

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} ATIA Fadhia

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Physiques des Matériaux

Sujet :

*Contribution à l'étude de la distribution de charge
par DRX et calcul Ab initio dans le composé
(E)-3-(3-chlorophényl) -1-(4-méthoxyphényl) prop-2-en-1-one*

Soutenu le : 21/06/2017

Devant le jury :

Mr. T. MOUMEN

M^{me}. S. SOUALMI

M^{me}. M. DRISSI

Président « MCB »

Examineur « MCA »

Encadreur « MCA »

UNIV.Tiaret

UNIV.Tiaret

UNIV.Tiaret

Année Universitaire : 2016/2017



Dédicace

C'est avec une joie immense que je dédie ce modeste travail

À mon exemple d'abnégation à ma source de motivation :

Ma chère mère à qui je souhaite une longue vie.

Je dédie encore ce travail à mon père, ainsi

À mes sœurs et mes frères, pour leur aide, leur encouragement et leur soutien moral.

À tous les membres de ma famille sans aucune exception.

À mes amis : Hassna, Sara, Khaira, Nour, Naïma ; qui ont toujours été à mes côtés et avec eux j'ai partagé les meilleurs moments de ma vie.

À toute la promotion CPM sortante (2016/2017)

À tous ceux ou celles qui me sont chers



Remerciements

Je remercie en premier lieu notre dieu qui nous a éclairé le chemin du savoir et qui nous a donné la volonté et la patience d'achever ce modeste travail.

*J'adresse mes vifs remerciements à notre encadreur **Dr. DRISSI Mokhtar**, maitre de conférences class A à l'**Université Ibn Khaldoun – TIARET** qui a proposé et a dirigé ce travail; et aussi pour son encouragement et son écoute à notre égard et son entière disponibilité.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Monsieur **MOUMEN. T**, maitre de conférence class B et à Madame **S. SOUALMI**, maitre de conférences class A à l'**Université Ibn Khaldoun – TIARET**, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner notre travail et de faire le pour participer au jury.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à **M^{me} MABRAK, H.** Enseignante à l'**Université Ibn Khaldoun – TIARET**.*

*Je voudrais remercier tous mes enseignants du Département de Chimie (**Spécialité de Chimie Physique des Matériaux**) de Faculté des Sciences de la Matière de l'université **IBN KHALDOUN- Tiaret – Algérie –***

Mes remerciements s'adressent également à tous mes collègues et mes amis.

Je remercie tous ceux qui ont, de près ou de loin, contribué à l'aboutissement de ce travail.

*M^{lle} **ATIA Fadhia.***

Table des matières

Table des matières

<i>Liste des abréviations</i>	i
<i>Liste des figures</i>	iii
<i>Liste des tableaux</i>	v
<i>Introduction générale</i>	1
<i>Référence bibliographiques</i>	4

Chapitre I : Aspects théoriques de la modélisation moléculaire

I.1. C'est quoi la modélisation moléculaire?.....	6
I.2. Outils de calcul théorique.....	6
I.2.1. Mécanique quantique (MQ).....	6
I.2.1.a. Schrödinger, la fameuse équation.....	7
I.2.1.b. Fonction d'onde et orbitales moléculaires	10
I.2.1.c. Méthodes de calcul	11
I.2.1.d. Bases de calcul.....	17
I.2.2. Dynamique moléculaire (DM)	19
I.2.3. Mécanique moléculaire (MM)	19
I.2.3.a. Champs de force.....	20
I.2.3.b. Forme des fonctions énergétiques dans un champ de force en mécanique moléculaire.....	21
I.2.3.c. Quelques champs de force.....	22
<i>Référence bibliographiques</i>	24

Chapitre II: Optique non linéaire

II.1. Généralité sur l'optique non linéaire.....	27
II.2. Origine microscopique des phénomènes d'optique non linéaire.....	28
II.2.1. Moment dipolaire.....	28
II.2.2. Polarisation et hyper-polarisabilité de la matière.....	29
II.3. Exemples des phénomènes optiques non linéaires.....	30

II .3.1. Génération de second harmonique (GSH)	30
II.3.2. Génération de troisième harmonique (GTH)	30
II.4. Matériaux pour l'optique non linéaire.....	31
II.4.1. Propriétés recherchées pour les matériaux ONL.....	31
II.4.2. Quelques exemples des matériaux ONL.....	31
II.4.2.a. Matériaux inorganiques.....	31
II.4.2.b. Matériaux organique.....	31
Référence bibliographiques	33

Chapitre III: Etude structurale de la molécule

III.1. Etude structurale par la méthode cristallographie DRX.....	35
III.1.1. Stratégie de l'étude	35
III.1.2. Représentation et caractérisation chimique de molécule : (E)-3-(3-Chlorophényl)-1-(4-méthoxyphényl) prop-2-en-1-one	36
III.2. Etude structurale par la modélisation moléculaire.....	38
III.2.1. Procédés des calculs.....	38
III.2.2. Optimisation géométrique.....	39
III.2.2.a. Paramètre des positions atomiques.....	39
III.2.2.b. Longueurs des liaisons chimiques	42
III.2.2.c. Angles de valence.....	43
III.2.2.d. Angles de torsion.....	44
III.2.3. Analyses vibrationnel de la molécule.....	45
III.2.3.a. Notion générale.....	46
III.2.3.b. Modes de vibrations moléculaires.....	47
III.2.3.c. Classification des modes de vibrations.....	48
III.2.3.d. Interprétation vibrationnel.....	48
III.2.4. Analyse de la déformation de la densité électronique.....	51
III.2.4.a. Modèles de l'analyse de la distribution électronique.....	51
III.2.4.b. Visualisation des cartes de la distribution électronique.....	52
Référence bibliographiques	54

Chapitre IV: propriétés électrostatiques et optiques non linéaires

IV.1. Propriétés électrostatiques de la molécule.....	56
IV.1.1. Moment d'ordre 0 ou charge nette du Mulliken.....	56
IV.1.2. Moment d'ordre 1 ou moment dipolaire.....	59
IV.1.3. Potentiel électrostatique.....	60
IV.2. Analyse de FMO et NBO.....	63
IV.2.1. Orbitales moléculaires frontières (FMO).....	63
IV.2.2. Orbitales naturelles de liaison (NBO).....	65
IV.3. Analyse des propriétés d'optiques non linéaires.....	71
Référence bibliographiques.....	76
Conclusion générale et perspectives.....	77
Annexe A: Caractéristiques cristallographiques de (E)-3-(3-Chlorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one.....	80
Annexe B: Qu'est-ce que le logiciel MoPro ?.....	81
Annexe C: Logiciel de la modélisation moléculaire.....	82
Annexe D : Distances interatomiques.....	83
Annexe E: Analyses NBO (Natural Bond Orbital).....	84

Liste des abréviations

Liste des abréviations

AMI:	Austrin Model 1
AMBER:	Assisted Model Building with Energy Refinement)
CHARMM:	Chemistry Harvard Macromolecular Mechanic
CIF:	Crystallographic Information Framework.
CNDO:	Complete Neglect of Differential Overlap)
d_{hkl}:	Distance inter-réticulaire.
DFT :	La théorie de la fonctionnelle de la densité.
DM :	La dynamique moléculaire.
DRX :	La diffraction des rayons X « XRD ».
ESAM :	Méthodes telles que l'Auto-assemblage Electrostatique de Monocouches.
FMO :	Frontier Molecular Orbital
GSH :	Génération de second harmonique.
GTH :	Génération de Troisième Harmonique.
GTO :	Gaussian Type Orbitals "Les orbitales de type Gaussienne"
HF :	L'approximation de Hartree-Fock.
HOMO :	Highest Occupied Molecular Orbital, en français HO pour Haute Occupée.
INDO:	Intermediate Neglect of Differential Overlap
IR :	Infra-rouge
LCAO :	Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques.
LCM3B :	Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques.
LUMO:	Lowest unoccupied moléculaire orbital, en français BV pour Basse Vacante
MM :	La mécanique moléculaire.
MoPro :	Moléculaire Propriétés.
MQ :	La mécanique quantique.
MP2 :	Möller –Plesset d'ordre 2
NBO :	Natural Bond Orbitals
OA :	Orbitales atomiques.
OM :	Orbitales moléculaires.
ON L :	L'optique non linéaire.
PM3:	Parametric Method 3.
PM6:	Parametric Method 6.

<i>RHF:</i>	Restricted Hartee-Fock ‘‘L’approche Hartree-Fock restreint’’
<i>RMN :</i>	Résonance Magnétique Nucléaire
<i>SCF :</i>	Self-Consistent-Field ‘‘Méthode du champ auto-cohérent’’
<i>STO :</i>	Slater Type Orbital
<i>TCI :</i>	Transfert de charge intramoléculaire (ICT : en anglaise)
<i>UFF :</i>	Universal Force Field.
<i>UHF :</i>	Unrestricted Hartee-Fock ‘‘L’approche Hartree-Fock non restreint’’
<i>UV :</i>	Ultraviolet.
<i>VDW :</i>	Interactions de Van der Waals.

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1:	Représentation mécanique d'une liaison entre deux atomes.....	20
Figure I-2:	Interactions intramoléculaires entre atome liés et intermoléculaires entre atome non liés.....	21
Figure.II.1:	Moment dipolaire électrique de deux charges unitaires distantes de 1Å°	28
Figure.II.2:	Principe de la génération de second harmonique (GSH)	30
Figure.II.3:	Principe de la génération de troisième harmonique (GTH).....	30
Figure II.4:	Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons relié par un système π conjugué à un groupement accepteur d'électrons	32
Figure II.5:	Exemples typiques de systèmes π conjugués pour les molécules «Push-pull»	32
Figure II.6:	Exemple de quelques groupements donneurs et accepteurs d'électrons intervenant dans les molécules « Push-pull »	32
FigureII.7:	Représentation de la structure semi-développée de la Molécule "(E)-3-(3-Chlorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one".....	32
Figure.III.1:	Représentation de la structure semi-développée de la molécule "(E)-3-(3-Chlorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one".....	36
Figure.III.2:	Empilement de la molécule (E)-3-(3-chlorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one dans la maille cristalline.....	37
Figure.III.3:	Spectre de la diffraction des rayons x d'un échantillon du cristal (E)-3-(3-chlorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one.....	38
Figure III.4:	Optimisation de la molécule par les différentes méthodes des calculs utilisables.....	39
Figure III.5:	Représentation de l'angle de torsion.....	44
Figure III.6:	Le spectre électromagnétique	46
Figure III.7:	Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques....	46
Figure III.8:	Mouvements associés aux modes normaux de vibration d'une molécule contenant 3 atomes.....	48
Figure III.9:	Spectre de l'infrarouge de la molécule.....	49
Figure III.10:	Mode de vibration d'élongation du groupement méthyle.....	50
Figure III.11:	Mode de vibration déformation du cycle benzoïque.....	50
Figure III.12:	Mode de vibration cisaillement cycle benzoïque	51

