\nu} &= \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [2 \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \\ F_{\mu\lambda} &= \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B P_{\nu\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \end{aligned} \quad (\text{IV.12})$$

Les termes qui apparaissent dans la matrice de Fock sont les suivants :

- $U_{\mu\mu}$ l'énergie de l'électron autour de son noyau définie par la somme de l'énergie cinétique de l'électron dans l'orbitale atomique Ψ_{ν} , d'un atome A et de l'énergie potentielle due à l'attraction de son noyau

- l'interaction de deux électrons d'un même noyau représentée par les intégrales de Coulomb (répulsion entre deux électrons) $\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle = g_{\mu\nu}$ et l'intégrale d'échange

$$\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle = h_{\mu\nu}$$

- l'intégrale de résonance $\beta_{\mu\lambda}$ représentant l'interaction entre un électron et deux noyaux.

- le terme $V_{\mu\nu,B}$ relatif à l'attraction entre un électron de l'atome A dans la distribution $\Psi_{\mu} \Psi_{\nu}$ et le noyau de l'atome B

- et la répulsion $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ entre deux électrons appartenant à deux atomes différents A et B.

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales, électronique et optique non linéaire

L'énergie totale E_{tot} de la molécule est définie par la somme de l'énergie électronique (E_e) et les termes qui représentent la répulsion entre les noyaux des atomes A et B (E_{AB}), soit :

$$E_{tot} = E_e + \sum_A \sum_B E_{AB}^{coeur} \quad (IV.13)$$

Dans une méthode semi-empirique, les intégrales à deux orbitales atomiques centrées sur le même noyau sont considérées comme des paramètres et peuvent être évalués à partir de divers résultats expérimentaux. Ces intégrales sont au maximum de cinq types : $\langle ss|ss \rangle$, $\langle ss|pp \rangle$, $\langle sp|sp \rangle$, $\langle pp|pp \rangle$ et $\langle pp|p'p' \rangle$ où p et p' sont deux orbitales atomiques différentes de type p.

IV.2.2. Méthode du champ auto-cohérent :

Pour calculer la matrice densité, il est nécessaire de connaître les composantes de la matrice de Fock, or comme nous l'avons vu auparavant, la matrice de Fock est à son tour définie à partir de la matrice densité. Pour résoudre ce problème, une matrice densité diagonale est utilisée au départ ayant chaque élément égal au rapport de la charge atomique sur le nombre d'orbitales atomique.

Le résultat obtenu après une itération sert de nouveau à la détermination d'une nouvelle matrice densité et ainsi de suite jusqu'à la convergence.

Le programme GAUSSIAN effectue les calculs *ab initio* et semi empirique à niveau de Hartree Fock. Ce programme a été utilisé dans un premier temps pour optimiser la structure et le calcul des charges nettes des différents atomes ainsi que le moment dipolaire de la molécule. Après avoir ces paramètres nous nous intéresserons à déterminer les propriétés électrostatiques de la molécule. Et pour la visualisation de la distribution de la charge électronique de la molécule nous allons travailler avec le logiciel GaussView 09 qui utilise les résultats de calculs *ab initio*.

IV.3-Méthodes de calculs :

IV.3.1- Méthodes semi empirique :

Les méthodes semi-empiriques sont des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger de systèmes à plusieurs électrons. Contrairement aux méthodes *ab initio*, les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

afin de simplifier les calculs. La longueur et la difficulté des calculs est en grande partie due aux intégrales biélectroniques qui apparaissent au cours du processus de résolution.

Les différentes méthodes semi-empiriques vont se différencier suivant le type d'approximation utilisée. Il existe cependant plusieurs points communs entre toutes ces méthodes.

- Seuls les électrons de valence sont traités de manière explicite dans les calculs (cette approximation se base sur le fait que ce sont les électrons de valence qui interviennent dans les liaisons chimiques et définissent donc les propriétés du système).
- Un grand nombre d'intégrales biélectroniques sont négligées (celles à 3 et 4 centres dont la valeur est souvent voisine de zéro)
- Les intégrales restantes sont remplacées par des paramètres empiriques

Concernant ce dernier point, il est à signaler que cette paramétrisation se fait à 2 niveaux :

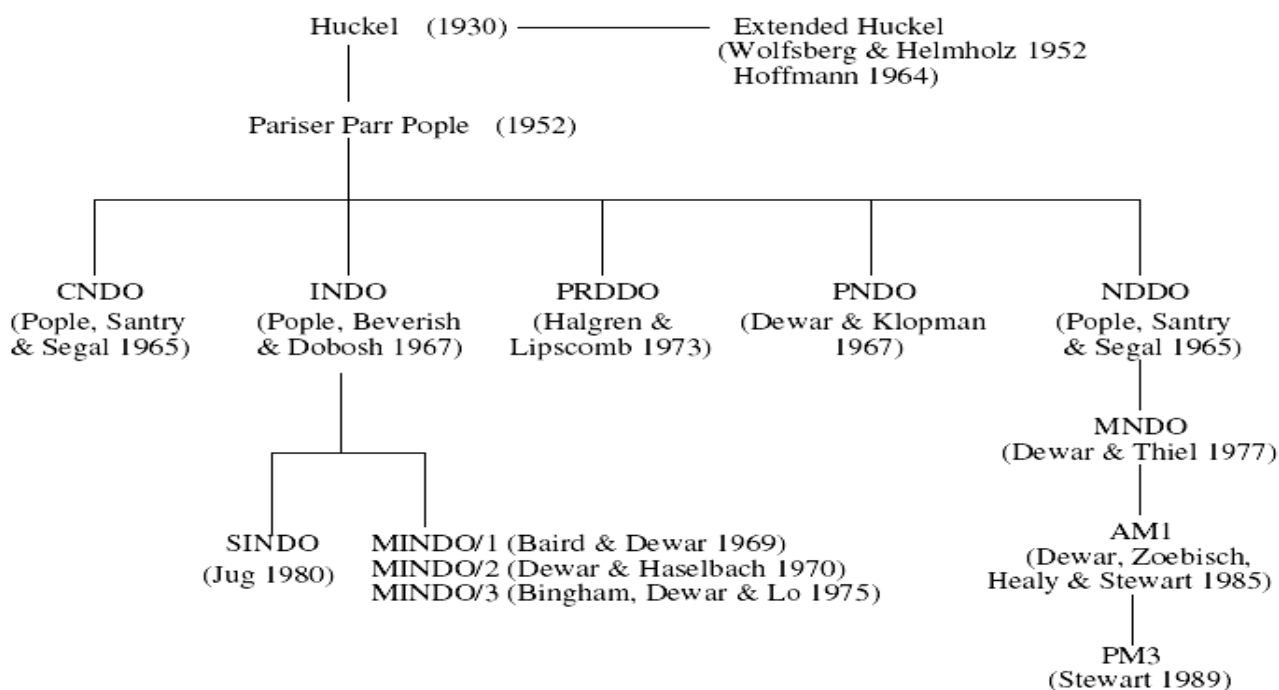
- Les intégrales biélectroniques sont extraites de spectres atomiques expérimentaux
- Les autres sont paramétrées de manière à reproduire au mieux des données expérimentales obtenues sur un grand nombre de systèmes

Les principales méthodes semi-empiriques sont les suivantes :

- La méthode CNDO (Complete Neglect of Differential Orbital) : elle considère tous les électrons de valence mais suppose que les intégrales de répulsion sont nulles si les électrons ne sont pas dans la même orbitale atomique. Les équations de *Roothaan* sont alors utilisées pour obtenir une solution par la méthode du champ auto-cohérent (SCF : Self Coherent Field).
- La méthode INDO (Intermediate Neglect of Differential Orbital) : elle ne néglige que les intégrales de répulsion pluri-centriques.
- La méthode NDDO (Neglect of Diatomic Differential Orbital) est une amélioration de la méthode INDO qui améliore par la méthode de MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap).

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales, électronique et optique non linéaire

- Le paramétrage des méthodes semi empiriques fut alors orienté pour ajuster leurs paramètres afin de reproduire les chaleurs de formation des composés. Cela a donné naissance aux méthodes MINDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) puis MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) par Dewar et Thiel 1977. Ces auteurs ont montré que les géométries moléculaires, les énergies de formation, les chaleurs de réaction, les barrières de rotation, les moments dipolaires, les fréquences de vibration, les constantes de forces, les effets des isotopes et les propriétés thermodynamique sont en bon accord avec l'expérience [01]. Dans la méthode MNDO, il y a deux modèles : AM1 (Modified Neglect of Differential Overlap Austin Model 1) et PM3 (Modified Neglect of Differential Overlap Parametric Model 3). La méthode AM1 a été développée pour reproduire les liaisons hydrogène intermoléculaires.



CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales, électronique et optique non linéaire

IV.3.2-Méthodes *ab-initio*:

Les méthodes *ab initio* de chimie quantique sont des méthodes de chimie numérique basées sur la chimie quantique. La méthode *ab initio* la plus simple de calcul de structure électronique est le schéma Hartree-Fock (HF), dans laquelle la répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte. Seul son effet moyen est inclus dans le calcul. Lorsque la taille de la base est augmentée, l'énergie et la fonction d'onde tendent vers une limite appelée *limite Hartree-Fock*. Dans cette méthode, il y a plusieurs types de modèles et le plus utilisé est la théorie DFT.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour *Density Functional Theory*) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du XXI^e siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

IV.3.3. Programmes utilisés lors de nos calculs :

Il existe un tas de logiciels « généralistes » gratuits ou payants : GAUSSIAN, SPARTAN, GAMESS, MOLCAS, MOLPRO, DALTON, NWCHEM, PSI3, DMOI, ..

Nous nous intéresseront à utiliser **Gaussian03** et son interface graphique **GaussView** (annexe D) qui permet de réaliser les calculs suivants :

- Energie électronique et fonction d'onde ;
- Optimisation de géométrie ;
- Fréquences de vibration (spectroscopie IR et Raman) ;
- Grandeurs thermodynamiques (approximation harmonique et corrections anharmoniques) ;
- Réactivité : localisation d'état de transition, chemin réactionnels ;
- Dynamique moléculaire ;
- Application d'un champ électrique : moment multipolaire, polarisabilités ;
- Application d'un champ magnétique : spectroscopie RPE et RMN ;
- Analyse de la fonction d'onde : Mulliken, Atomes dans la molécule.