Figure III.13:	Mode de vibration déformation du cycle benzoïque.....	51
Figure III.14:	Densité de déformation de charge, pas de contour = $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	53
Figure III.15:	Carte de répartition de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène. Pas de contours = $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	53
Figure IV.1:	Charges de Mulliken de la molécule optimisée par les méthodes de calculs semi-empirique "PM6 et AM1" ; MP2 et ab initio « HF » et DFT.....	58
Figure IV.2	Orientation du moment dipolaire moléculaire de la molécule qui obtenue par les différentes méthodes du calcul.....	59
Figure IV.3 :	Potentiel électrostatique de la molécule (E)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4- methoxyphenyl) prop-2-en-1-one (a): contour 2D, (b): PES, (c): MEP.....	61
Figure IV.4 :	Description de transfert de charge dans une maille.....	62
Figure IV.5 :	Variation de gap énergétique de notre molécule obtenue au niveau les méthodes semi-empiriques et méthodes ab initio "HF".....	64
Figure .IV.6 :	Distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO de la molécule (E)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one	64
Figure. IV.7:	Variation du moment dipolaire de la molécule obtenue par les méthodes semi-empiriques et méthodes ab initio "HF".....	73
Figure IV.8:	Variation de polarisabilité de notre molécule obtenue au niveau les méthodes semi-empiriques et méthodes ab initio "HF".....	74
Figure. IV.9:	Variation de l'hyper-polarisabilités de premier ordre de notre molécule obtenue au niveau les méthodes semi-empiriques et méthodes ab initio "HF".	74

Liste des tableaux

Liste des tableaux

TableauIII.1: Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule...	37
TableauIII.2: Valeurs des positions atomiques (Å) de la molécule obtenue par semi-empiriques ; méthode Ab initio et comparé avec les résultats de l'expérience DRX.	40
TableauIII.2: Valeurs des positions atomiques (Å) de la molécule obtenue par semi-empiriques ; méthode Ab initio et comparé avec les résultats de l'expérience DRX (suite).....	41
TableauIII.3: Valeurs des longueurs de liaisons (Å) de la molécule obtenues par semi-empiriques, méthode Ab initio et la méthode DRX.....	42
TableauIII.4: Angles de valence en (°) de la molécule obtenue par les calculs semi-empiriques, méthode Ab initio et la méthode DRX.....	43
TableauIII.4: Angles de valence en (°) de la molécule obtenue par les calculs semi-empiriques, méthode Ab initio et la méthode DRX (suite).....	44
TableauIII.5: Angles de torsion en (°) de la molécule obtenue par les calculs semi-empiriques, méthode ab initio et la méthode DRX.....	45
TableauIII.6: Regroupement de tous les modes de vibration par la méthode deHF6 31G(d)	49
TableauIV.1: Charges de Mulliken de la molécule (E)-3-(3-Chlorophényl) -1-(4-méthoxyphényl) prop -2-en-1-one optimisée par les méthodes de calculs semi-empirique "PM6 et AM1" ; MP2 et ab initio « HF » et « DFT »	57
TableauIV.2: Les moments dipolaires de la molécule obtenue par les méthodes de calculs semi-empirique ; MP2 et ab initio, DFT.	59
TableauIV.3: Energies de la molécule estimées par les méthodes de calcul	63
TableauIV.4: Occupation dans la base NBOs et l'hybride de la molécule optimisée au niveau de calcul MP2 des atomes C, H, Cl, O	66
TableauIV.4: Occupation dans la base NBOs et l'hybride de la molécule optimisée au niveau de calcul MP2 des atomes C, H, Cl, O (suite)	67
TableauIV.4: Occupation dans la base NBOs et l'hybride de la molécule optimisée au niveau de calcul MP2 des atomes C, H, Cl, O (suite)	68

TableauIV.5: Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule optimisée au niveau de calcul MP2..... **69**

TableauVI.5: Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule optimisée au niveau de calcul MP2 (Suite) **70**

TableauIV.6: Valeurs de μ , α , β et le Gap de la molécule $C_{16}H_{13}ClO_2$ obtenus au niveau des méthodes semi-empiriques, et ab initio..... **72**

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-centrosymétriques (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 [1] 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) [2-3].

Bien que les composés ferroélectriques tels que LiNbO₃ [4-5] constituent la quasi-totalité des matériaux disponibles commercialement, les systèmes moléculaires apparaissent très prometteurs du fait de leurs réponses ONL élevées [6] et de leur capacité à faire coexister plusieurs propriétés sur une même entité [7-8] ce qui pourrait conduire à une commutation de

l'une des propriétés par l'intermédiaire de l'autre, et amener à de nouvelles applications [9-12].

Les molécules dipolaires « *push-pull* » représentent la première famille de molécules qui présentent de fortes propriétés ONL [13-17]. Ce sont en fait des molécules constituées d'un groupe électro-accepteur (A) et d'un groupe électro-donneur (D) reliés par un pont π -conjugué polarisable. Les propriétés ONL de ce type de molécule sont caractérisées par un fort transfert de charge intramoléculaire de faible énergie.

- Ces molécules se caractérisent par une structure non-centrosymétriques tout en présentant un moment dipolaire non nul à l'état fondamental et à l'état excité. Leurs principaux avantages sont leur facilité à cristalliser dans des configurations non-centrosymétriques.

La détermination de la structure moléculaire de ce type de composé nécessite deux approches : approche expérimentales par la méthode DRX et l'approche de modélisation moléculaire.

La chimie assistée par ordinateur ("Computational Chemistry " en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [18]. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire.

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger. L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de faire en sorte de développer une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

- ♣ Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes.

- ♣ Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Notre étude a pour objet la détermination de la structure cristalline tridimensionnelle (3D) d'un composé organique (*E*)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one de formule chimique $C_{16}H_{13}ClO_2$. L'objectif principal de ce travail consiste à effectuer une analyse comparative entre l'étude expérimentale et l'étude théorique sur les propriétés structurale et électrostatiques de la molécule de ce composé. Vu l'importance de ce sujet, nous souhaitons donner une contribution dans le domaine de la recherche de nouveaux composés organiques à propriétés optiques non linéaires.

Ce manuscrit est devisé 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 semi-empiriques et une description des bases d'orbitales atomiques font l'objet du premier chapitre.

Quelques notions théoriques d'optique non linéaire font l'objet deuxième chapitre, nous présentons un rappel général des propriétés optiques non linéaires dans les matériaux, nous présentons les paramètres physiques qui caractérise ses propriétés.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons successivement :

- ❖ Les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X relatifs à l'affinement structurale de la molécule à la température ambiante, nous avons utilisé le logiciel MoPro.
- ❖ Les calculs théoriques structurale de la molécule, nous avons utilisé la chaîne des programmes Gaussian (09) pour effectuer ces calculs, et faire une comparaison entre les résultats théoriques et celle obtenus à partir des donnés expérimentaux.

Le dernier chapitre rassemble les résultats de l'étude théorique des propriétés électrostatiques : les charges nettes ; moment dipolaire et la densité électronique, potentiel électrostatique ; analyse des orbitales moléculaires frontières et les orbitales naturelles de liaison...). Dans ce chapitre nous trouvons résultats qu'ont été obtenus par les calculs théoriques sur les propriétés d'optique non linéaire (la polarisabilité et l'hyper-polarisabilité).

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale et des perspectives.

**Référence bibliographiques**

- [1] Franken, P.A., Hill, A.E., Peters, C.W., Weinreich, G. Physical Review Letters 7 (4), pp. 118-119 (1961)
- [2] Zyss, J., Chemla, D. S., Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. Academic Press: Orlando, FL, 1987.
- [3] Nalwa, H. S., Miyata, S., Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers. CRC Press: Boca Raton, FL, 1996.
- [4] Harper, P.; Wherrett, B., Nonlinear Optics. Academic Press: New York, 1977.
- [5] Saleh, B. E. A.; Teich, M. C., Fundamentals of Photonics. Wiley: New York, 1991.
- [6] Cheng, L. T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R., Journal of Physical Chemistry 95 (26), pp. 10631-10643(1991)
- [7] Bousseksou, A.; Molnár, G.; Matouzenko, G., European Journal of Inorganic Chemistry (22), pp. 4353-4369(2004)
- [8] Lacroix, P. G., Chemistry of Materials 13 (10), pp. 3495-3506 (2001)
- [9] Lehn, J.-M, Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives. VCH: Weinheim, 1995.
- [10] Coe, B. J., Chemistry - A European Journal 5 (9), pp. 2464-2471(1999)
- [11] Coe, B. J., Accounts of Chemical Research 39 (6), pp. 383-393(2006)
- [12] Ward, M. D., Chemical Society Reviews 24 (2), pp. 121-134(1995)
- [13] Singer, K.D., Sohn, J.E., King, L.A., Gordon, H.M., Katz, H.E., and Dirk, C.W., 2nd-Order Nonlinear-Optical Properties of Donor-Substituted and Acceptor-Substituted Aromatic-Compounds. Journal of the Optical Society of America B OpticalPhysics. 6(7): p. 1339-1350(1989)
- [14] Ledoux, I. and Zyss, J., Multipolar engineering of molecules and materials for quadratic non linear optics. Comptes Rendus Physique,3(4): p. 407-427(2002)
- [15] P. M. Rentzepis and Y. H. Pao, Applied Physics Letters 5 (8), pp. 156-158(1964)
- [16] G. M. Heilmer, N. Ockman, R. Braunstein and D. A. Karmer, Physical Review 134 (2A), pp. A499-A507(1964)
- [17] R. Orlov, Sov. Phys. Crystallogr. 11, 410(1966)
- [18] Doucet, J.P. ; Weber, J. Computer-aided molecular design: Theory and applications, Academic Press, London, 1996, 266

Chapitre I

Aspects théoriques

de la modélisation moléculaire

L'utilisation d'un modèle implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations mentales qu'ils se font des atomes ou des molécules.

De nos jours, la modélisation et la simulation sont devenues les bases d'une nouvelle discipline essentielle en chimie, en bonne partie grâce aux développements théoriques en chimie quantique ainsi qu'au progrès fulgurants de l'informatique [1].

I.1. C'est quoi la modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire est l'investigation des structures et des propriétés moléculaires ; c'est un terme général qui englobe des différentes techniques de graphisme moléculaire et de chimie calculatoire sur ordinateur permettant de dessiner, afficher, simuler, analyser, calculer les propriétés des molécules [2].

La modélisation par ordinateur d'une molécule implique généralement une présentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes de la molécule, suivie de l'application d'une méthode théorique [3].

De nos jours la modélisation et la simulation moléculaire est appliquée dans différents domaines telle que :

- ✓ L'industrie : utilise de plus en plus la simulation numérique pour raccourcir le cycle de développement de ses nouveaux produits.
- ✓ Aujourd'hui ; elle est reconnue comme une partie intégrante du processus de découverte de nouveaux médicaments, et le développement biomédical (prothèses, valves...)
- ✓ Clinique et diagnostic : La compréhension de phénomènes biologiques, et l'amélioration du diagnostic d'une pathologie (infarctus cardiaque...), et aussi aide à la prévision de son évolution (tumeur...), optimisation du traitement thérapeutique.
- ✓ 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.

I.2. Outils de calcul théorique

Pour rationaliser les phénomènes chimiques, il existe trois grandes familles de modèles théoriques.

I.2.1. Mécanique quantique (MQ)

Les méthodes quantiques (MQ) qui décrivent le système étudié par résolution de l'équation de Schrödinger. Parmi ces méthodes il faut distinguer celles de type Hartree-Fock (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique). Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes post-Hartree-Fock soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration. La théorie de la fonctionnelle de la

densité (DFT) contient la corrélation dynamique des électrons. Ces modèles nécessitent d'importants temps de calcul, ce qui limite leur domaine d'application actuellement à des systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes.

Les méthodes semi-empiriques où un traitement quantique est effectué, mais un Hamiltonien approché est utilisé, qui est paramétré de façon à reproduire des données expérimentales ou des résultats théoriques. Alors que les méthodes quantiques conduisent à une description quantitative de la chimie des systèmes étudiés, les méthodes semi-empiriques fournissent une approche de caractère plus qualitatif.