IV.4. Analyse structurale :

Le choix de la méthode de calcul est l'outil le plus important pour reproduire des résultats expérimentaux ou encore pour offrir des données satisfaisantes à l'application mais le choix de la base d'orbitales atomiques est aussi un autre outil d'une importance à ne pas négliger. Une base mal adaptée à un type de calcul peut aboutir à des résultats désastreux. Une base d'OA infinie est la solution idéale pour tout calcul mais l'accès à de telle base est quasi-impossible. Seules les bases d'OA finies sont accessibles.

La grande majorité des optimisations de géométrie réalisées avec GAUSSIAN09 utilise la base d'orbitale atomique 6-31G** décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe). L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds c'est à dire d pour les orbitales p et f

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales, électronique et optique non linéaire

pour les orbitales d, etc. (Ce qui permet une bonne adaptation à l'environnement de l'atome).

Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie d'DMACB. Ces calculs sont de différents degré de précision, il s'agit de calculs de type ab initio (la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant le fonctionnelle B3LYP : DFT/B3LYP, avec la base 6-31G*) et de type semi-empirique (AM1). Généralement bien adaptées pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons c'est-à-dire une structure bien optimisée (figure IV.1).

La résolution de la structure (DRX) conduit aux coordonnées des positions atomiques x_i , y_i , z_i , mais le plus intéressant pour nous les chimistes est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. A cet effet, on décrit la structure par ses longueurs de liaisons, angles de valence ainsi que les angles de torsion. Le calcul des distances interatomiques, des angles de valence et de torsion a été effectué à l'aide du programme MOPRO (chapitre III).

Pour avoir une étude structurale correcte et complète de la molécule, nous devons faire une confrontation entre les résultats obtenus à partir des données expérimentales et celles obtenus par des calculs théoriques. Les distances interatomiques sont résumées dans le tableau IV.1. Le tableau IV.2 rassemble les valeurs des angles de valence et le tableau IV.3 contient les valeurs des angles de torsion dans la molécule du composé 4 Dimethyl Amino Cyano Biphenyl.

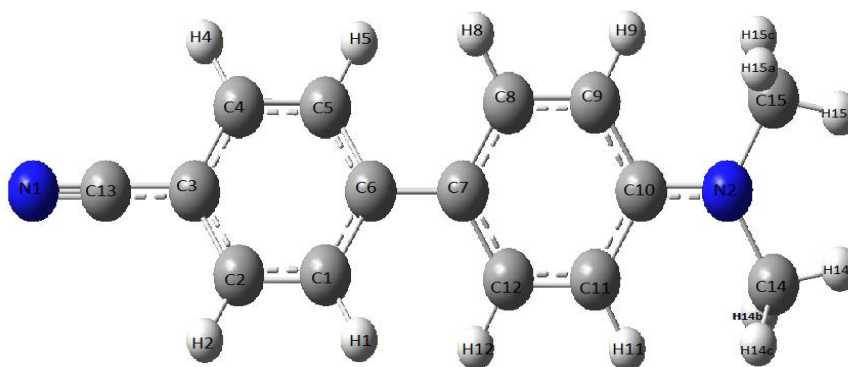


Figure IV.2 : Structure optimisée de la molécule DMACB par la base DFT (B3LYP/6-31G*).

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

Tableau IV.1 : Distances de la molécule DMACB.

Atome 1	Atome 2	Distance (Angströms)		
		DFT	AM1	Expérimentales RX
C4	C5	1.395	1.391	1.412
C4	C3	1.394	1.403	1.361
C4	H4	1.099	1.100	1.274
C5	C6	1.395	1.402	1.408
C5	H5	1.540	1.100	1.140
C6	C1	1.394	1.402	1.419
C6	C7	1.099	1.420	1.413
C1	C2	1.395	1.391	1.464
C1	H1	1.099	1.100	1.243
C2	C3	1.540	1.403	1.406
C2	H2	1.394	1.100	1.248
C6	C7	1.540	1.459	1.413
C7	C12	1.395	1.402	1.479
C7	C8	1.099	1.400	1.438
C12	C11	1.3948	1.387	1.363
C12	H12	1.099	1.101	1.334
C8	C9	1.394	1.389	1.397
C8	H8	1.099	1.101	1.153
C11	C10	1.395	1.416	1.413
C11	H11	1.099	1.100	1.172
C9	C10	1.470	1.413	1.367
C9	H9	1.146	1.100	1.067
C10	N2	1.470	1.416	1.415
C13	N1	1.170	1.202	1.228
N2	C14	1.070	1.444	1.434
N2	C15	1.070	1.122	1.446
C14	H14 _c	1.070	1.120	1.433
C14	H14 _a	1.070	1.122	1.094
C15	H15 _c	1.070	1.124	0.864
C15	H15 _b	1.070	1.124	1.112
C15	H15 _a	1.070	1.121	1.127

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

Tableau IV.2 : Angle de valence de la molécule DMACB.

Atome1	Atome2	Atome3	Angle (Degrés)		
			DFT	AM1	Expérimentales RX
C4	C5	C6	120.01	120.61	121.56
C4	C5	H5	119.98	119.69	90.25
C6	C5	H5	120.01	119.68	138.27
C5	C4	C3	119.99	119.94	118.05
C5	C4	H4	119.99	120.07	114.49
C3	C4	H4	120.00	119.98	127.25
C4	C3	C2	120.00	119.81	123.55
C4	C3	C13	120.00	120.09	180.81
C2	C3	C13	119.99	120.09	115.52
C3	C2	C1	120.00	119.94	118.77
C3	C2	H2	119.98	119.98	154.77
C1	C2	H2	120.01	119.68	81.55
C2	C1	C6	119.99	120.07	117.13
C2	C1	H1	120.02	120.62	108.40
C6	C1	H1	119.98	119.68	128.17
C5	C6	C1	119.99	119.06	120.61
C5	C6	C7	120.01	120.46	120.14
C1	C6	C7	119.99	120.47	119.19
C6	C7	C12	120.01	120.73	119.29
C6	C7	C8	119.99	120.79	123.60
C12	C7	C8	120.00	118.48	117.10
C7	C12	C11	119.99	121.08	118.63
C7	C12	H12	120.00	119.59	124.60
C11	C12	H12	119.99	119.33	110.82
C7	C8	C9	120.00	121.03	120.81
C7	C8	H8	119.98	119.67	118.03
C9	C8	H8	120.01	119.29	120.63
C12	C11	C10	120.01	120.81	122.59
C12	C11	C11	119.98	118.85	90.05
C10	C11	C11	119.99	120.32	143.48
C8	C9	C10	120.02	120.87	120.87
C8	C9	H9	119.98	118.45	78.93
C10	C9	H9	119.99	120.67	126.61
C11	C10	C9	120.01	117.73	119.94
C9	C10	N2	109.47	122.42	119.11
C10	N2	C14	109.47	116.33	117.93
C15	N2	C14	109.47	113.60	119.70
N2	C15	H15b	109.47	108.28	116.90
C15	H15b	H15c	109.47	108.41	62.94
N2	C14	H14a	109.47	108.19	156.06
H14a	C14	H14c	109.47	108.68	66.92

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

Tableau IV.3 : Angle de torsion de la molécule DMACB

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angle(Degrés)		
				DFT	AM1	Expérimentales RX
C3	C4	C5	C6	0.03	0.07	2.00
C3	C4	C5	H5	179.95	179.53	154.00
H4	C4	C5	C6	179.97	179.81	177.00
H4	C4	C5	H5	0.05	0.35	30.00
C5	C4	C3	C2	0.01	0.05	1.00
C5	C4	C3	C13	179.99	179.93	179.00
H4	C4	C3	C2	-179.98	-179.82	173.00
H4	C4	C3	C13	0.01	0.17	4.00
C4	C5	C6	C1	0.05	0.01	2.00
C4	C5	C6	C7	179.96	179.99	179.00
H5	C5	C6	C1	179.98	179.47	136.00
H5	C5	C6	C7	0.041	0.53	45.00
C5	C6	C1	C2	0.03	0.059	0.00
C5	C6	C1	H1	179.99	179.56	147.00
C7	C6	C1	C2	-179.98	-179.94	176.00
C7	C6	C1	H1	-0.02	-0.43	34.00
C5	C6	C7	C12	180.00	140.79	137.00
C5	C6	C7	C8	38.08	39.16	41.00
C1	C6	C7	C12	38.99	39.21	45.00
C1	C6	C7	C8	179.99	140.83	136.00
C6	C1	C2	C3	0.01	0.073	4.00
C6	C1	C2	H2	179.99	179.82	168.00
H1	C1	C2	C3	-179.96	-179.58	149.00
H1	C1	C2	H2	0.03	0.32	166.00
C1	C2	C3	C4	0.03	0.02	5.00
C1	C2	C3	C13	179.99	179.98	176.00
H2	C2	C3	C4	179.97	179.88	145.00
H2	C2	C3	C13	0.07	0.12	36.00
C6	C7	C12	C11	179.98	179.79	179.00
C6	C7	C12	H12	-0.09	-0.70	28.00
C8	C7	C12	C11	0.01	0.16	0.00
C8	C7	C12	H12	-179.98	-179.25	150.00
C6	C7	C8	C9	179.99	179.61	179.00
C6	C7	C8	H8	0.09	0.53	8.00
C12	C7	C8	C9	-0.04	-0.43	1.00
C12	C7	C8	H8	179.97	179.51	179.00
C7	C12	C11	C10	0.03	0.41	1.00
C7	C12	C11	H11	179.95	178.47	164.00
H12	C12	C11	C10	-179.97	-179.51	156.00
H12	C12	C11	H11	-0.05	-0.62	41.00
C7	C8	C9	C10	0.01	0.78	0.00
C7	C8	C9	H9	179.96	179.11	125.00
H8	C8	C9	C10	-179.99	-179.86	1.00
H8	C8	C9	H9	0.03	0.03	177.00
C12	C11	C10	C9	0.06	0.07	2.00
C12	C11	C10	N2	179.96	176.22	178.00
H11	C11	C10	C9	-179.98	-178.79	152.00
H11	C11	C10	N2	0.04	2.65	31.00

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

Tableau IV.3 : Angle de torsion de la molécule DMACB (suite).

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angle(Degrés)		
				DFT	AM1	Expérimentales RX
C8	C9	C10	C11	0.03	0.52	1.00
C8	C9	C10	N2	-179.98	-175.51	177.00
H9	C9	C10	C11	-179.99	-179.37	100.00
H9	C9	C10	N2	3.98	4.59	83.00
C11	C10	N2	C14	59.98	53.96	169.00
C11	C10	N2	C15	60.02	167.44	169.00
C9	C10	N2	C14	120.04	130.08	169.00
C9	C10	N2	C15	119.96	8.51	15.00
C10	N2	C14	H14 _b	75.12	59.63	96.00
C10	N2	C14	H14 _a	164.88	159.32	175.00
C10	N2	C14	H14 _c	-44.88	-41.09	30.00
C15	N2	C14	H14 _b	44.88	80.26	78.00
C15	N2	C14	H14 _a	75.12	60.16	0.00
C15	N2	C14	H14 _c	164.88	179.23	144.00
C10	N2	C15	H15 _a	49.13	70.60	133.00
C10	N2	C15	H15 _b	169.13	169.21	36.00
C10	N2	C15	H15 _c	70.86	50.98	40.00
C14	N2	C15	H15 _a	169.13	169.32	41.00
C14	N2	C15	H15 _b	-70.86	-51.09	147.00
C14	N2	C15	H15 _c	49.13	69.09	135.00

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

IV.5. Analyse des propriétés électrostatiques :

IV.5.1. Moment d'ordre 0 : charges atomiques :

La connaissance de la matrice densité permet de remonter à de nombreuses propriétés de la molécule, telles que les charges électroniques q_μ portées par les différentes orbitales atomiques Ψ_μ , soit :

$$q_\mu = P_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} P_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu} \quad (\text{IV.17})$$

où $S_{\mu\nu}$ est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques μ et ν .

La charge nette d'un atome A de numéro atomique Z_A est donnée alors par :

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} q_\mu \quad (\text{IV.18})$$

Les charges nettes ainsi calculées sont en bon accord en comparant avec leurs homologues obtenues par l'affinement multipolaire (chapitre III), et sont exposés dans le tableau ci-après. Il est à noter que les charges nettes des atomes hydrogène de la molécule DMACB sont toujours positives quel que soit l'hamiltonien utilisé.

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

Tableau IV.4 : Charges nettes des atomes de la molécule DMACB

Atomes	Affinement multipolaire	Semi-empiriques AM1	<i>Ab initio DFT</i>
C1	0.111	-0.131	-0.187
C2	0.223	-0.089	-0.153
C3	-0.526	-0.020	0.00
C4	0.223	-0.089	-0.153
C5	0.111	-0.132	-0.187
C6	0.021	0.003	0.001
C7	0.021	-0.084	-0.019
C8	0.223	-0.086	-0.190
C9	-0.068	-0.185	-0.204
C10	0.022	0.068	0.383
C11	0.265	-0.162	-0.204
C12	0.223	-0.089	-0.190
C13	-0.013	-0.094	0.286
C14	-0.07	-0.099	-0.372
C15	0.105	-0.104	-0.372
H1	0.068	0.142	0.195
H2	0.068	0.144	0.204
H4	0.068	0.145	0.204
H5	0.68	0.142	0.195
H8	0.335	0.134	0.185
H9	0.327	0.135	0.184
H11	0.327	0.139	0.184
H12	0.068	0.135	0.185
H14a	0.105	0.086	0.206
H14b	0.105	0.055	0.204
H14c	0.105	0.091	0.205
H15a	0.105	0.092	0.206
H15b	0.105	0.088	0.204
H15c	0.105	0.053	0.205
N1	-0.036	-0.041	-0.485
N2	0.086	-0.246	-0.724

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

IV.5.2. Moment d'ordre 1 dipolaire moléculaire :

Le moment dipolaire d'une molécule ou d'un fragment de molécule $\vec{\mu}$ exprime en $e^- / \text{Å}$ peut être calculé à partir de l'expression

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{r}_i q_i + \sum_i \vec{\mu}_i \quad (\text{IV.19})$$

où : \vec{r}_i : vecteur position du noyau de l'atome i exprimé en Angstrom Å

q_i : charge nette de l'atome i exprimée en électrons

$\vec{\mu}_i$: Moment dipolaire de l'atome i; ces moments sont exprimés en fonction des coefficients des composantes des dipôles du développement multi-polaire.

Les composantes du moment dipolaire dans le système d'axes cristallins sont donc:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \sum x_i q_i + \sum \mu_{ix} \\ \mu_y &= \sum y_i q_i + \sum \mu_{iy} \\ \mu_z &= \sum z_i q_i + \sum \mu_{iz} \end{aligned} \quad (\text{IV.20})$$

Le module du vecteur moment dipolaire est:

$$|\vec{\mu}_c| = 4.803 \left(\vec{\mu}^T G \vec{\mu} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.21})$$

Où : G est la matrice réelle symétrique dont les éléments sont $g_{ij} = \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$.

Les vecteurs \vec{a}_i sont les vecteurs de base de la maille.

Dans le système d'axes de la maille, il est difficile de repérer l'orientation du vecteur $\vec{\mu}$ par rapport à l'orientation de la molécule dans la maille. Il est donc souvent plus aisé de déterminer le vecteur moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires qui tient compte des symétries de la molécule (figure IV.2). Le moment dipolaire moléculaire a été calculé pour l'ensemble de la molécule à partir des valeurs obtenues par la méthode de la diffraction des rayons et par des calculs théoriques (semi empirique : AM1, et Ab initio : DFT/6-31G).

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales, électronique et optique non linéaire

Tableau IV.5 : Composantes et module du moment dipolaire de la molécule DMACB.

Méthodes	Model	μ_x	μ_y	μ_z	μ Debye
Expérimental Rayons X	Affinement Multipolaire	-1.1851	4.4219	2.0341	5.2709
Semi- Empirique	AM1	-4.8977	0.0245	0.7989	4.9625
Ab-initio	DFT/6-31G	-4.9987	-0.7258	-0.0041	5.0512

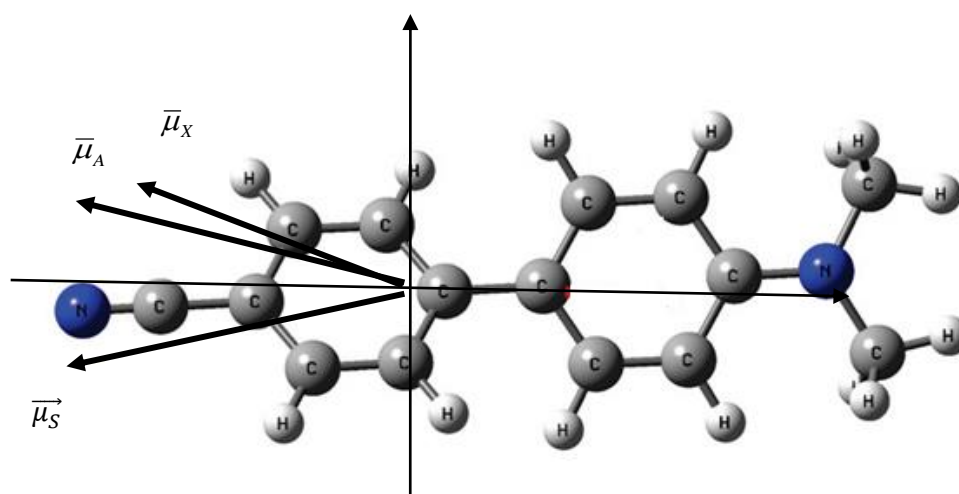


Figure IV.2 : Orientation du moment dipolaire de DMACB

μ_x : Moment dipolaire moléculaire obtenu par la méthode DRX

μ_A : Moment dipolaire moléculaire obtenu par la méthode de DFT

μ_S : Moment dipolaire moléculaire obtenu par la méthode semi empirique

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales, électronique et optique non linéaire

IV.5.3. Discussion des résultats :

Les charges nettes atomiques obtenues par le calcul semi-empirique ne montrent aucune anomalie. Les charges portées par les atomes d'azote sont toujours négatives quel que soit l'hamiltonien utilisé, et les atomes d'hydrogène sont chargés positivement.

Par ailleurs, le module du vecteur de moment dipolaire est pratiquement le même pour les trois hamiltonien. L'orientation de ces vecteurs ne présente pas une différence considérable. Si nous comparons ces résultats avec ceux trouvés dans le chapitre précédent, nous constatons que les modules obtenus par les calculs théoriques (ab initio et semi empirique) sont un peu inférieur que leurs homologues obtenus à partir des résultats de diffraction des rayons X. ceci est certainement dû au fait que dans les méthodes théoriques, la molécule est supposée isolée, alors que pour les méthodes expérimentales la molécule est engagée dans un cristal.

Dans la figure qui représente l'orientation des vecteurs du modules de moment dipolaire, nous remarquons que ces vecteurs sont dirigés du même côté du transfert de charge dans la molécule DMACB. La différence entre les méthodes employées peut être derrière de ce désaccord.

IV.5.4. Expression analytiques des composantes des tenseurs μ , α , β :

En choisissant la méthode des perturbations finies combinée avec la méthode des différences finies [73], les composantes des tenseurs μ^0 , α et β peuvent être obtenus par dérivation, par rapport au champ électrique appliqué, de l'énergie totale du système perturbé ou de son moment dipolaire [74, 75] ; le choix entre ces possibilités n'est motivé que par des considérations pratiques de calcul.

Les dérivées intervenant dans les relations $E^{(p)}(\xi_i) = \frac{\xi_i^p}{p!} \left[\frac{\partial^p E(\xi_i)}{\partial \xi_i^p} \right]_{\xi_i=0}$, $\mu_i = -1! \frac{E^{(1)}}{\xi_i}$
 $\beta_{ijk} = -3! \frac{E^{(3)}}{\xi_i \xi_j \xi_k}$, $\alpha_{ij} = -2! \frac{E^{(2)}}{\xi_i \xi_j}$ Sont effectuées en pratique en utilisant l'opérateur $D(h)$ des différences finies centrées. Cet opérateur, appelé aussi opérateur de différence divisée symétrique et qui est défini comme suit :

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

$$\frac{df(x)}{dx} = D(h)f(x) = \frac{df(x+h)-f(x-h)}{2h} \quad (\text{IV.28})$$

Est, en fait, plus efficace que l'opérateur $D'(h)$

$$\frac{df(x)}{dx} = D'(h)f(x) = \frac{df(x+h)-f(x)}{h} \quad (\text{IV.29})$$

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

$$\frac{df(x)}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h)-f(x)}{h} \quad (\text{IV.30})$$

En effet, comparativement aux méthodes des différences finies à droite et à gauche, la méthode des différences finies centrées présente l'avantage d'accélérer le processus de convergence vers la valeur exacte et d'éviter, à cette dernière, la contamination par des termes d'ordres directement supérieurs qui sont de ce fait, éliminés [76].