I.2.1.a. Schrödinger, la fameuse équation

Dans l'interprétation standard de la mécanique quantique, l'état quantique, encore appelé fonction d'onde, est la description la plus complète d'un système physique. L'équation de Schrödinger est une équation qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système physique dans le temps. Cette équation porte le nom de son père, Erwin Schrödinger, qui l'a découverte en 1926. [4]

Pour une seule particule, un électron par exemple, elle s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \dots\dots\dots (I.1)$$

Ou :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \dots\dots\dots (I.2)$$

Ou :

$\Psi(\vec{r}, t)$: est la fonction d'onde de la particule à la position \vec{r} et au temps t, m sa masse.

\hat{H} : est l'opérateur Hamiltonien.

V : est l'énergie potentiel dans lequel la particule à la position \vec{r} et au temps t.

i : est l'unité imaginaire.

\hbar : est la constante de Planck réduite $\left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$.

∇^2 : est l'opérateur Laplacien, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Dans le cas de plusieurs particules, comme dans un atome ou une molécule, Ψ sera fonction de leurs positions $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots)$ et du temps t. Si V ne dépend pas du temps, l'équation de Schrödinger peut être simplifiée en séparant la variable de position de la variable de temps. Il sera alors possible d'écrire la fonction d'onde comme étant le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction temporelle.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\tau(t) \dots\dots\dots (I.3)$$

En remplaçant cette écriture dans l'équation (I.1) après avoir négligé la fonction temporelle, on aboutit à la très familière équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \dots\dots\dots (I.4)$$

Où E est un scalaire, appelé *valeur propre* [5] de \hat{H} . C'est l'énergie totale du système. Cette forme est souvent suffisante en chimie théorique et elle sera utilisée dans le cadre de notre étude. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système.

Rappelons maintenant succinctement quelques notions sur les opérateurs en chimie quantique. A chaque observable physique O correspond un opérateur (\hat{O}), l'opérateur Hamiltonien \hat{H} par exemple est l'opérateur énergie. La seule valeur possible qui peut correspondre aux mesures physiques de l'observable H sera la valeur propre E (eq. (I.4)). Mais pour l'obtenir numériquement, la connaissance de la fonction d'onde (appelée fonction propre) Ψ sera requise. En général, pour retrouver un opérateur, il suffit simplement d'écrire l'expression de l'observable sous la forme "mécanique classique" et de remplacer la coordonnée position x par l'opérateur position \hat{x} et chaque moment linéaire par l'opérateur $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. C'est ce qu'on retrouve par exemple dans le premier terme de l'Hamiltonien de l'équation (I.2) correspondant à l'énergie cinétique.

L'approximation de Born-Oppenheimer [6], permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en se basant sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers et qu'ils bougent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux. Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique.

L'équation de Schrödinger à n électrons de positions \vec{r} et à N noyaux de positions \vec{R} peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque la fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires. L'expression de l'Hamiltonien électronique en unités atomiques sera alors la suivante :

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}(\vec{r})} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}}_{\hat{V}_{e-n}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{e-e}} \dots\dots\dots (I.5)$$

Le premier terme correspond à l'opérateur énergie cinétique des électrons $\hat{T}(\vec{r})$, le deuxième à l'opérateur énergie (potentielle) d'interaction électron-noyau \hat{V}_{e-n} et le troisième à l'opérateur répulsion électronique \hat{V}_{e-e} .

Si on souhaite obtenir l'énergie totale (électrons + noyaux), on ajoutera à l'Hamiltonien électronique le terme :

$$\sum_{I=1}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

Cette double sommation correspond à l'opérateur énergie de répulsion noyau-noyau. Il n'est cependant possible de résoudre l'équation de Schrödinger (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes) que de façon approchée. Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'Hamiltonien.

La résolution exacte de l'équation (I.5) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- Structures et énergies moléculaires.
- Fréquences de vibration.
- Energies de liaison.
- Chemins réactionnels.
- Orbitales moléculaires.
- Charges atomiques.
- Moments multipolaires.
- Affinités électroniques et potentiels d'ionisation.
- Polarisabilités et hyperpolarisabilités.
- Potentiels électrostatiques et densités électroniques.
- etc.

I.2.1.b. Fonction d’onde et orbitales moléculaires

La fonction d’onde d’un système d’électrons dans un champ de noyaux est utile pour la valeur de l’énergie du système qu’elle nous permet de connaître. En elle-même, elle n’a aucune signification physique. Par contre, son carré est directement lié à la distribution de la densité électronique. Ainsi :

$$\int \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n = 1 \dots\dots\dots (I.6)$$

Une fonction d’onde qui satisfait cette équation est dite normalisée. Nous avons défini précédemment la fonction d’onde comme n’étant dépendante que des coordonnées spatiales \vec{r} . En fait, elle comprend également une coordonnée de spin. Cette grandeur quantique est associée au mouvement de rotation inhérent à l’électron. Pour un seul électron, l’opérateur de spin \hat{S} n’accepte que deux valeurs propres : +1/2 et -1/2. Les fonctions propres de spin associées sont appelées respectivement α et β . Nous allons donc introduire la coordonnée x qui comprendra à la fois des coordonnées spatiales \vec{r} et le spin.

La fonction d’onde d’un système multi- électronique doit être antisymétrique par rapport à l’échange des coordonnées d’espace et de spin de deux électrons :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j x_i, \dots, x_n) \dots\dots\dots (I.7)$$

Cette propriété découle du principe d’indiscernabilité des électrons. La probabilité de trouver le système électronique dans une configurations donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons :

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_j, \dots, x_n)|^2 = |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j x_i, \dots, x_n)|^2 \dots\dots\dots (I.8)$$

Le principe d’antisymétrie de la fonction d’onde poly-électronique respecte en même temps le principe d’exclusion de Pauli [7]. Celui-ci interdit à deux électrons d’occuper le même espace quand ils ont le même spin.

L’écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction d’onde qui tient compte de cette propriété est celle du déterminant de Slater [8]. Celui-ci utilise l’approximation orbitalaire dont le principe est d’écrire la fonction d’onde poly-électronique à l’aide de ce que l’on appelle « orbitale moléculaire ‘OM’ » :

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_n(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_n(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_n) & \psi_2(x_n) & \dots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix} \dots\dots\dots (I.9)$$

Les orbitales ψ_i sont en fait des fonctions d'ondes mono-électroniques (appelées spin-orbitales) qui décrivent les états stationnaires des électrons. Dans un atome, on parle d'orbitales atomiques « OA ».

Lorsque les orbitales atomiques de plusieurs atomes interagissent, on parle d'orbitales moléculaires. Donc, tout comme la fonction d'onde, une orbitale atomique indique la probabilité de présence d'un électron autour du noyau d'un atome isolé.

I.2.1.c. Méthodes de calcul

a. Méthodes d'Ab-initio (Hartree et Fock)

Les méthodes *Ab-initio* permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètre de lissage ou de données expérimentales. Ils sont concernés des petites molécules ou fragments moléculaires à peu près des nombres d'atomes environs à dix " ~ 10 ".

Les calculs *Ab-initio* peuvent être exécutés au niveau d'approximation de *Hartree-Fock (HF)*.

➤ Méthode du champ auto-cohérent de Hartree et Fock

Aujourd'hui, la méthode *Hartree-Fock (HF)* peut paraître grossière voire obsolète. Néanmoins, comme elle introduit des concepts importants en chimie quantique, nous trouvons nécessaire de la présenter dans le but d'introduire d'autres méthodes plus évoluées comme *la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*.

Pour résoudre l'équation aux valeurs propres (I.4), l'idée de *Douglas Rayner Hartree* et de *Vladimir Alexandrovitch Fock* consiste d'abord à approximer la fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n spin-orbitales ψ_i . Ensuite, une deuxième approximation est faite au niveau de l'hamiltonien électronique qui est écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques appelés opérateurs de Fock $\hat{f}(i)$. Chacun de ces opérateurs $\hat{f}(i)$ représente l'influence moyenne du champ électrostatique de tous les autres électrons.

Pour arriver à cet opérateur, l'hamiltonien d'un système à n électrons est d'abord décomposé en deux contributions. L'une dépend de l'énergie cinétique de chaque électron et du potentiel coulombien créé par les noyaux V_{ext} . Ce terme sera lui-même écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques sur tous les électrons appelés *opérateurs de cœur* notés \hat{h}_i . L'autre contribution est celle de l'interaction coulombienne électron-électron.

C'est cette partie qui constitue la difficulté pour toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Il est impossible de calculer exactement ce terme.

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}}_{\sum_{i=1}^n \hat{h}_i} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{interaction e-e}} \dots\dots\dots (I.10)$$

$$\hat{H}_{HF} = \sum_i \hat{f}(i) \dots\dots\dots (I.11)$$

$$\hat{f}(i) = \hat{h}_i + \sum_b [\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)] \dots\dots\dots (I.12)$$

Et \hat{K}_j sont des opérateurs particuliers. \hat{J}_j est l'opérateur coulombien qui représente l'interaction de Coulomb pour un électron avec la distribution moyenne des charges des autres électrons. En appliquant l'opérateur de Fock à l'orbitale atomique ψ_i on obtient l'énergie correspondante :

$$\langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \varepsilon_i \langle \psi(i) | \psi(i) \rangle \dots\dots\dots (I.13)$$

Pour avoir l'énergie électronique totale, il suffit de faire une sommation sur tous les électrons tout en moyennant sur toutes les combinaisons de spin-orbitales :

$$\sum_{i,j} \langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \sum_{i,j} \varepsilon_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle \dots\dots\dots (I.14)$$

Lorsque $i = j$, $\langle \psi(i) | \psi(i) \rangle = 1$ (caractéristique d'une fonction normalisée). L'entité $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ est le recouvrement (partage) électronique entre les orbitales i et j qu'on notera s_{ij} . Nous introduisons également le terme :

$$F_{ij} = \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_j \rangle \dots\dots\dots (I.15)$$

En remplaçant (I.15) dans l'équation (I.14) on arrive alors aux équations de Clemens Roothan [9] :

$$\sum_{i,j} F_{ij} = \sum_{i,j} \varepsilon_i s_{ij} \Rightarrow \sum_{i,j} (F_{ij} - \varepsilon_i s_{ij}) = 0 \dots\dots\dots (I.16)$$

L'équation (I.16) peut être exprimée par la notation matricielle suivante :

$$[F] - [\varepsilon][s] = 0 \dots\dots\dots (I.17)$$

Où :

[F] : est la matrice de Fock constituée des éléments F_{ij} .

[ε] : est la matrice constituée par les énergies ε_i .

[s] : est la matrice de recouvrement orbitalaire dont les éléments sont s_{ij} .

Comme l'équation matricielle (I.17) représente un système d'équation non-linéaire, elle ne peut être résolue que par une méthode itérative. Chaque solution à l'itération m dépendra ainsi de celle à l'itération $m - 1$.

Le calcul se poursuivra jusqu'à ce que la différence entre celles-ci soit suffisamment faible ; jusqu'à ce que le champ électrostatique provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales ressenti par un électron soit stationnaire). C'est le critère de convergence. Cette procédure est la méthode du champ auto-cohérent notée SCF (pour l'anglais *Self Consistent Field*).

L'énergie électronique totale pourra être obtenue en sommant toutes les énergies individuelles de chaque électron.

$$\langle \Psi | \hat{H}_{HF} | \Psi \rangle = E_{HF} = \sum_i^n \varepsilon_i \dots\dots\dots (I.18)$$

La méthode HF possède deux variantes l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais Restricted Hartree-Fock et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais Unrestricted Hartree-Fock [10]. Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites *fermées* contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites *ouvertes* et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin α et β . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

Il faut également remarquer que, dans le cadre de la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation.