Pour la détermination des composantes des tenseurs μ, α, β et γ , le moment dipolaire du système perturbé ainsi que son énergie totale sont calculés selon les expressions V.56:

$$\mu_i(\vec{\xi}) = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{IV.31})$$

$$E(\vec{\xi}) = E^0 - \sum_i \mu_i^0 \xi_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l - \dots \quad (\text{IV.32})$$

E^0 étant l'énergie totale du système non perturbé.

Une combinaison linéaire adéquate des équations correspondantes obtenues, nous permet d'écrire l'expression analytique de chacune des composantes de ces tenseurs.

La composante μ_i^0 du moment dipolaire permanent d'expression

$$\mu_i^0 = \frac{2}{3} [\mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i)] - \frac{1}{6} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i)] \quad (\text{IV.33})$$

S'obtient aussi à partir de l'énergie totale du système:

$$\mu_i^0 = \frac{1}{\xi_i} \left[-\frac{2}{3} [E(\xi_i) - E(-\xi_i)] + \frac{1}{12} [E(2\xi_i) - E(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{IV.34})$$

Les composantes α_{ii} et α_{ij} du tenseur α se calculent comme la dérivée première, par rapport au champ, du moment dipolaire total, à l'aide des relations suivantes:

$$\alpha_{ii} = \frac{1}{\xi_i} \left[\frac{2}{3} [\mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i)] - \frac{1}{12} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{IV.35})$$

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{\xi_j} \left[\frac{2}{3} [\mu_i(\xi_j) + \mu_i(-\xi_j)] - \frac{1}{6} [\mu_i(2\xi_j) + \mu_i(-2\xi_j)] \right] \quad (\text{IV.36})$$

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

L'obtention de α_{ii} et α_{ij} à partir de l'énergie, nécessite le calcul de la dérivée seconde de cette même énergie, par rapport au champ, celles-ci s'écrivent alors:

$$\alpha_{ii} = \frac{1}{\xi_i^2} \left[\frac{5}{2} E^0 - \frac{4}{3} [E(\xi_i) + E(-\xi_i)] + \frac{1}{12} [E(2\xi_i) + E(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{IV.37a})$$

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{\xi_i \xi_j} \left[\frac{1}{48} [E(2\xi_i, 2\xi_j) - E(2\xi_i, -2\xi_j) - E(-2\xi_i, 2\xi_j) + E(-2\xi_i, -2\xi_j)] - \frac{1}{3} [E(\xi_i, \xi_j) - E(\xi_i, -\xi_j) - E(-\xi_i, \xi_j) + E(-\xi_i, -\xi_j)] \right] \quad (\text{IV.37b})$$

De même, les composantes β_{iii} et β_{ijj} du tenseurs β sont obtenues soit comme la dérivée seconde du moment dipolaire.

$$\beta_{iii} = \frac{1}{\xi_i^3} \left[\frac{1}{3} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i) - \mu_i(\xi_i) - \mu_i(-\xi_i)] \right] \quad (\text{IV.38})$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{\xi_i \xi_j^2} \left[\frac{1}{3} [\mu_i(2\xi_j) + \mu_i(-2\xi_j) - \mu_i(\xi_j) - \mu_i(-\xi_j)] \right] \quad (\text{IV.39})$$

Soit comme la dérivée troisième de l'énergie:

$$\beta_{iii} = \frac{1}{\xi_i^3} \left[[E(\xi_i) - E(-\xi_i)] - \frac{1}{2} [E(2\xi_i) - E(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{IV.40})$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{\xi_i \xi_j^2} \left[\frac{1}{2} [E(-\xi_i, -\xi_j) - E(\xi_i, \xi_j) + E(-\xi_i, \xi_j) - E(\xi_i, -\xi_j)] + [E(\xi_i) - E(-\xi_j)] \right] \quad (\text{IV.41})$$

Finalement, les composantes γ_{iii} et γ_{ijj} sont obtenus comme la dérivée troisième du moment dipolaire:

$$\gamma_{iii} = \frac{1}{\xi_i^3} \left[\frac{1}{2} [\mu_i(2\xi_i) - \mu_i(-2\xi_i)] - [\mu_i(2\xi_i) - \mu_i(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{IV.42})$$

$$\gamma_{ijj} = \frac{1}{\xi_i \xi_j^2} \left[\frac{1}{2} [\mu_i(\xi_i, \xi_j) - \mu_i(-\xi_i, \xi_j) + \mu_i(\xi_i, -\xi_j) - \mu_i(-\xi_i, -\xi_j)] + [\mu_i(\xi_i) - \mu_i(-\xi_j)] \right] \quad (\text{IV.43})$$

Ou en dérivant quatre fois l'énergie totale:

$$\gamma_{iii} = \frac{1}{\xi_i^4} \left[4 [[E(\xi_i) + E(-\xi_i)] - [E(2\xi_i) + E(-2\xi_i)] - 6E^0] \right] \quad (\text{IV.44})$$

$$\gamma_{ijj} = \frac{1}{\xi_i^2 \xi_j^2} \left[-4E^0 - [E(\xi_i, \xi_j) + E(-\xi_i, -\xi_j) + E(\xi_i, -\xi_j)] + E(\xi_i, \xi_j) + 2 [E(\xi_i) + E(-\xi_j) + 2[E(\xi_j) + E(-\xi_j)]] \right] \quad (\text{IV.45})$$

Il est important de noter que les expressions IV.30, IV.34, IV.42 et IV.43 des composantes des tenseurs α et γ sont identiques à celles que nous obtenons lorsque le développement en série de Taylor du moment dipolaire total est tronqué du terme

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

en ξ^4 . Les grandeurs moyennes relatives aux tenseurs μ^0 , α , β et γ , sont données respectivement par les expressions suivantes [77].

$$\mu^0 = \|\vec{\mu}\| = \left[\sum_i \mu_i^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.46})$$

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (\text{IV.47})$$

$$\beta = \frac{\sum_i \mu_i^0 \beta_i}{\|\vec{\mu}\|} \quad (\text{IV.48})$$

Où

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \quad (\text{IV.49})$$

$$\gamma = \frac{1}{5} \left[\sum_i \gamma_{iiii} + 2 \sum_{i<j} \gamma_{iijj} \right] \quad (\text{IV.50})$$

Tableau. IV.6 : Valeurs de α , β du premier ordre de la molécule DMACB obtenus au niveau et de DFT/B3LYP

α_{xx}	335.515	β_{xxx}	5845.40400
α_{xy}	-0.00022	β_{xxy}	-0.00941
α_{yy}	138.87879	β_{xyy}	-188.02716
α_{xz}	-0.00055	B_{yyy}	0.00083
α_{yz}	-4.75442	B_{xxz}	-0.05802
α_{zz}	65.07179	B_{xyz}	-38.91641
α (u.a)	179.82205	β_{yyz}	-0.00039
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	2.69700	β_{xzz}	-61.76944
HOMO	-0.19079	β_{yzz}	0.00260
Gap (u.a.)	0.14576	β_{zzz}	-0.00039
		β (u.a)	3357.32567
		$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	29.00975
		LOMO	-0.04503
		Gap (eV)	3.97

CHAPITRE IV Analyse théorique des propriétés structurales. électronique et optique non linéaire

IV.6. Potentiel électrostatique :

Le potentiel électrostatique en un point représenté par le vecteur \vec{R} situé à l'extérieur de la distribution de charge est défini par :

$$\Phi = \int \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{IV.51})$$

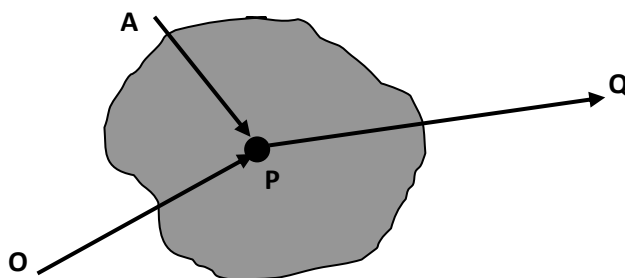
Buckingham remplace l'intégrale précédente par un développement en série des moments de la distribution de la charge. Si R_α désigné les composantes du vecteur \vec{R} et si les différents moments sont exprimés par rapport à la même origine, en limitant le développement au moment de la seconde d'ordre, on obtient :

$$\Phi = \frac{q}{R_\alpha} + \frac{\mu_\alpha R_\alpha}{R^3} + \frac{\theta_{\alpha\beta}}{2R^5} (3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (\text{IV.52})$$

Cette expression conduit à une lentement convergente. Une convergence plus rapide peut être obtenue en substituant le potentiel Φ par une sommation sur toutes les sous unités t_i , soit :

$$\Phi = \sum_i \Phi_i = \sum_i \left(\frac{q_i}{R_{\alpha i}} + \frac{\mu_{\alpha i} R_{\alpha i}}{R_i^3} + \frac{\theta_{\alpha\beta}^i}{2R_i^5} (3R_{\alpha i} R_{\beta i} - R_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \right) \quad (\text{IV.53})$$

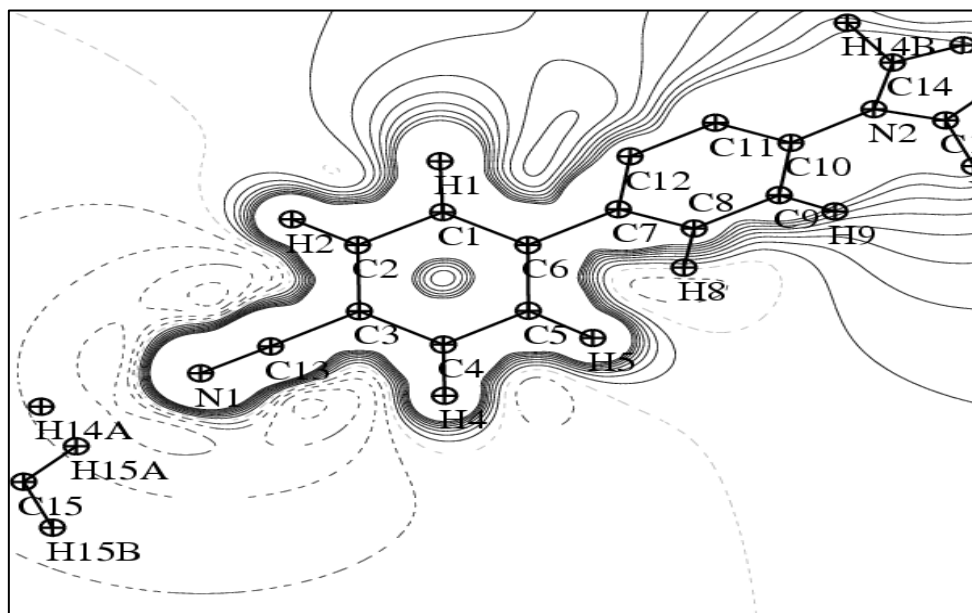
R_i étant alors la distance de la sous unité t_i par rapport au centre de la distribution.