➤ Méthodes post-Hartree-Fock

Le problème principal de la méthode Hartree-Fock est qu'elle ne tient pas compte de la corrélation instantanée de deux électrons. Chaque électron est traité individuellement dans le potentiel moyen des autres électrons. Donc quoi que l'on fasse, l'énergie HF aura une limite inférieure qu'elle ne passera jamais et sera strictement supérieure à l'énergie exacte E_0 . La différence d'énergie $E_{HF} - E_0$ est appelée énergie de corrélation E_{corr} . *L'objet des méthodes post-HF est de réduire cette lacune d'Hartree-Fock en estimant au mieux E_{corr} .*

b. Méthode des perturbations Møller-Plesset (MP)

Le principe de la méthode des perturbations est relativement simple. Il consiste à séparer un problème particulier en une partie connue que l'on sait exactement résoudre et une petite perturbation. Christian Møller et Milton Spinoza Plesset [11], en 1934, ont adapté ce principe à l'équation de Schrödinger. La partie connue du problème est l'Hamiltonien de Hartree-Fock qu'on sait maintenant résoudre, et que l'on notera \hat{H}_0 .

La perturbation notée v est justement la partie qui manque à l'Hamiltonien approximé par HF pour faire un Hamiltonien total \hat{H} qui se situe au niveau de l'interaction électron-électron. Cela revient à enlever l'approximation de l'interaction moyenne et rajouter l'interaction instantanée réelle :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda v \quad \text{avec } \lambda \text{ paramètre de perturbation (I.19)}$$

L'équation de Schrödinger perturbée s'écrit alors :

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda v)|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad \text{..... (I.20)}$$

Si $\lambda = 0$, alors $H = H_0$, $\Psi_i = \Psi_i^{(0)}$ et $E_i = E_i^{(0)}$

Quand la perturbation augmente de zéro jusqu'à une valeur finie la nouvelle fonction d'onde et la nouvelle énergie doivent changer continuellement. Celles-ci peuvent être écrites comme des développements en série de Taylor en puissance du paramètre de perturbation λ .

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots \quad \text{..... (I.21)}$$

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \lambda^3 \Psi_i^{(3)} + \dots \quad \text{..... (I.22)}$$

Le facteur λ ne sert qu'à définir les ordres du développement et est toujours pris égal à 1.

$$\begin{cases} \text{Ordre 0} \Rightarrow (H_0 - E_i^{(0)})\Psi_i^{(0)} = 0 \\ \text{Ordre 1} \Rightarrow (H_0 - E_i^{(0)})\Psi_i^{(1)} = (E_i^{(1)} - v)\Psi_i^{(0)} \\ \text{Ordre 2} \Rightarrow (H_0 - E_i^{(0)})\Psi_i^{(2)} = (E_i^{(1)} - v)\Psi_i^{(1)} + E_i^{(2)}\Psi_i^{(0)} \end{cases} \quad \text{..... (I.23)}$$

L'Hamiltonien à l'ordre zéro doit avoir des valeurs propres et des fonctions propres connues, c'est le cas pour \hat{H}_0 (Méthode HF) :

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad \text{..... (I.24)}$$

Les termes d'ordre 1 peuvent alors être calculés à partir des termes de l'ordre 0 que l'on connaît.

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \nu | \Psi_i^{(0)} \rangle \dots\dots\dots (I.25)$$

Ceux de l'ordre 2 sont à leurs tours calculés à partir des termes de l'ordre 1 qui eux-mêmes sont calculés avec ceux de l'ordre 0.

$$E_i^{(2)} = \sum_{i,j} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | \nu | \Psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \dots\dots\dots (I.26)$$

Le développement final de cette équation donne :

$$E_i^{(2)} = \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{\langle ia|jb \rangle - \langle ib|ja \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \dots\dots\dots (I.27)$$

Ainsi de suite, les termes de même ordre sont regroupés afin de constituer la perturbation à l'ordre n sur l'énergie.

L'énergie totale est la somme des énergies obtenues à l'ordre **0, 1, 2, ..., et n**.

Ce développement de l'énergie de corrélation en termes de perturbation a été d'abord énoncé par Rayleigh et Schrödinger. Møller-Plesset n'ont fait que l'adapter à l'Hamiltonien Hartree Fock et l'utiliser comme Hamiltonien à l'ordre zéro.

✓ Remarque

Dans les méthodes décrites précédemment (HF et MP2), un système à n électrons est décrit par une fonction d'onde qui dépend de 4n variables (3n variables d'espace et n variables de spin). De plus, ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul et en mémoire CPU, en particulier pour des systèmes de grandes tailles. L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de réduire le nombre de variables en remplaçant la fonction d'onde par une fonctionnelle qui est « la densité électronique » $\rho(x, y, z)$ qui ne dépend de 3 variables seulement.

c. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent *Thomas* (1927), *Fermi* (1927, 1928) et *Dirac* (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie. Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique [12].

✓ **Fondement de la théorie DFT :**

Toutes les méthodes basées sur la fonction d'onde présentées jusqu'ici (HF et post-HF) sont appelées *méthodes ab initio*. Nous allons maintenant introduire une méthode totalement déférente et révolutionnaire qui constitue une alternative de choix aux méthodes post-HF. C'est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Elle est souvent appelée par son acronyme DFT (pour l'anglais, Density Functional Theory). Elle se retrouve souvent classée dans la famille *ab initio* dans le sens où c'est une méthode totalement théorique. En fait, l'existence de paramètres ajustés mathématiquement (parfois même de façon empirique) dans les fonctionnelles que nous décrirons plus loin fait dire aux puristes que la DFT n'est pas une méthode *ab initio*. Nous n'entrerons pas dans cette polémique et réserverons ce terme aux méthodes basées sur la fonction d'onde.

La DFT s'appuie en effet sur un tout autre objet : la densité électronique (dans un système électronique le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelée la densité électronique pour cet état) [12]. Là est justement la révolution. Quoi de plus compliqué que la fonction d'onde ? Une fonction de n électrons avec chacun quatre variables (une de spin s et trois spatiales \vec{r}). Pierre Hohenberg et Walter Kohn, nous proposent une alternative : la seule et unique densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui n'a que trois variables quel que soit le nombre d'électrons. De plus, c'est une observable physique mesurable par diffraction des rayons X.

$$\rho(\vec{r}) = n \int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \dots\dots\dots (I.28)$$

L'énergie y apparaît maintenant comme une fonctionnelle (une fonction de fonction) de la densité électronique et s'écrit $E[\rho]$. Pour la retrouver, une procédure à champ auto-cohérent SCF sera également utilisée.

La formulation de la DFT est justifiée par les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn (H-K) qui relie des systèmes de n électrons sans interactions dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ à la densité électronique du système réel. Le système de n électrons est caractérisé par l'Hamiltonien suivant : $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + V_{ext}(\vec{r})$

d. Méthodes de calcul Semi-empiriques [13] :

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 afin de simplifier les calculs. La longueur et la difficulté des calculs sont en grande partie

dues aux intégrales bi-électroniques qui apparaissent aux cours du processus de résolution. Plus rapide que les méthodes *ab initio*.

Elles permettent de modéliser les gros systèmes moléculaires (à peu près des nombres d'atomes environs à cent " ~ 100 ") grâce à deux approximations. La première consiste à ne prendre en compte que la couche de valence. La seconde consiste à négliger la plupart des intégrales de répulsion électronique. Elles ont tendance à conduire à d'importantes erreurs dans le calcul des énergies totales des molécules. Toutefois, on peut supposer que ces erreurs sont du même ordre de grandeur lors de la comparaison de molécules de structures voisines ou analogues ce qui fait que son intérêt est plus comparatif que quantitatif.

I.2.1.d. Bases de calculs

Quel que soit la méthode, on a besoin de base pour résoudre les équations ; dans notre travail on utilise des bases pour la méthode Semi-empirique et des bases d'orbitales atomiques pour les autres méthodes précédant, donc on distingue deux types de bases utilisables :

➤ Bases d'orbitales atomiques (Les bases *du système*)

Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies comme des combinaisons linéaires de fonctions mono-électroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs.

Il y a quatre types de fonctions de base (également nommées orbitales atomiques) communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

- Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais Slater Type Orbitals [14]
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais Gaussian Type Orbitals [15]
- Les fonctions de base numérique
- Les ondes planes

Les orbitales de type Slater, en coordonnées sphériques, sont de la forme :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(\vec{r}, \theta, \varphi) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{(-\zeta r)} \dots\dots\dots (I.29)$$

Où :

N : est un facteur de normalisation.

χ : est l'exposant orbitalaire.

n, l, m : sont les nombres quantiques.

Y_{lm} : est une fonction harmonique sphérique usuelle.

Il est à noter qu'une STO ne possède pas de nœuds radiaux comme on pourrait s'y attendre pour la description d'une orbitale atomique. Ces nœuds seront donc introduits par le biais de combinaisons linéaires de STO. Ces fonctions présentent une décroissance correcte, de type exponentielle avec r et ont un bon comportement près du noyau : elles présentent des effets de pointe traduisant une annulation de leur dérivée à l'origine.

On peut remarquer un jeu de bases très utilisé est symbolisé par :

$$\mathbf{n-n'n''...}(++)\mathbf{G}(**)$$

\mathbf{n} désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne.

$\mathbf{n'n''...}$ indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence.

$++$ (Facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses

$**$ (Facultatif) désigne pour la première * des fonctions d sur les atomes de la deuxième période et des fonctions p sur H. Une notation équivalente est (...) G (d, p) [16,17].

Parmi ces bases qui nous utilisons :

- ✓ **Base STO-3G** : La plus simple base et encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Pour approcher chacune des orbitales de type Slater.
- ✓ **Base 6-31G** : (6 gaussiennes contractées pour les couches internes ; une contraction de 3 gaussiennes et 1 gaussienne isolée pour les couches externes), Le rôle d'orbitale de polarisation est souvent confié à une seule gaussienne à la place d'une orbitale de Slater. L'addition de fonctions de type d à une base comportant des orbitales s et p conduit à la base 6-31G* [18]. Par exemple, pour le carbone, 6 gaussiennes pour l'orbitale $1s$, un double ensemble de valence, $2s\ 2p$ décrit par 3 gaussiennes et $2s'2p'$ décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisation d (p sur les hydrogènes). Ce code est reconnu par le programme GAUSSIAN.

➤ Bases de la méthode Semi-empirique

- **AM1** : (*Austrin Model 1*) Proposée par Dewar en 1985. Ce modèle était la prochaine théorie semi-empirique produite par le groupe de Dewar. Elle corrige le terme de répulsion cœur- cœur.

- **PM6** : (*Parametric Method 6*) La méthode la plus récente proposée par James J. P. Stewart en 2007 [19] utilisée en chimie quantique, réécrite à partir de la base avec un nouveau paramétrage plus précis pour tous les principaux éléments et les métaux de transition. De plus de 9000 composés ont été utilisés pour développer la nouvelle

méthode PM6 à partir de PM3 et PM5. Cela se compare à seulement 39 composés utilisés à MNDO, environ 200 composés utilisés à AM1, et d'environ 500 composés utilisés en PM3.