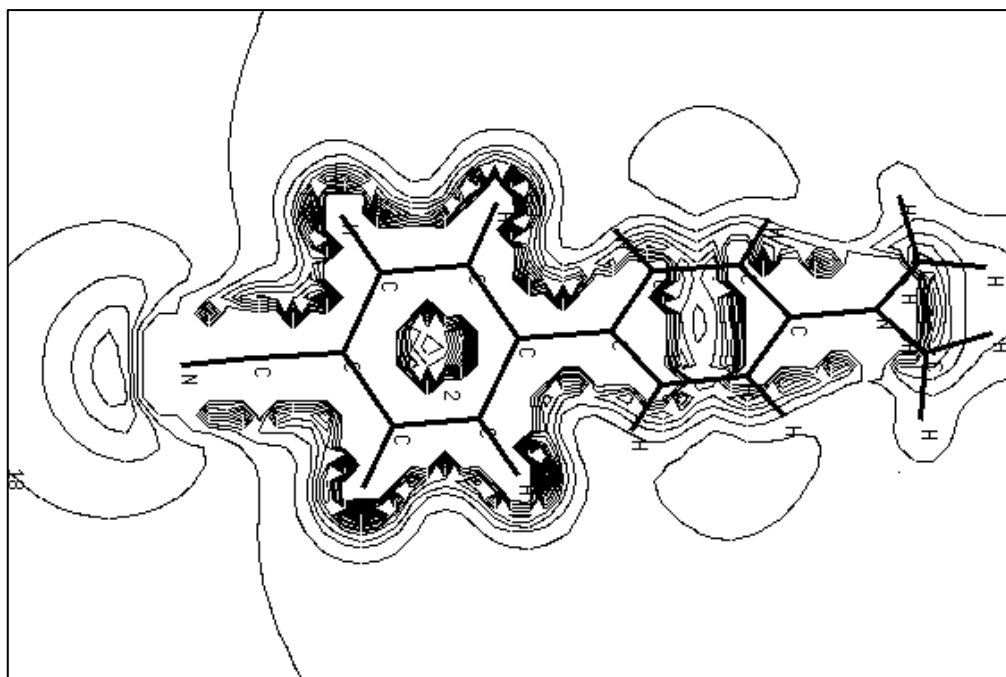
O : est l'origine du système de coordonnées.

P et A sont deux centres alternatifs de la distribution (aire hachurée)

La figure IV.3 représente la distribution du potentiel électrostatique sur le long de la molécule. On remarque que le potentiel attractif se situe du côté de groupement cyano, et le potentiel répulsif est du côté de groupement diméthylamino.



(a)



(b)

Figure IV.3: Potentiel électrostatique de déformation dans la molécule DMACB.
(a)- Distribution du potentiel électrostatique obtenu par les données expérimentales
(b)-Distribution du potentiel électrostatique obtenu par les calculs théoriques.

Conclusion Générale et perspectives

Conclusion Générale et perspectives

L'étude présentée dans cette thèse nous a permis, en premier point, de déterminer la structure absolue de la molécule DMACB à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

En effet, la résolution structurale à partir des intensités diffractées n'était pas directe et que beaucoup de précautions devaient être prises aussi bien dans le domaine expérimental qu'au niveau de traitement des données brutes. Ceci exige tout d'abord un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction du matériau étudié, suivi d'un traitement approprié de ces intensités. Nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités en tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures, pour donner finalement les meilleurs facteurs de structure.

Les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre le problème de la phase. La résolution structurale a été effectuée à l'aide du programme MOPRO, ce qui nous a permis de positionner les atomes dans la maille. Ces positions atomiques ont été améliorées en utilisant le programme d'affinement structural pour visualiser la distribution de charge de le long des liaisons de la molécule DMACB.

Les longueurs des liaisons ainsi que les angles de valence obtenus par l'analyse structurale sont en bon accord avec les distances et les angles théoriques. Ceci témoigne de la qualité de la structure retenue.

En deuxième point, nous avons calculé théoriquement les propriétés électriques tels que le moment dipolaire, la polarisabilité, et l'hyperpolarisabilité pour DMACB. Nos résultats montrent que parmi les différents substituants étudiés, il existe des molécules de très bon rendement dans le domaine l'optique nonlinéaire. Les résultats obtenus par la méthode semi-empirique AM1 donne des valeurs de moment dipolaire polarisabilité et hyperpolarisabilité proches que celle obtenus par la DFT.

Conclusion Générale et perspectives

Nous avons montré que, ces simulations numériques permettent néanmoins d'obtenir des informations fiables sur le rôle de la structure géométrique, et de la nature des substituant sur les propriétés ONL. Elles constituent un outil précieux pour prédire l'évolution des caractéristiques moléculaires, et permettent ainsi d'optimiser le choix des molécules, avant de les synthétiser.

La taille des molécules étudiées et les niveaux de calcul, indispensable, adapté pour l'évaluation de leurs grandeurs électriques, et le fait que la structure géométrique joue un rôle essentiel, surtout pour β , rendent la modélisation numérique des propriétés ONL des molécules très délicates.

Ces composés présentent une délocalisation électronique importante. Ils peuvent avoir des applications pharmaceutiques, biologiques (fongicides, herbicides) et des applications en physique sur le développement des cellules photovoltaïques, les résultats sont prometteurs.

En perspectives, une étude de la distribution de la densité électronique à partir des données de diffraction des rayons X du composé DMACB permettra de déterminer les différentes propriétés électrostatiques et de les confirmer aux résultats trouvés par modélisation moléculaire.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE A

Fichier INS

TITL DMACB

CELL .7107 9.51 16.42 8.96 90.00 122.10 90.00

ZERR 4 0.01 0.01 0.01 0 0.01 0

LATT -7

SYMM X, -Y, 0.5+Z

SFAC C H N

UNIT 60 56 8

L.S. 10

REM SHEL 0.55 1.2

MERG 2

OMIT 6 60.

BOND \$H

LIST 3

DFIX 1.10 0.01 C14 H14a C14 H14b C14 H14c C15 H15a C15 H15b C15 H15c

WGHT 0.004500 1.850000

FVAR 0.28681 0.56000

AFIX 1

N1 3 -0.376460 0.374730 -0.474340 11.00000 0.03294 0.03582 =

0.01194 -0.00014 0.00721 0.00397

N2 3 0.353910 0.374880 0.986550 11.00000 0.01428 0.02772 =

0.00903 -0.00089 0.00490 -0.00605

C1 1 -0.048700 0.448460 0.141160 11.00000 0.01648 0.01327 =

0.01193 0.00005 0.00749 -0.00085

H1 2 0.004080 0.505650 0.213620 11.00000 0.03081 0.02846 =

0.01773 -0.00375 0.00593 0.00597

C2 1 -0.141590 0.449370 -0.041630 11.00000 0.01524 0.01410 =

0.01156 0.00128 0.00620 0.00052

H2 2 -0.165210 0.506870 -0.114210 11.00000 0.03079 0.00942 =

0.02166 -0.01913 0.01803 -0.03537

C3 1 -0.205550 0.374930 -0.133310 11.00000 0.01357 0.01781 =

0.00966 -0.00034 0.00535 0.00021

C4 1 -0.178090 0.300920 -0.041600 11.00000 0.01563 0.01587 =

0.01113 -0.00252 0.00619 -0.00277

H4 2 -0.227950 0.243550 -0.114400 11.00000 0.03182 0.00001 =

0.02982 0.01127 0.02819 -0.02107

C5 1 -0.087770 0.301280 0.140900 11.00000 0.01588 0.01358 =

0.01178 0.00058 0.00644 -0.00150

H5 2 -0.067690 0.243930 0.212980 11.00000 0.03389 0.00753 =

0.03993 -0.00396 0.02976 -0.00972

C6 1 -0.020670 0.374940 0.236190 11.00000 0.01325 0.01506 =

0.01052 0.00033 0.00604 -0.00123

C7 1 0.075810 0.374860 0.430070 11.00000 0.01263 0.01094 =

0.01188 0.00013 0.00626 -0.00048

C8 1 0.024920 0.328710 0.526480 11.00000 0.01336 0.01673 =

0.01115 -0.00052 0.00545 -0.00303

ANNEXES

```
H8 2 -0.088320 0.291530 0.45*4620 11.00000 0.02854 0.03348 =
0.00001 0.01116 -0.00384 0.00193
C9 1 0.113860 0.329010 0.709270 11.00000 0.01503 0.01713 =
0.01140 -0.00016 0.00737 -0.00372
H9 2 0.068840 0.293600 0.780040 11.00000 0.01430 0.03074 =
0.01254 -0.02811 -0.00628 -0.01225
C10 1 0.265020 0.375500 0.806930 11.00000 0.01183 0.01223 =
0.01074 -0.00024 0.00527 -0.00029
C11 1 0.317340 0.420790 0.709170 11.00000 0.01426 0.01715 =
0.01106 0.00050 0.00607 -0.00285
H11 2 0.433630 0.455800 0.779810 11.00000 0.00324 0.04881 =
0.00464 -0.01042 0.00650 -0.00319
C12 1 0.224150 0.421510 0.526430 11.00000 0.01518 0.01657 =
0.01118 0.00012 0.00668 -0.00392
H12 2 0.265550 0.458750 0.454640 11.00000 0.00001 0.00113 =
0.02119 -0.00903 -0.01229 -0.04330
C13 1 -0.300400 0.374850 -0.322830 11.00000 0.01782 0.01812 =
0.01286 0.00062 0.00585 0.00170
C14 1 0.522190 0.409180 1.083700 11.00000 0.01451 0.02537 =
0.01242 -0.00079 0.00506 -0.00242
H14A 2 0.580670 0.396140 1.225100 11.00000 0.02700
H14B 2 0.515600 0.475430 1.063280 11.00000 0.02700
H14C 2 0.596430 0.381660 1.035540 11.00000 0.02700
C15 1 0.284260 0.340840 1.084010 11.00000 0.01929 0.02392 =
0.01257 0.00140 0.00989 -0.00136
H15A 2 0.372550 0.349430 1.226180 11.00000 0.02800
H15B 2 0.260720 0.275450 1.054970 11.00000 0.02800
H15C 2 0.166930 0.371930 1.044460 11.00000 0.02800
HKL 3
REM DMACB
REM R1 = 0.0462 for 1371 Fo > 4sig(Fo) and 0.0562 for all 1652 data
REM 2 parameters refined using 16 restraints
END
```

ANNEXES

ANNEXE B

Fichier hkl (5729)

-15	1	14	0.57	0.33
-15	1	15	0.57	0.35
-15	1	16	0.39	0.28
-15	1	17	0.55	0.35
-15	1	18	0.97	0.43
-15	3	1	1.81	0.19
-15	3	2	4.37	0.11
-15	3	3	2.09	0.15
-15	3	4	0.87	0.30
-15	3	5	0.46	0.31
-15	3	6	1.50	0.18
-15	3	7	1.56	0.16
-15	3	8	1.64	0.16
-15	3	9	1.65	0.16
-15	5	17	0.65	0.36
-15	5	18	1.46	0.38
-15	7	1	0.52	0.35
-15	7	2	1.79	0.19
-15	7	3	0.73	0.37
-15	7	4	1.23	0.24
-15	7	5	0.66	0.35

.....