Par ces méthodes, nous avons accès à différentes propriétés moléculaires comme les charges atomiques, les énergies des orbitales (HOMO, LUMO) entre autres, le potentiel d'ionisation, l'enthalpie de formation, la répartition électronique, etc.... [20]

I.2.2. Dynamique moléculaire (DM)

Une autre méthode de calcul empirique très utilisée est la *dynamique moléculaire (DM)*. Les premières réelles simulations ont été faites par **Rahman [21]**, grâce à ses travaux sur la simulation de l'argon liquide en 1964 avec un temps de simulation de 10^{-11} s, puis de l'eau liquide [22] en 1971.

La dynamique moléculaire est une méthode d'étude des mouvements et l'évolution de la configuration spatiale des systèmes moléculaires. Le mouvement des atomes est inhérent à tout système chimique par suite des vibrations atomiques dépendant de la température. Au niveau moléculaire, cet effet se traduit par une compression/extension des liaisons ou par la variation des angles de liaison ou de torsion.

I.2.3. Mécanique moléculaire (MM)

L'utilisation de méthodes de la chimie quantique peut s'avérer trop coûteuse en temps de calcul ; pour des systèmes de taille importante pour ce là apparaitre la mécanique moléculaire. L'expression (*Mécanique Moléculaire*) désigne actuellement une méthode de calcul qui permet, à priori, d'obtenir des résultats de géométries et d'énergies moléculaires en se basant sur la mécanique classique.

La *MM* est apparue en 1930 [23], mais s'est développée à partir des années soixante, quand les ordinateurs furent plus accessibles et plus performants. Les méthodes de mécanique moléculaire utilisent un potentiel d'interaction simplifié appelé *champ de force*, et conduisent à une expression de l'énergie totale dépendante des coordonnées nucléaires. Les paramètres du champ de force sont optimisés sur des données expérimentales ou des calculs de niveau très élevés sur des fragments de molécules.

Typiquement, les modèles de mécanique moléculaires consistent en des atomes sphériques reliés par des ressorts qui représentent les liaisons (*figure I-1*). Les forces internes considérées dans la structure modélisée sont décrites en utilisant de simples fonctions mathématiques. Cette énergie est exprimée sous la forme d'une somme de contributions bidimensionnelles, associées aux écarts de la structure par rapport aux

paramètres de références (longueur de liaison, angle de valence...) et d'une somme de contributions 3D caractéristiques d'une énergie stérique (énergie de Van der Waals, énergie coulombienne, ...). L'énergie stérique minimale calculée est la somme des contributions apportées par les énergies d'élongation, de flexion, de torsion, de Van der Waals, électrostatique.... [24].



Figure I.1: Représentation mécanique d'une liaison entre deux atomes.

L'énergie du champ de force résulte de différentes contributions à l'énergie totale que l'on l'écrit :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{lié}} + E_{\text{non-liés}} \dots \dots \dots \text{(I.30)}$$

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{liaisons}} + E_{\text{angles}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{van der Waals}} + E_{\text{électrostatique}} \dots \dots \text{(I.31)}$$

Les trois premiers termes correspondent à la déformation des liaisons, des angles et des angles dièdres. Les termes $E_{\text{van der Waals}}$ et $E_{\text{électrostatique}}$ représentent respectivement les interactions de van der Waals et électrostatique entre les atomes non liés.

Donc il est constitué par des énergies potentielles qui décrivent les interactions intramoléculaires entre les atomes liés et intermoléculaires entre atomes non liés.

1.2.3.a. Champs de force

Un champ de force est un fichier de données décrivant les interactions entre atomes liés et non liés. L'élaboration d'un champ de force doit répondre à deux critères :

- ✓ Simplicité pour pouvoir être calculée rapidement.
- ✓ Précision pour calculer de manière acceptable les propriétés structurales et thermodynamiques des molécules.

L'expression "***champ de force***" recouvre l'ensemble des fonctions ainsi que les paramètres associés aux différents types d'atomes qu'elles contiennent. Les paramètres ne sont pas des constantes de force et sont caractéristiques d'un champ de force et non d'une molécule, ils vérifient donc le principe dit de "transférabilité" sur lequel repose l'intérêt de cette méthode. Le but est de construire un modèle mathématique qui décrive un ensemble de molécules [25].

Ce modèle mathématique est établi pour représenter aussi précisément que possible les variations de l'énergie potentielle avec la géométrie moléculaire.

1.2.3.b. Forme des fonctions énergétiques dans un champ de force en mécanique moléculaire

L'énergie du champ de force totale peut être divisée en deux groupes :

- Interaction entre atomes liés par deux ou trois liaisons chimiques (énergie de stretching, bending, torsions)
- Interaction entre atomes non liés (ou séparés de plus de trois liaisons chimiques) (énergie électrostatique, de liaisons hydrogènes, et de Van Der Waals).

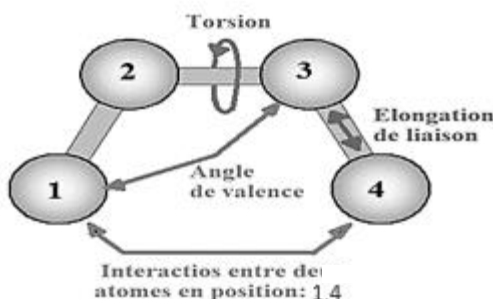


Figure I-2 : Interactions intramoléculaires entre atomes liés et intermoléculaires entre atomes non liés.

✓ **Elongation des liaisons « Stretching »**

C'est la déformation du squelette, l'énergie d'élongation de deux atomes liés d'une distance r_i est exprimée par la fonction de Hooke :

$$E(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n K_{r_i} (r_i - r_0)^2 \dots\dots\dots (I.32)$$

K_{r_i} représente la force de la liaison raideur du ressort), et r_0 la valeur de la distance de la liaison à l'équilibre ou au repos. Chaque valeur dépend de la nature des atomes.

✓ **Déformation des angles de flexion "Bending"**

C'est la déformation des angles est également faible (de l'ordre de quelques degrés) et l'énergie de flexion est fonction de l'angle θ formé entre trios atomes par rapport à la valeur à l'équilibre (ou au repos) θ_0 et à la constante de force de flexion, est exprimée par la fonction au carré "cubique" suivante:

$$E_\theta = \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{\theta_{ij}} (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2 \dots\dots\dots (I.33)$$

✓ *Torsion des angles dièdres « Torsion »*

La définition de l'angle de torsion est si on assume les atomes coplanaires, l'énergie de cette déformation correspond à la rotation d'une liaison selon l'angle dièdre Φ_i formé par quatre atomes.

$$E_{\Phi} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n K_{\Phi_i} [1 + \cos(n\Phi_i - \Phi_i^0)] \dots \dots \dots (I.34)$$

✓ *Interactions de Van der Waals (VDW)*

L'énergie d'interactions de *Van der Waals* correspond à l'interaction à une distance déterminée entre deux "2" atomes i, j non liés "distants de r_{ij} " comprend :

- Un terme attractif.
- Un terme répulsif.

✓ *Interactions électrostatique*

Suivant les champs de force, l'énergie d'interaction électrostatique dépend des charges atomiques q ou des moments dipolaires μ

✓ *Energie des liaisons hydrogènes*

A l'intérieur de de Van der Waals, il existe l'interaction de liaison hydrogène. Elle s'exerce entre un hydrogène déficient en électrons et un atome de forte densité électronique (comportant des doublets).

1.2.3.c. Quelques champs de force

Différents champs de force sont proposés dans la littérature, ils se distinguent les uns des autres par les termes dans le développement de l'expression de l'énergie de la molécule. Le choix d'un champ de force dépend des propriétés et de l'application du système que l'on veut étudier (Type de composé, Environnement, Type d'interaction à étudier). De tels champs de force sont apparus en début des années 1970 et continuent à évoluer aujourd'hui [26].

* **MM2** : Il permet de traiter des molécules organiques de plus en plus complexes.

* **AMBER** : (*Assisted Model Building with Energy Refinement*), est un champ de force de mécanique moléculaire mis en point par Kollman en 1981 [27] dédié aux peptides et protéines.

* **UFF**: (*Universal Force Field*). A.K.Rappé, C.J.Casewit et collaborateurs ont essayé de concevoir un champ de force universel [28] capable de simuler des molécules contenant n'importe quelle combinaison d'atomes dans le tableau périodique.

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». L'avantage principal de la mécanique moléculaire par rapport aux autres méthodes de calcul est la rapidité des calculs. Ceci est dû à une simplification des équations du champ de force ; il est donc possible déterminer des systèmes moléculaires très grands.

*Référence bibliographiques*

- [1] Pavé A, Schmidt C, 2002
- [2] S. Belaidi, Thèse de doctorat, Université de Batna, 2002.
- [3] T. Clark, ‘‘Handbook of Computational Chemistry’’, Edition, Wiley, London, 1985.
- [4] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361 (1926)
- [5] P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford university press, 1990, 4^{ème} édition
- [6] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84 (1927)
- [7] W. Pauli, Z. Physik. 31, 765 (1925)
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929)
- [9] C.C.J. Roothaan. Rev. Mod. Phys., 23 :69, 1951
- [10] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- [11] C. Møller and M. S. Plesset. Phys.Rev, 46: 618, 1934
- [12] Berthier, G. J. Chim. Phys. 1954, 51, 363.
- [13] R. G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, J. Chem. Phys., 1978, 68, 381
- [14] J. C. Slater, Phys. Rev. 57, 57 (1930)
- [15] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A200, 542 (1950)
- [16] Ziegler T. Chem. Rev. 91, 651, (1991).
- [17] Vosko S., Wilk L., Nusair M., Can. Chem J.. 58, 1200, (1990).
- [18] Livre " Eléments de Chimie quantique a l'usage des chimistes" .Jean-Louis Rivail, Deuxième édition, 15, rue Malebranche, 75005 Paris; 1999.
- [19] N. L. Allinger, Q. C. P. E, 1983, 3, 32.
- [20] Guillaume FAYET. Thème « Développement de modèles qsp pour la prédiction des propriétés d'explosibilité décomposés nitro-aromatiques » ; thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie ; Paris ; 2010, pp. 48.
- [21] A. Rahman, Phys. Rev, 136, A 405. 1964.
- [22] A. Rahman, F. H. Stillinger, J. Chem. Phys., , 5, 3336, 1971
- [23] Andrews, D. H. Phys. Rev, 36, pp.544. 1930.
- [24] N.L. Allinger, X. Zhou, J. Bergsma, J. Mol. Structr. (Theochem), 1994,312, 69.
- [25] W.C. Still, ‘‘ Molecular Mechanics’’, Columbia Univ. Press, 1986.



- [26] K. Benhamed, " Contribution A L'étude Structurale Par Diffraction Des Rx Et Par Modélisation Moléculaire Du Complexe De Ni(II) Dérive De Cinnamaldehy de Thiosemicarbazone", Mémoire de Magister En chimie physique, Université Abou-Bekr Belkaïd De Tlemcen, 2010.
- [27] S. J. Weiner, P. A. Kollman, T. Nguyent, D. A. Case, J. Comput .Chem, 1986, 7, 230.
- [28] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Kolwell, W. M. Skiff, J. Am. Chem. Soc,1992, 114, 10028.

Chapitre II

Optiques non linéaires

Le domaine de la physique appelé optique traite l'interaction de la lumière avec la matière. Dans la nature on observe en général, que cette interaction ne dépend pas de l'intensité de l'illumination. Les ondes lumineuses sont alors de faible intensité et n'interagissent pas entre elles lorsqu'elles pénètrent et se propagent dans un milieu. Ceci est le domaine de l'optique dite *linéaire*. Lorsque la lumière devient plus intense, les propriétés optiques commencent à dépendre de l'intensité et d'autres caractéristiques de l'illumination. C'est le domaine de *l'optique non linéaire* noté aussi « *ON L* » [1].

II.1. Généralité sur l'optique non linéaire (ONL)

Lorsque la matière est soumise à un champ électrique oscillant E , les charges positives sont entraînées dans le sens du champ alors que les charges négatives sont entraînées dans le sens inverse du champ induisant un dipôle oscillant. Dans le cas de fréquences élevées, on peut considérer que seuls les électrons sont animés, les noyaux restant fixes (Approximation de Born Oppenheimer).

Sous l'action d'un champ électromagnétique, le dipôle induit par la déformation du nuage électronique oscille autour de sa position d'équilibre à la fréquence du champ et est donné dans le système d'unité CGS par :

$$\mu_i(\omega) = \alpha_{ij}(\omega) E_j(\omega) \dots\dots\dots (II.1)$$

Avec $\alpha(\omega)$ la polarisabilité moléculaire et $E(\omega)$ le champ électrique de fréquence ω . La polarisabilité moléculaire α se définit également comme la dérivée du moment dipolaire par rapport au champ électrique autour de la position d'équilibre « équation II.2 » :

$$\alpha(\omega) = \left[\frac{\partial \mu_i(\omega)}{\partial E_j(\omega)} \right]_{eq} \dots\dots\dots (II.2)$$

La densité de polarisation induite au niveau macroscopique P ; donc l'interaction d'un champ électrique externe ξ ; avec un matériau se traduit par une polarisation induite p d'expression:

$$p = \chi \xi \dots\dots\dots (II.3)$$

Où χ est la susceptibilité électrique de ce milieu.

Pour qu'une molécule soit active en optique non linéaire (ONL), elle doit avoir une polarisabilité élevée. Ses électrons doivent être fortement délocalisés (par exemple les électrons π dans une molécule organique conjuguée). L'effet est encore plus important pour les molécules à fort transfert de charge intramoléculaire dans lesquelles il y a un groupement électro-donneur et un groupement électro-attracteur interagissant à travers un système π conjugué.

Le non linéarité optique est généralement obtenu en incorporant, par mélange ou greffage chimique dans le matériau organique des molécules ou groupements moléculaires polaires fortement hyper-polarisable [2].

II.2. 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 molécules. 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.2.1. Moment dipolaire

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

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

On distingue le moment dipolaire permanent de la molécule et les termes induits par le champ électrique. Deux charges $+e$ et $-e$ distantes de 1\AA comme indiqué sur la figure II.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.

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.

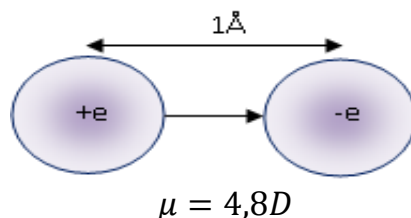


Figure. II.1: Moment dipolaire électrique de deux charges unitaires distantes de 1\AA

II.2.2. Polarisation et hyperpolarisabilité de la matière

L'interaction du champ électrique E d'une onde lumineuse et d'un milieu diélectrique (supposé non magnétique) est gouvernée par la polarisation P. Cette polarisation représente la densité de moment dipolaire électrique par unité de volume et traduit le déplacement des charges faiblement liées du milieu sous l'influence du champ électrique. Lorsque ce champ est suffisamment intense, la réponse du milieu (donc la polarisation) est une fonction non-linéaire de l'excitation « *La redistribution spatiale du nuage électronique induit un dipôle qui se superpose au dipôle permanent* ». On a alors :

$$\mu = \mu_0 + \alpha \times E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \frac{1}{6}\gamma E^3 + \dots \dots \dots (II.5)$$

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.

❖ **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 [3].

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 [4].

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** [5] par la relation II.6

$$p_i = \sum_j \chi_j^{(1)} \xi_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \xi_j \xi_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \dots \dots (II.6)$$

Où P_i est la polarisation induite sur 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. L'expression macroscopique du dipôle moléculaire induit qui, développé en série de Taylor, s'écrit :

$$\mu_i(\xi) - \mu_i^0 = \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \dots \dots (II.7)$$

Où β_{ijk} et γ_{ijkl} qui sont respectivement les éléments des tenseurs des hyper-polarisabilités de premier ordre β et du deuxième ordre γ décrivent l'écart à la linéarité de la loi de la polarisation linéaire [6,7].

II.3. Exemples des phénomènes optiques non linéaires

II.3.1. Génération de second harmonique (GSH)

La génération de second harmonique (GSH), permet le doublage de fréquence ω de l'onde incidente se propageant dans le matériau non linéaire considéré [8]. La GSH ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques. Dans le cas contraire, pour des raisons de symétrie, le tenseur $\chi^{(2)}$ est nul [9].

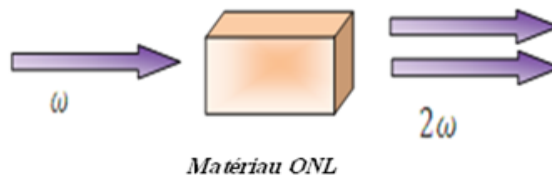


Figure.II.2 : Principe de la génération de second harmonique.

II.3.2. Génération de troisième harmonique (GTH)

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

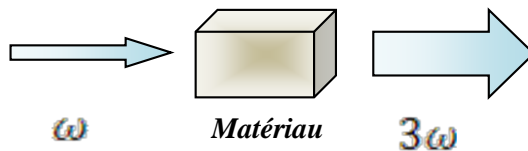


Figure.II.3 : Principe de la génération de troisième harmonique.

II.4. Matériaux pour l'optique non linéaire

II.4.1. Propriétés recherchées pour les matériaux ONL

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

1. Coefficients ONL élevés pour obtenir des taux de conversion importants.
2. Large domaine de transparence pour les longueurs d'onde concernées, en l'occurrence dans l'UV.
3. Bonne stabilité chimique.
4. Bonne stabilité mécanique.
5. Simplicité de la croissance, pour favoriser la production industrielle.
6. Faible coût pour une large utilisation.....

II.4.2. Quelques exemples des matériaux ONL

II.4.2.a. 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....

On connaît un petit nombre de matériaux inorganiques non isotropes, et en particulier non-centrosymétriques, qui possèdent des propriétés non linéaires en optique. La mise en œuvre de ces matériaux inorganiques est souvent difficile, c'est pourquoi on s'est intéressé à des matériaux organiques à propriétés non linéaires, en particulier quand il s'agit de matériaux polymériques, thermoplastiques ou filmogènes.

II.4.2.b. Matériaux organique

C'est un matériau dont la molécule comprend dans sa structure un groupe donneur d'électrons et un groupe attracteur d'électrons reliés par l'intermédiaire d'un système transmetteur d'électrons.

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 [10].

Donc ce type de molécules présente généralement un fort moment dipolaire et est appelé « push-pull ». Elles sont des molécules avec des électrons facilement polarisables c'est-à-dire des électrons π . Elles se composent généralement de groupe donneur, de pont conjugué et de groupe accepteur (Figure II.4).

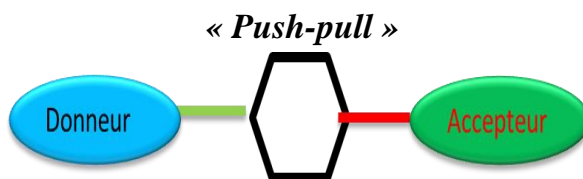


Figure II.4: Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons relié par un système π conjugué à un groupement accepteur d'électrons.

Les Figure II.5 et Figure II.6 donnent quelque exemple de groupements donneurs d'électrons et accepteurs d'électrons usuels ainsi que quelques systèmes π conjugués pouvant servir lors de la conception de molécules pour l'optique non linéaire.

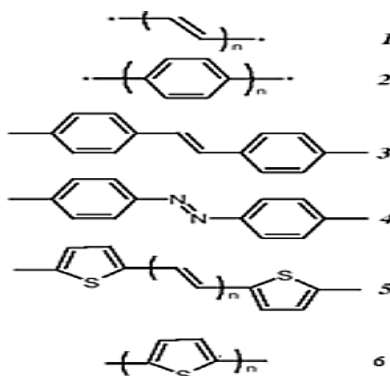


Figure II.5: Exemples typiques de systèmes π conjugués pour les molécules « push-pull ». (1) polyènes, (2) polyphényles, (3) stilbène, (4) azobenzène, (5) polyène- α,ω -dithiophènes, (6) polythiophènes.

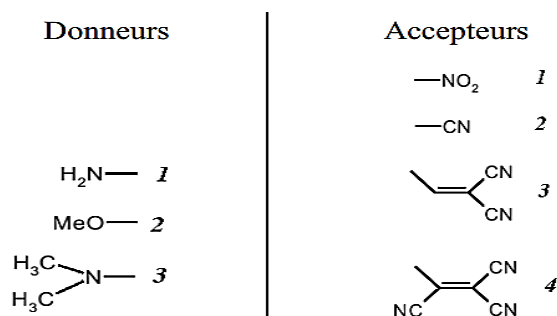


Figure II.6 : Exemple de quelques groupements donneurs et accepteurs d'électrons intervenant dans les molécules « push-pull ». Pour les donneurs : (1) Amino, (2) methoxy, (3) dimethylamino. Pour les accepteurs : (1) nitro, (2) cyano, (3) dicyanoéthényl, (4) tricyanoéthényl

**Référence bibliographiques**

- [1] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Phys. Rev. Lett., (1961), 7, 118.
- [2] P. Langevin. J.de physique, 678,1905 : P. Langevin. Annales physique et chimie, 5, 70,1905
- [3] Boulanger B. Zyss J, Chapter 1.7: Nonlinear optical properties, in International table for crystallography,2003
- [4] Perez J.P, Carles R, Fleckinger R, Electromagnétisme. 2ed .1996, Paris Masson, 1996
- [5] N.Bloembergen, Prac.IEEE,51,124,1963, "Nonlinear optical" , Benjamin, New York, 1996
- [6] A.D.Buckingham.J.Chem.Phys,30,1580,1959
- [7] A.D.Buckingham et B.J.Orr, Ouant.Rev.21,195,1967
- [8] B.E.A.Saleh et Teich M.C.Fundamentals of photonic, Wiley-Interscience, New York, 1991
- [9] Boyd W .Nonlinear Optics, Academic Press,1992
- [10] C. Samyn, T. Verbiest, and A. Persoons. Second-order nonlinear optical polymers. Macromoleculer Rapid Communications, 21:1 – 15, 2000

Chapitre III

Etude structurale de la molécule

Pour déterminer et analyser des propriétés moléculaires d'une molécule, il y a deux approches : expérimental et modélisation moléculaire. Pour l'approche expérimentale, Il y a deux méthodes physiques qui fournissent les éléments indispensables à la connaissance de la géométrie moléculaire : la diffraction des RX pour le milieu solide et les spectres de RMN qui permettent de reconstituer une structure tridimensionnelle correspondant à la conformation en solution.

L'approche par Modélisation Moléculaire repose, à partir d'une structure quelconque du système étudié, sur le calcul de l'énergie par la mécanique moléculaire ou par mécanique quantique, les deux types de calcul pouvant être couplés. La minimisation de l'énergie permet une représentation probable. Celle-ci est obtenue indépendamment de toute interaction extérieure au système donc considérée dans le vide.