.....

.....

0	0	2	25.06	0.20
0	0	4	13.39	0.12
0	0	6	3.90	0.06
3	11	12	0.91	0.40
3	11	13	0.59	0.38
3	13	0	1.04	0.12
3	13	1	1.47	0.10

.....

.....

.....

11	5	2	2.06	0.14
11	5	3	2.08	0.15
11	5	4	0.52	0.33

ANNEXES

ANNEXE C

Tableau : Facteurs des diffusions atomiques pour les atomes H, C et N en fonction de $\text{Sin}\theta/\lambda$ (*International Tables for X-ray Crystallography, 1999, Vol. C*)

$\text{Sin}\theta/\lambda$ (\AA^{-1})	H	C	N
0.00	1.000	6.000	7.000
0.01	0.998	5.990	6.991
0.02	0.991	5.958	6.963
0.03	0.980	5.907	6.918
0.04	0.966	5.837	6.855
0.05	0.947	5.749	6.776
0.06	0.925	5.613	6.682
0.07	0.900	5.526	6.574
0.08	0.872	5.396	6.453
0.09	0.842	5.255	6.321
0.10	0.811	5.107	6.180
0.11	0.778	4.952	6.030
0.12	0.744	4.794	5.875
0.13	0.710	4.633	5.714
0.14	0.676	4.472	5.551
0.15	0.641	4.311	5.385
0.16	0.608	4.153	5.218
0.17	0.574	3.998	5.051
0.18	0.542	3.847	4.886
0.19	0.511	3.701	4.723
0.20	0.481	3.560	4.563
0.22	0.424	3.297	4.254
0.24	0.373	3.058	3.963
0.25	0.530	2.949	3.825
0.26	0.328	2.846	3.693
0.28	0.287	2.658	3.445
0.30	0.251	2.494	3.219
0.32	0.222	2.351	3.014
0.34	0.193	2.227	2.831
0.35	0.180	2.171	2.747
0.36	0.169	2.120	2.667
0.38	0.148	2.028	2.522
0.40	0.130	1.948	2.393
0.42	0.115	1.880	2.278
0.44	0.101	1.821	2.178
0.45	0.095	1.794	2.132
0.46	0.090	1.770	2.089
0.48	0.079	1.723	2.011
0.50	0.071	1.681	1.942

ANNEXE D

PROGRAMME **Gaussian 03** ET **Gauss View 03**

Dans ce manuel certaines des principales caractéristiques de la Gaussview et gaussian03 programmes sont mis en évidence pour permettre à l'étudiant de commencer à travailler de façon productive à la fois programmes. Les exemples / descriptions sont inévitablement bref et ne visent pas à être un guide complet. Expérience dans l'utilisation des programmes et la consultation des manuels fournis avec eux est le seul moyen de parvenir à la maîtrise. Il est à espérer que ce manuel de formation ainsi que les exercices d'accompagnement aidera à soulager l'apprentissage initial courbe.

-Gaussian 03

Dans la série Gaussian, des programmes de structures électronique, nous allons utiliser la version 2003. Se basant sur les lois basiques de la mécanique quantique, **Gaussian** prédit de nombreuses propriétés d'atomes, et de molécules et aussi des réactions chimiques. (Ces propriétés sont principalement: les énergies, la structure, les fréquences et les symétries des vibrations des systèmes moléculaires, en même temps que de nombreuses propriétés moléculaires. En conclusion, elle est utilisée pour étudier molécules et réactions dans une large gamme de conditions. Incluant ainsi, à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, (intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition. Les nouvelles fonctionnalités améliorées de ce programme sont :

- L'examen de la réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM).
- L'étude de systèmes périodiques (méthodes PCB).
- La prédiction de spectres d'InfraRouge et Raman.

La modélisation des effets de solvant sur les réactions et les propriétés moléculaires (PCM).

Ainsi, **Gaussian 03** peut être utilisé pour modéliser un grand nombre de propriétés tels que:

ANNEXES

-Les énergies de formation en utilisant un grand nombre de méthodes de calculs, incluant ceux de la mécanique moléculaire (AMBER, Dreiding, UFF). Et les méthodes semi-empirique (AM1, PM3,...), et *ab initio* (Hartree-Fock, PM2, PM4, ...). La théorie de la fonctionnelle de la densité (B3LYP, MPWPW91, B3PW91 ...), la méthode de Coupled Cluster, et des méthodes de haute précision comme G2, G3, CBS-QB3 et W1U.

-Les géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes) la recherche de structure moléculaire ou cristalline.

-Les spectres de vibration, incluant IR, intensités Raman.

Les propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constants de couplage RMN.

-Les spectres de molécules chirales : rotations optiques, VCD et ROA

-Les tenseurs G et autres contributions aux spectres hyperfins.

En fin, avec le Gaussian 03 nous pouvons entreprendre l'étude des composés et réactions dans une grande gamme de conditions. En phase gazeuse et en solution à l'état solide, en utilisant la fonction de Condition Limités Périodiques (PCB), et aussi l'état excité peut être étudiés avec plusieurs méthodes : CASSCF et DFT, TDDFT

ANNEXES

-Gauss View 03

-GaussView 03 est une interface graphique abordable et complète pour Gaussian 03. Avec GaussView nous pouvons construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des

molécules. Nous pouvons également l'utiliser pour mettre en place et lancer vos calculs Gaussian 03, et pour visualiser nos divers résultats.

GaussView 03 comprend un excellent constructeur de molécules, permettant une construction rapide, même pour des grosses molécules

-Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.

-Importation de molécules d'autres sources, en l'ouvrant tout simplement.

-Vous pouvez également ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures provenant de fichiers PDB, avec une excellente fiabilité.

-Rotation en 3 dimensions même pour des très grosses molécules.

GaussView 03 comporte des interfaces graphiques faciles d'utilisation, même pour les types d'input Gaussian les plus compliqués: définition des couches d'ONIOM, spécification des unités cellulaires pour les calculs PCB (conditions périodiques), sélection des orbitales pour les calculs CASSCF, et bien d'autres. Ainsi, ces jobs peuvent être lancés directement, et les résultats des calculs peuvent être examinés dans tous les cas que soit :

- Structures ET symmetries optimisées.

- Orbitales moléculaires, avec la possibilité de les manipuler.

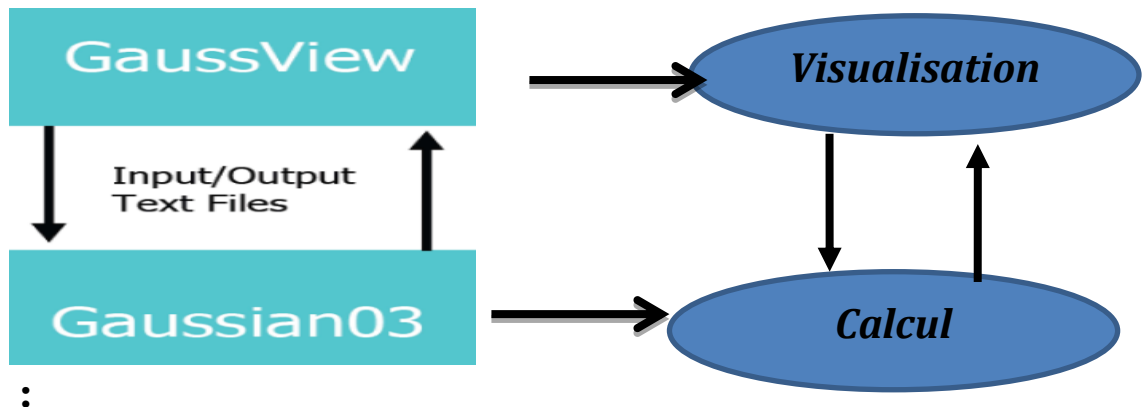
- Densités électroniques, potentiels électrostatiques et autres surfaces.

-Spectres IR et Raman, avec des modes normaux associés et type de symétrie.

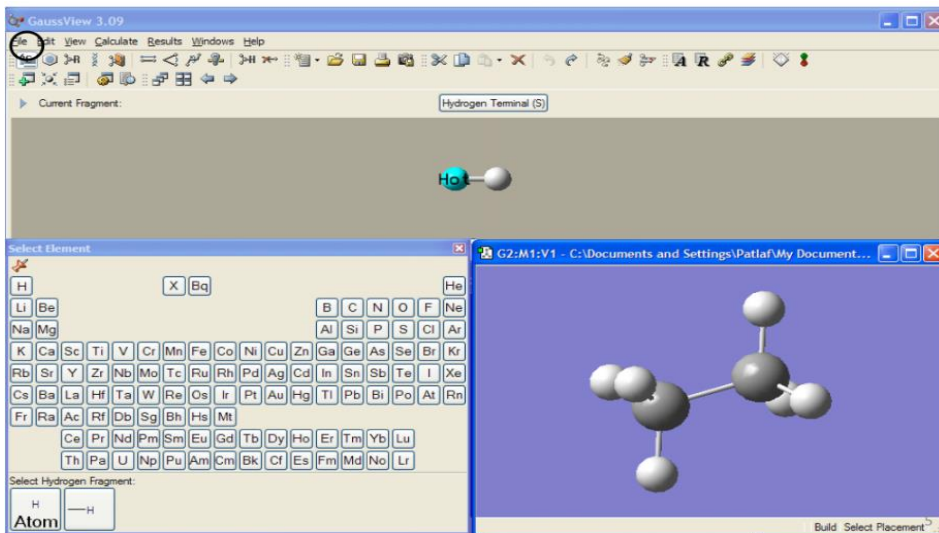
-Optimisation de géométrie animée, IRC (Coordonnées de Réaction Intrinsèques) et résultats de trajectoire.