Dans cette partie du travail, nous avons utilisées deux méthodes pour étudier notre molécule :

- ✓ Etude expérimentale par la méthode cristallographie *DRX*.
 - ✓ Etude théorique par la modélisation moléculaire (chimie quantique).
-

III.1. Etude structurale par la méthode cristallographie DRX

III.1.1. Stratégie de l'étude

A la fin de la phase dite « de recherche de la structure », on connaît de manière approchée la position des atomes constituant l'unité asymétrique ; en outre, la qualité du modèle dépend d'autres paramètres tels que, notamment le facteur de remise à l'échelle des intensités observées et les facteurs d'agitation thermique. Ces grandeurs permettent de recalculer les facteurs de structure à partir d'une certaine forme analytique et d'avoir ainsi les valeurs de leurs phases.

Parallèlement, on dispose d'une collecte de données expérimentales qui sont les modules des facteurs de structure. A partir de là, il est possible de recalculer une densité électronique en affectant aux facteurs observés les phases calculées et de modifier les valeurs des paramètres jusqu'à obtenir une bonne densité électronique.

Pendant les dernières années, les techniques de résolution des structures sur des monocristaux ont considérablement évolué. Les avancées récentes *technologiques* et *informatiques* permettant maintenant de localiser des molécules plus complexes (comme *les protéines* et *les macromolécules*) et accélérer le temps d'exécution.

Dans notre travail, nous avons utilisées un logiciel d'affinement *MoPro* (*Molecular Properties* (voir l'annexe B). *MoPro* est un logiciel cristallographique et de modélisation moléculaire. Il est réalisé et utilisé par le Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM3B) pour analyser la densité électronique des molécules cristallisées. Qui est dédié à :

- Affinement de la structure et de la densité électronique à résolution subatomique ($d \sim 0.4 - 0.7 \text{ \AA}$) en utilisant le modèle d'atome multipolaire.
- Affinement de structures à résolution atomique ($d \sim 0.7 - 1.4 \text{ \AA}$) en modélisant la densité électronique avec des atomes multipolaires transférés depuis la librairie. (Une librairie d'atomes multipolaires décrivant la densité électronique de différents types chimiques d'atomes a été construite au laboratoire [1]).

La cristallographie à résolution habituelle permet d'observer la position des atomes dans les molécules à l'état cristallin. A résolution ultra-haute ($0.7 - 0.3 \text{ \AA}$), la cristallographie des rayons X met en évidence la déformation du nuage électronique des atomes due aux liaisons chimiques et aux interactions intermoléculaires. La densité électronique des atomes est généralement décrite avec le modèle de Hansen & Coppens (1978) [1].

III.1.2. Représentation et caractérisation chimique de molécule : (E)-3-(3-Chlorophényl) -1-(4-méthoxyphényl) prop-2-en-1-one

L'objectif principale dans cette partie de ce travail est l'analyse structurale pour faire en sorte de calculer les paramètres géométriques à partir des données expérimentales de la diffraction des rayons X d'un nouveau composé organique de la famille Chalcone et les comparer avec celle obtenus par des calculs théoriques.

Les chalcones sont des composés organiques aromatiques, ils sont bien connus pour leurs activités biologiques. Ceux-ci ont été comme des agents antifongiques chimiothérapeutiques, anti-tuberculose et agents anti-infectieux et anti-inflammatoires. En outre, peu d'entre eux ont trouvé leur utilisation en tant que matériaux optiques non linéaires organiques (NLO) en raison de leur bonne efficacité de conversion SHG (génération de seconde harmonique).

Le présent travail est consacré à l'étude quelques des propriétés moléculaire de la molécule « (E)-3-(3-Chlorophényl) -1-(4-méthoxyphényl) prop-2-en-1-one » de formule brute $C_{16}H_{13}ClO_2$. Il est représenté une configuration E par rapport à la double liaison C=C (figure III .1).

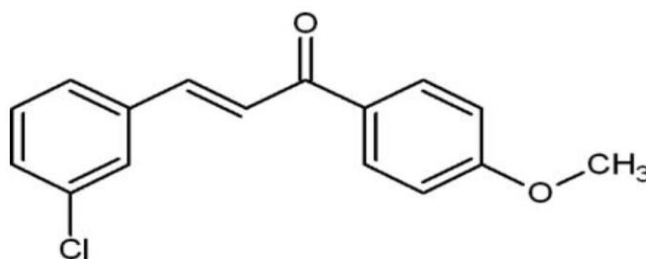


Figure III.1 : Représentation de la structure semi-développée de la molécule "(E)-3-(3-Chlorophényl)-1-(4-méthoxyphényl) prop-2-en-1-one"

Le nombre de molécules par maille (Z), est calculé par l'expression suivante :

$$Z = \frac{\text{massedelamaille}}{\text{massedelamolécule}} = \frac{\rho \cdot V \cdot N}{M} \dots\dots\dots(III.1)$$

M : masse moléculaire.

V : volume de la maille.

N : nombre d'Avogadro.

ρ : masse volumique.

Le volume de la maille est donné par :

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma) \dots\dots\dots(III.2)$$

On trouve: $Z = 2$

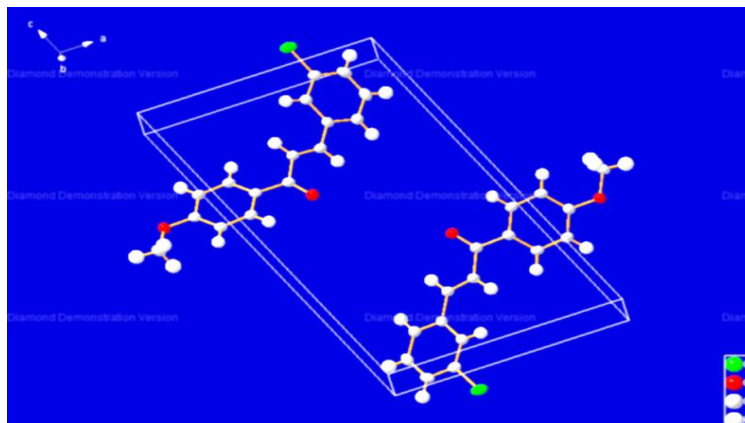


Figure.III.2 : Empilement de la molécule (*E*)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one dans la maille cristalline.

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule (*E*)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le tableau suivant [2] :

Tableau. III.1 : Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule

PARAMETRES DE LA MOLECULE	
Température (k°)	173
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₃ ClO ₂
Masse moléculaire (g/mole)	272.71
PARAMETRES DE LA MAILLE	
a(Å)	10.3415 (6)
b(Å)	3.8938 (1)
c(Å)	16.9152 (10)
β (°)	107.582 (2)
Z	2
Groupe d'espace	P2 ₁
Longueur d'onde (Å)	0.7107
Volume (Å ³)	649.32 (6)
Densité (g/cm ³)	0.29
DONNEES D'ENREGISTREMENT	
Nombre de réflexions mesurées	4080
H _{max}	11
K _{max}	12
L _{max}	15
H _{min}	-11
K _{min}	-12
L _{min}	-15
2-Théta _{max}	55.00

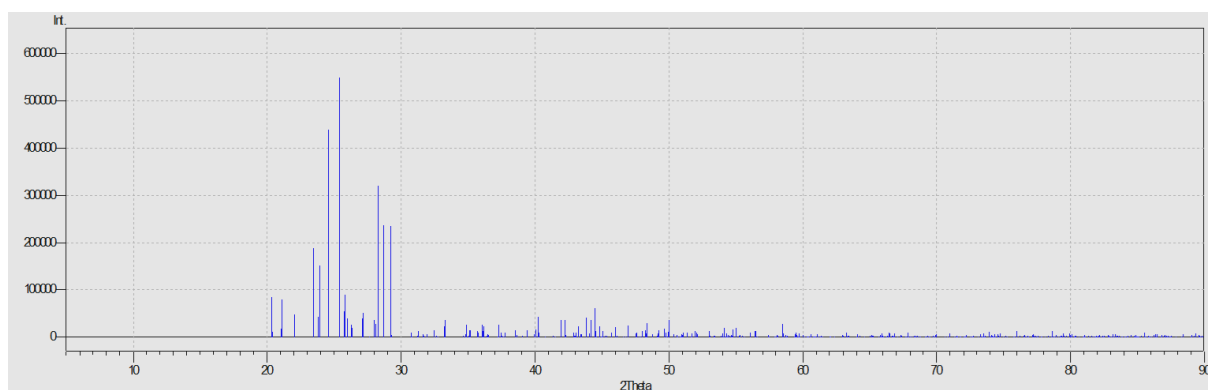


Figure.III.3 : Spectre de la diffraction des rayons x d'un échantillon du cristal
(E)-3-(3-Chlorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one

III.2. Etude structurale par la modélisation moléculaire

III.2.1. Procédés des calculs

La visualisation tridimensionnelle des molécules sur un écran d'ordinateur ou infographie moléculaire permet de représenter l'image dans l'espace d'un modèle moléculaire. Pour cela, chaque atome constituant la molécule est identifié par ses coordonnées spatiales.

Un logiciel de modélisation et simulation moléculaire comprend de manière générale les modules suivants :

- Représentation des molécules en 3dimensions
- Calculs
- Analyse des résultats

Lorsqu'on désire effectuer une recherche de simulation moléculaire, il faut s'assurer d'utiliser un logiciel adéquat pour la méthode de simulation choisie [3]. Notre choix s'est porté sur le logiciel possédant les caractéristiques requises soit Gaussian 09W. La Construction, visualisation et manipulation des molécules peuvent faire avec le logiciel GaussView (voir l'annexe C).

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples : les propriétés structurales, les énergies grâce aux méthodes simples comme Hartree-Fock et les spectres de vibrations "IR, RMN ...", comme il y a d'autres propriétés qui sont cités dans le premier chapitre.

Pour effectuer quel que soit un type de calcul il faut respecter les étapes suivantes :

- 1- Choisir les Méthodologie de calcul.
- 2- Les bases disponibles pour cette méthode.
- 3- Titre de calcule effectuée.

III.2.2. Optimisation géométrique

Les différents chemins de calcul qui utilisent dans logiciel *Gaussian*, sont proposés selon les besoins de l'étude en cours par les chercheurs. Dans notre travail, nous avons choisi le schéma suivant pour accomplir nos calculs :

- 1- Calcul par méthode "*Semi-empirique* « *AM1, PM6* ».
- 2- Calcul par méthode "*Ab initio*" « *HF* ».
- 3- « *DFT* » et « *MP2* ».

Les calculs obtenus dans ce manuscrit sont effectués par la série des programmes Gaussian 09. L'optimisation de la géométrie a été réalisée par les méthodes précédentes pour déterminer les positions relatives de tous les atomes dans une molécule, angles et longueurs de liaison et angles de torsion. Tous les résultats sont rassemblés avec les résultats obtenus à partir des données expérimentales dans les tableaux. D'après les résultats, nous remarquons les valeurs de l'optimisation géométrie théoriques sont en bon accord avec celles obtenus par la méthode de la diffraction des rayons X, ce qui confirme la qualité de spectre de diffraction des rayons X.

La numérotation des atomes correspond à celle de la figure III.5, vue en perspective de la molécule dessinée à l'aide du programme GaussView.

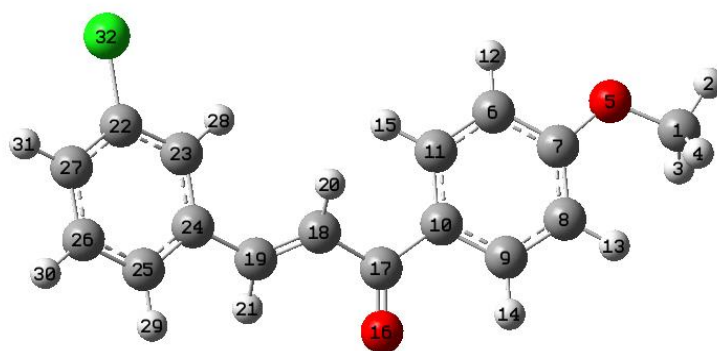


Figure III.4: Optimisation de la molécule par les différentes méthodes des calculs utilisables.