ANNEXES

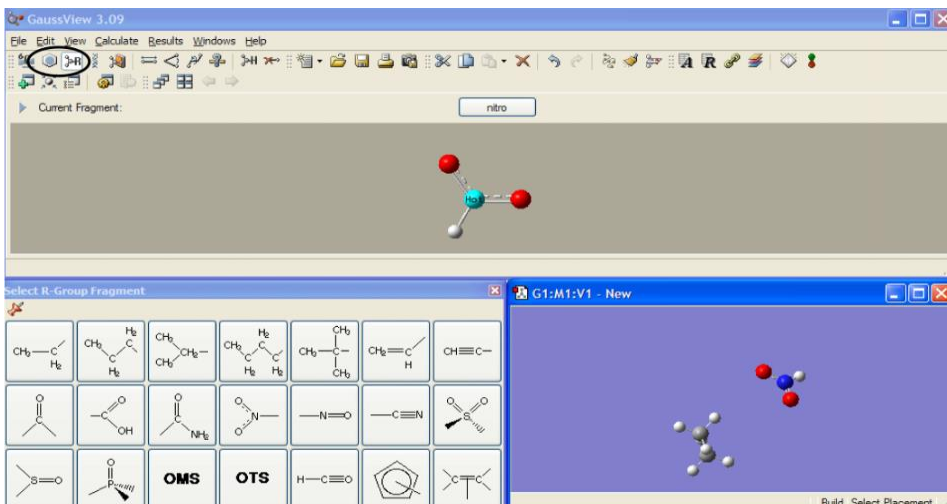
Utilisation du logiciel et Connaître les différents modèles de calculs



a-Dessin atome par atome



b-Dessin par fragment



ANNEXES

c-Option de calcul :

Type de calcul disponible

Titre du calcul (vous rappelle pourquoi vous l'avez fait)

Modification au calcul

Méthodologie du calcul

Information pour l'ordinateur

Structure sur laquelle le calcul sera fait

d-Optimisation :

Code Gaussian03 de la commande effectuée

Vers quoi le système est optimisé

e- Méthode de calcul :

État du système à optimiser

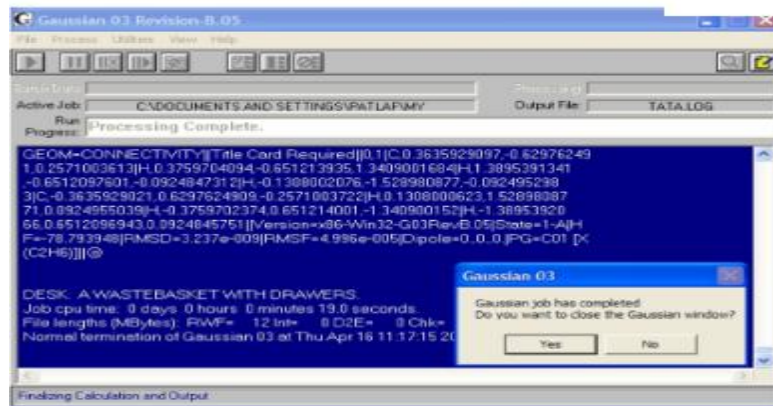
Modèle utilisé

État du spin du système

ANNEXES

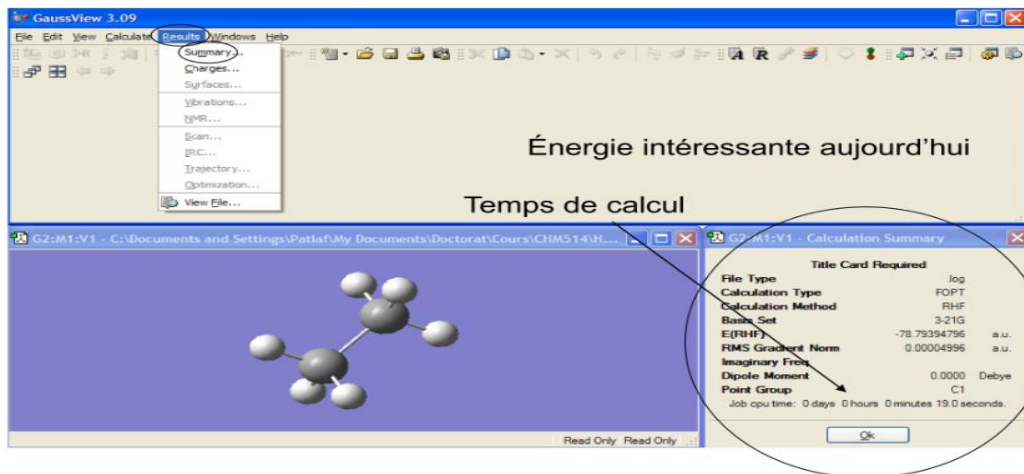
-Calcul fini

- Yes



f- Visualisation des résultats :

- Ouverture du fichier *.log



Bibliographie

Bibliographie :

- [1] J. Badan, R. Hierle, A. Perigaud and P. Vidakovic "Growth and characterization of molecular crystals " in "Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals Vol.1, Chap.11-4, p.287, Eds D.Schemla and J.Zyss, Academic Press(New York, 1987)
 - [2] J. Zyss, D. S. Chemla and J. F. Nicoud J. Chem. Phys., N°74, p.4800 (1981).
 - [3] J. Zyss, D. S. Chemla and J. F. Nicoud J. Chem. Phys., N°74, p.4800 (1981).
 - [4] J. L. Oudar J. Chem. Phys., N°67, pp.446-457 (1977).
 - [5] R. H. Blessing, P. Coppens and P. Becker J. Appl. Cryst., N°7, pp.488-482 (1974).
 - [6] N. K. Hansen and P. Coppens Acta Cryst., N°34, pp.909-921 (1978)
 - [7] C. G. Darwin phil. Mag,N°43, p.800 (1922)
 - [8] International Tables for X-Ray CrystallographyN° IV Cryst, Vol. III Kynoch Press, Birmingham (1962).
 - [9] H.Hope et T.Ottersen.
Acta Cryst., B34,3623-362 (1978).
 - [10] R.Stewart
Acta.Cryst.A32,565.(1976).
 - [11] F. L. Hirshfeld.
Theor .Chim .Acta 44, 129 (1977).
 - [12] F. L. Hirshfeld.
Isr.J. Chim., 16, 226-229 (1977).
 - [13] P.Coppens, G.T.N. Row, P.Leung, E. D. Stevens, P.J. Becker et Y.W.Yang ,
Acta Cryst., A 35, 63 (1979).
 - [14] N. K. Hansen and P. Coppens
Acta Cryst., N°34, pp.909-921 (1978)
 - [15] J. D. Duritz et D. N. J. White
Acta. Cryst., N°A29, pp.93-94 (1973).
 - [16] V. Schomaker et K. N. Trueblood
Acta. Cryst., N°B24, pp.63-76 (1968).
 - [17] P. Coppens,G.Moss and N. K. Hansen
Cristallographic Computing P 16.0I, Indian Academy of Sciences (1980)
 - [18] P. Coppens
Phys. Rew. Lett., pp.34-98 (1975)
 - [19] P. Langevin. J.de physique, 678,1905 : P. Langevin. Annales physique et chimie, 5, 70,1905
 - [20] J. H. Van Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford University Press, p28,193
 - [21] Boulanger B. Zyss J, Chapter 1.7: Nonlinear optical properties, in International table for crystallography,2003
-

Bibliographie :

- [22] Perez J.P, Carles R, Fleckinger R, Electromagnétisme. 2ed .1996, Paris Masson, 1996
 - [23] N.Bloembergen, *Prac.IEEE*,51,124,1963, "Nonlinear optical" , Benjamin, New York, 1996
 - [24] A.D.Buckingham.*J.Chem.Phys*,30,1580,1959
 - [25] A.D.Buckingham et B.J.Orr, *Ouant.Rev*.21,195,1967
 - [26] R.P.Feynman, *Phys.Rev*,340,1939;R.E.Stanton,*J.Chim Phys*,1298,1962
 - [27] P.A.Franken et J.F.Ward, *Rev.Mod.Phys*.23,1963
 - [28] A.D.Buckingham et B.J.Orr, *J.Chem.Scc.Quant.Rev*.195.1967
 - [29] B.F.Levine et C.G.Bethea,*J.Chem.Phys*,2666,1975
 - [30] P.A.Franken, Hill,A.E;Peters,C.W;Weinreich,G.*Phys.Rev.Lett*,7,118.1961
 - [31] Bloembergen, N; Pershan, P.S.*Phys.Rev*,128,606-622,1962
 - [32] Terhune, R.W.Maker,P.D.Savage,C.M.*Phys.Rev.Lett*,8,404-406,1962
 - [33] Bloembergen,N.Chang,R.K.Jha,S.S.Lee,C.H.*Phys.Rev*,174,813-822,1968
 - [34] Boyd W .*Nonlinear Optics*, Academic Press,1992
 - [35] Bloembergen,N.*Appl.Phys*,68,289-293,1999
 - [36] B.E.A.Saleh et Teich M.C.*Fundamentals of photonic*, Wiley-Interscience, New York, 1991
 - [37] C.T. Chen. Development of new nonlinear optical crystals in the borate series. *Laser Science and Technology*, 15, 1993.
 - [38] A. Ibanez, S. Maximov, A. Guiu, C. Chaillout, and P. L. Baldeck. Controlled nano-crystallization of organic molecules in sol-gel glasses. *Advanced Materials*, 10 :1540 –1543, 1998.
 - [39] M. Jiang and Q. Fang. Organic and semiorganic nonlinear optical materials. *AdvancedMaterials*, 11(13) :1147 – 1151, 1999.
 - [40] J. Zaccaro, J. Haertwig, J. Baruchel, and A. Ibanez. Rapid growth of hybrid organic-inorganic crystals for nonlinear optics. *Journal of Crystal Growth*, 204:325 – 332, 1999.
 - [41] Huijts, R. A.; Hesselhink, G. L. J., *Chem. Phys. Lett.* 1989, 156, 209.
 - [42] Cheng, L. T.; Tam, W.; Marder, S. R.; Stiegman, A. E.; Rikken, G.; Sprangler, C. W., *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 10643.
 - [43] Cheng, L. T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R., *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 10631.
 - [44] Jen, A. K.; Rao, V. P.; Wong, K. Y.; Drost, K. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993,1993, 90.
 - [45] Marder, S. R.; Kippelen, B.; Jen, A. K. Y.; Peyghambarian, N., *Science* 1997, 388, 845.
 - [46] Marder, S. R.; Cheng, L. T.; Tienman, B. G.; Friedli, A. C.; Blanchard-Desce, M.; Perry, J. W. S., *J., Science* 1994, 263, 511.
 - [47] Marder, S. R.; Beratan, D. N.; Cheng, L. T., *Science* 1991, 103.
-

Bibliographie :

- [48] Lepetit, C.; Lacroix, P. G.; Peyrou, V.; Saccavini, C.; Chauvin, R., J. Comput. Meth. Sci. Eng. 2004, 4, 569.
- [49] R.P.Feynman, Phys.Rev, 56, 340, 1993
- [50] R.E.Stanton, J.Chem.Phys, 36, 1298, 1962
- [51] J.Zyss, J.Chem.Phys, 70, 3333, 1979
- [52] P.W.Atkins,"Molecular Ountum mechanics", Oxford University Press, p186, 1983
- [53] Bredas J L, Adant C, Tackx P, Persoons A and Pierce B M 1994 Chem.Rev. 94 243 He M, Leslie T M, Sinicropi J A, Garner S M and Reed L D 2002 Chem. Mater. 14 4669
- [54] Locatelli D, Quici S, Roberto D and De Angelis F 2005 Chem. Com- mun. 43 5405 Kang H, Facchetti A, Jiang H, Cariati E, Righetto S, Ugo R, Zuccaccia C, Macchioni A, Stern C L, Liu Z, Ho S T, Brown E C, Ratner M A and Marks T J 2007 J. Am. Chem. Soc. 129 3267
Hu Y Y, Sun S L, Zhong R L, Xu H L and Su Z M 2011 J. Phys. Chem.C 115 18545
- [55] Zyss J 1994 Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and De- vices (New York: Academic Press) Nalwa H and Miyata S 1996 Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers (New York: CRC Press) Ledoux I and Zyss J 1997 Molecular Nonlinear Optics: Fundamentals and Applications (Khoo I C, Simoni F, Umeton C, Ed.) pp. 1–48
Andraud C, Zabulon T, Collet A and Zyss J 1999 Chemical Physics 245 243
- [56] Zhou Z J, Li X P, Ma F, Liu Z B, Li Z R, Huang X R and Sun C C 2011 Chem. Eur. J. 17 2414
- [57] Bures̃ F, Schweizer W B, May J C, Boudon C, Gisselbrecht J P, GrossM, Biaggio I and Diederich F 2007 Chem. Eur. J. 13 5378 -Bures̃ F, Schweizer W B, Boudon C, Gisselbrecht J P, Gross M and Diederich F 2008 Eur. J. Org. Chem. 6 994 -May J C, Biaggio I, Bures̃ F and Diederich F 2007 Appl. Phys. Lett. 90 251106
- [58] Bures̃ F, Pytela O and Diederich F 2009 J. Phys. Org. Chem. 22 155
- [59] Zyss J, Ledoux I, Bertault M and Toupet E 1991 Chemical Physics 150 125
- [60] Hansen N K and Coppens P 1978 Acta Cryst. A 34 909
- [61] Koritsanszky T, Howard S, Richter T, Su Z, Mallinson P R and Hansen N K 2003 XD a Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data (Berlin: Free University of Berlin)
- [62] Blessing R H 1989 J. Appl. Cryst. 22 396
- [63] Licence Mathématiques,Informatique-Université Henry Poincaré Nancy IIAnnée 2008/2009
- [64] laboratoire de cristallographie, résonance magnétique et
-

Bibliographie :

- modélisation(CRM2)
CNRS-Nancy université –faculté des sciences et technique
Christian.jelsch@uhp-nancy.fr
www.crn2.ihp-nancy.fr/emqc
- [65] C. C. J. Roothaan Rev. Mod. Phys., 26, 89 (1951).
- [66] Buckingham 1959
- [67] J. L. Faravacque Théorie Electronique des solides. Cours de 3^{ème} cycle, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- [68] D. C. Harris et M. D. Bertolucci
Symmetry and Spectroscopy, an introduction to vibrational and electronic spectroscopy, Dover Publication, INC., New York (1989)
- [69] V .Heine
Group Theory in Quantum Mechanics, an introduction to its present usage, Dover Publications, INC., New York (1993).
- [70] M. J. S. Dewar et W.Thiel
Journal of the American Chemical Society, 99, 4899-4907 (1977).
- [71] J. Zyss et G. Berthier
J. Chem. Phys., 77, 3635-3653 (1982).
- [72] j. P. Eberhart.
Analyse structural et chimique des matériaux.
- [73] R.Butler et E.Kerr, "An Introduction to numerical methods", Pitman and Son Editions, London, p98, 1962
- [74] G.R.J.Williams, J.Mol.Struct.(Theochem),151, 215, 1987;
ibid, 153,185,191,1987
- [75] H.A.Kurtz, J.J.P.Stewart et K.M.Dieter, J.Comp.Chem, 11, 82, 1990
- [76] V.P.Bodart, Dissertation présente pour l'obtention du grade de docteur en science, Namur, p92, 1987
- [77] J.J.P.Stewart, QCPE 455, MOPAC 5.0, 1989
-

RESUME

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire concerne la détermination de la distribution de la densité électronique de composé de formule chimique $C_{15}H_{14}N_2$ à partir d'un spectre de diffraction des rayons X haute résolution sur monocristal de ce composé. Cette détermination exige tout d'abord un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction des matériaux étudiés, suivi d'un traitement approprié de ces intensités. ce travail est constitué essentiellement de quatre parties distinctes : La première partie consacrée à l'étude de la nature des rayons X et la procédure de production ainsi que l'interaction de ces rayonnements avec La matière (loi de Bragg), On a également cité les différentes méthodes de calcul théorique tel que (DFT-AM1), La deuxième partie présente le dispositif expérimental et les étapes qu'on a entamées pour enregistrer et traiter le spectre de diffraction des rayons X pour la résolution et l'affinement de structure cristalline. La troisième partie développe la détermination de la structure cristalline, qui se fait en deux étapes: la résolution puis l'affinement de la structure et l'analyse structurale de la molécule. Au cours de la résolution et l'affinement de la structure on a utilisé les deux programmes suivants [gaussian] et [mopro]. La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions x_j, y_j, z_j , mais le plus intéressant pour nous les chimistes c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres, à cet effet ,on décrit la structure par ces longueurs de liaisons et angles de valences ainsi que les angles de torsion. La dernière partie réservée à l'analyse de la distribution de la densité électronique sur les différents plans de la molécule. Nous utilisons les paramètres structuraux, positionnels et thermiques obtenus par l'affinement pour établir les cartes de la densité électronique dans le plan de la molécule $C_{15}H_{14}N_2$.

Abstract

The work presented in the context of this thesis concerns the determination of the distribution of electron density of compound chemical formula $C_{15}H_{14}N_2$ from a spectrum of high-resolution X-ray diffraction on single crystal of this compound, this determination requires first a record of high quality diffraction spectrum of materials studied, followed by appropriate treatment of these intensities. we used the formalism of blessing for reducing these intensities taking into account the different experimental errors that may affect measurements, ultimately provide the best structure factors that were used in the analysis of electron density that work essentially consists of four distinct parts: The first part devoted to the study of the nature of X R and the production process and the interaction of radiation with matter (Bragg law), was cited as the deferential theoretical calculation methods such as (DFT -AM1), Part II presents the experimental device and the steps we have begun to record and cover the spectrum of X-ray diffraction for solving and refinement of crystal structure, The third part of the determination of the crystal structure which involves two steps: the resolution and the structure refinement and structural analysis of the molecule. during the resolution and the structure refinement were used respectively the following two programs [gaussian] and [mopro] respectively, the resolution of the structure leads to coordinate positions x_j, y_j, z_j , but the most interesting for we chemists is the arrangement of atoms with each other, for this purpose, we describe the structure of these bond lengths and valence angles and torsion angles, the last part reserved for analysis of distribution of electron density on the molecule different plans, we use the structural parameters, positional and thermal refinement obtained to draw the maps of electron density in the plane of the molecule $C_{15}H_{14}N_2$

ملخص:

العمل المقدم في اطار هذه الرسالة , مخصص لتحديد توزيع الكثافة الالكترونية للمركب $C_{15}H_{14}N_2$ بعد تحديد بنية بلورات الكريستال الأحادي بالاعتماد على بيانات الاشعة السينية, التي يجب التنبيه الى انها تشترط تسجيل ذو نوعية رفيعة لطيف المركب متبوعا بمعالجة دقيقة لجعل هذه الشدادة قابلة للاستعمال, وقد قسم هذا العمل الى أربعة مراحل :

المرحلة الأولى تم التطرق فيها الى: طريقة توليد الاشعة السينية وطبيعتها ومقارنة خصائصها مع باقي الاشعة كما تم التعرّيج على طرق الحسابات النظرية المطبقة في الفيزياء و الكيمياء النظريتين (DFT,AM1) و **المرحلة الثانية** تمت فيها معالجة ظروف وعناد اجراء التجربة عن طريق ذكر العناد و البرامج المستعملة في مثل هذه التجارب للأشعة السينية, والخاصة ب(كيفية تحديد كمية الاشعة المنعكسة – كيفية الكشف عن هذه الاشعة ومراقبتها بالإضافة الى كيفية معالجة المعطيات بصفة عامة) اما في **المرحلة الثالثة** فهي عبارة عن تحليل بنيوي للمركب $C_{15}H_{14}N_2$ والتي تم فيها ذكر وتفصيل اطوال كل الروابط , ومقارنتها بالقيم النظرية , وبنفس الطريقة تمت عملية المقارنة بين قيم زوايا التآرجح وزوايا اللي النظرية والتجريبية, وفيما يخص **المرحلة الرابعة** فخصصت لتحليل انتشار الكثافة الالكترونية على مستوى كل المركب , وقد تم تدعيم هذا التفصيل بخرائط للكثافة الإلكترونية للمركب في حالة اجهاد وهذا على مختلف المستويات.