III.2.2.a. Paramètre des positions atomiques

La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques x_i , y_i , z_i , mais le plus intéressant pour nous les chimistes sont la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. Les positions des atomes dans notre molécule sont rassemblées dans le tableau suivant (III.2).

Tableau. III.2: Valeurs des positions atomiques (Å) de la molécule obtenue par semi-empiriques ; méthode *Ab initio* et comparé avec les résultats de l'expérience DRX.

Atome	Méthode DRX			Méthode Semi-empirique						Méthode <i>Ab initio</i> HF		
	X	Y	Z	"AMI"			"PM6"			X	Y	Z
				X	Y	Z	X	Y	Z			
<i>C</i> ₁	1.364	0.444	0.428	6.819	1.110	0.323	6.891	1.140	0.207	7.086	0.948	0.091
<i>H</i> ₂	1.456	0.464	0.423	7.526	1.968	0.188	7.495	2.056	0.174	7.778	1.756	-0.071
<i>H</i> ₃	1.343	0.202	0.433	7.129	0.240	-0.305	7.148	0.471	-0.619	7.325	0.123	-0.566
<i>H</i> ₄	1.359	0.569	0.477	6.755	0.815	1.398	6.980	0.645	1.178	7.138	0.624	1.122
<i>O</i> ₅	1.268	0.588	0.355	5.574	1.636	0.126	5.551	1.665	0.032	5.795	1.487	-0.211
<i>C</i> ₆	1.046	0.730	0.281	3.285	1.326	-0.549	3.256	1.416	-0.165	3.473	1.387	-0.450
<i>C</i> ₇	1.135	0.588	0.353	4.496	0.778	-0.081	4.505	0.780	0.019	4.658	0.737	-0.117
<i>C</i> ₈	1.086	0.460	0.415	4.550	-0.541	0.383	4.611	-0.610	0.165	4.636	-0.593	0.277
<i>C</i> ₉	0.949	0.485	0.406	3.389	-1.310	0.379	3.442	-1.370	0.127	3.426	-1.264	0.337
<i>C</i> ₁₀	0.858	0.632	0.336	2.175	-0.774	-0.067	2.187	-0.760	-0.039	2.229	-0.630	0.020
<i>C</i> ₁₁	0.909	0.752	0.273	2.137	0.546	-0.536	2.109	0.637	-0.192	2.275	0.709	-0.377
<i>H</i> ₁₂	1.079	0.812	0.238	3.268	2.361	-0.919	3.220	2.497	-0.284	3.520	2.410	-0.760
<i>H</i> ₁₃	1.146	0.358	0.463	5.491	-0.978	0.743	5.570	-1.097	0.302	5.539	-1.108	0.534
<i>H</i> ₁₄	0.915	0.398	0.448	3.418	-2.357	0.726	3.493	-2.460	0.226	3.398	-2.293	0.633
<i>H</i> ₁₅	0.849	0.848	0.224	1.193	0.971	-0.913	1.139	1.117	-0.344	1.381	1.230	-0.653
<i>O</i> ₁₆	0.679	0.639	0.395	1.047	-2.861	-0.128	1.078	-2.830	-0.291	1.032	-2.644	0.231

Tableau. III.2: Valeurs des positions atomiques (Å) de la molécule obtenue par semi-empiriques ; méthode *Ab initio* et comparé avec les résultats de l'expérience DRX (suite).

Atome	Méthode DRX			Méthode Semi-empirique						Méthode <i>Ab initio</i> HF		
	X	Y	Z	"AMI"			"PM6"			X	Y	Z
				X	Y	Z	X	Y	Z			
<i>C</i> ₁₇	0.714	0.675	0.333	0.968	-1.625	-0.052	0.986	-1.634	-0.078	0.977	-1.421	0.103
<i>C</i> ₁₈	0.614	0.763	0.252	-0.327	-0.935	0.082	-0.338	-0.996	0.171	-0.332	-0.737	0.049
<i>C</i> ₁₉	0.494	0.900	0.247	-1.485	-1.552	-0.201	-1.458	-1.506	-0.352	-1.458	-1.445	-0.012
<i>H</i> ₂₀	0.635	0.720	0.202	-0.286	0.101	0.450	-0.337	-0.125	0.826	-0.347	0.331	0.074
<i>H</i> ₂₁	0.478	0.946	0.299	-1.469	-2.607	-0.541	-1.425	-2.407	-0.982	-1.360	-2.515	-0.039
<i>C</i> ₂₂	0.281	0.972	0.024	-4.271	0.966	0.075	-4.310	0.928	0.013	-4.458	0.828	0.055
<i>C</i> ₂₃	0.389	0.892	0.093	-2.983	0.435	-0.030	-3.018	0.444	-0.197	-3.146	0.419	0.114
<i>C</i> ₂₄	0.385	0.986	0.172	-2.804	-0.953	-0.089	-2.800	-0.941	-0.131	-2.836	-0.932	-0.055
<i>C</i> ₂₅	0.271	1.160	0.179	-3.930	-1.792	-0.048	-3.876	-1.806	0.140	-3.879	-1.832	-0.272
<i>C</i> ₂₆	0.163	1.238	0.109	-5.208	-1.252	0.061	-5.157	-1.291	0.354	-5.194	-1.399	-0.328
<i>C</i> ₂₇	0.168	1.144	0.031	-5.389	0.128	0.123	-5.388	0.086	0.291	-5.496	-0.056	-0.164
<i>H</i> ₂₈	0.466	0.773	0.086	-2.113	1.108	-0.073	-2.198	1.126	-0.417	-2.379	1.142	0.297
<i>H</i> ₂₉	0.267	1.226	0.232	-3.797	-2.884	-0.098	-3.707	-2.882	0.191	-3.656	-2.874	-0.398
<i>H</i> ₃₀	0.087	1.356	0.115	-6.084	-1.918	0.098	-5.984	-1.968	0.570	-5.985	-2.104	-0.498
<i>H</i> ₃₁	0.094	1.196	-0.016	-6.401	0.553	0.208	-6.385	0.493	0.453	-6.507	0.292	-0.203
<i>Cl</i> ₃₂	0.286	0.843	-0.073	-4.479	2.652	0.144	-4.581	2.632	-0.071	-4.837	2.584	0.279

III.2.2.b. Longueurs des liaisons chimiques

La formation d'une liaison s'accompagne d'une redistribution des électrons externes (électrons de valence) entre les deux atomes. Chaque électron se trouve placé dans le champ électrostatique des deux noyaux. Les répartitions spatiales les plus probables sont modifiées. Il y a formation d'une liaison ou d'une structure stable lorsque l'énergie des nouvelles répartitions électroniques est inférieure aux précédentes dans les atomes isolés [4].

Donc la longueur de liaison est la distance moyenne entre les noyaux de deux atomes liés par une liaison chimique, et ce dernier correspond au minimum de l'énergie potentielle. On l'appelle aussi *distance d'équilibre de la liaison*.

Tableau III.3 : Valeurs des longueurs de liaisons (Å) de la molécule obtenue par semi-empiriques, méthode *Ab initio* et la méthode DRX.

Longueur de liaison (Å)	Méthode DRX	Méthode semi-empirique		Méthode HF
		"AMI"	"PM6"	
C1—H2	0.980	1.119	1.098	1.075
C1—H3	0.980	1.119	1.093	1.081
C1—H4	0.980	1.117	1.093	1.081
C1—O5	1.431	1.424	1.450	1.431
O5—C7	1.369	1.378	1.370	1.365
C6—C7	1.393	1.409	1.413	1.391
C6—C11	1.383	1.387	1.387	1.378
C6—H12	0.950	1.099	1.087	1.070
C7—C8	1.395	1.400	1.402	1.389
C8—C9	1.382	1.392	1.394	1.384
C8—H13	0.950	1.098	1.084	1.070
C9—C10	1.393	1.400	1.405	1.391
C9—H14	0.950	1.102	1.095	1.071
C10—C11	1.400	1.402	1.408	1.398
C10—C17	1.485	1.477	1.485	1.483
C11—H15	0.950	1.101	1.092	1.071
O16—C17	1.225	1.241	1.218	1.231
C17—C18	1.486	1.474	1.491	1.478
C18—C19	1.323	1.342	1.338	1.332
C18—H20	0.950	1.100	1.089	1.069
C19—H21	0.950	1.108	1.099	1.074
C19—C24	1.470	1.453	1.473	1.470
C22—C23	1.379	1.397	1.395	1.375
C22—C27	1.387	1.397	1.396	1.382
C22—C132	1.747	1.700	1.727	1.810
C23—C24	1.404	1.401	1.404	1.397
C23—H28	0.950	1.100	1.089	1.069
C24—C25	1.393	1.404	1.406	1.394
C25—C26	1.392	1.392	1.397	1.386
C25—H29	0.950	1.100	1.090	1.073
C26—C27	1.383	1.394	1.399	1.385
C26—H30	0.950	1.100	1.090	1.072
C27—H31	0.950	1.100	1.089	1.070

A partir le tableau précédent ; on ne constate que les longueurs de liaison obtenues au niveau des calculs ab initio "HF" et semi-empiriques "PM6" sont en bon accord avec la littérature. Par exemple ; les longueurs de liaison C_{ar}-C_{ar} des deux cycles aromatiques varient entre 1.399 Å et 1.404 Å et elles sont en bon accord avec la littérature (voir l'annexe A).

Dans la molécule étudiée. Il y a deux types de liaison C-O simple et double. La distance C₁-O₅ est égale à 1.431 Å. Cette valeur montre que cette liaison est simple. Et la distance C₁₇-O₁₆ vaut 1.22Å qui correspond à une liaison double.

III.2.2.c. Angles de valence

La fluctuation des atomes autour leur position d'équilibre engendre une déformation des angles de valence. Les valeurs d'angles de valence obtenues par diffraction des rayons X et celles obtenues par des calculs théoriques sont présentées dans le tableau III.4.

Tableau. III.4: Angles de valence en (°) de la molécule obtenue par les calculs semi-empiriques, méthode Ab initio et la méthode DRX.

Angles de valence	DRX	AMI	PM6	HF
H2-C1-H3	109.50	110.707	111.015	109.761
H2-C1-H4	109.50	110.696	111.027	109.753
H2-C1-O5	109.50	103.349	101.678	105.416
H3-C1-H4	109.50	110.605	112.072	109.894
H3-C1-O5	109.50	110.655	110.293	110.961
H4-C1-O5	109.50	110.624	110.291	110.963
C1-O5-C7	117.56	116.324	118.171	122.023
C7-C6-C11	120.00	119.296	118.700	119.874
C7-C6-H12	120.00	119.418	119.387	118.548
C11-C6-H12	120.00	121.285	121.911	121.576
O5-C7-C6	115.28	114.801	112.612	115.895
O5-C7-C8	124.30	124.547	125.587	123.962
C6-C7-C8	120.42	120.651	121.799	120.142
C7-C8-C9	118.77	119.170	118.278	119.355
C7-C8-H13	120.60	121.112	121.695	121.111
C9-C8-H13	120.60	119.716	120.024	119.533
C8-C9-C10	121.85	120.799	121.046	121.415
C8-C9-H14	119.10	120.083	120.017	120.062
C10-C9-H14	119.10	119.117	118.936	118.522
C9-C10-C11	118.44	119.418	119.518	118.236
C9-C10-C17	118.99	118.977	118.036	118.070
C11-C10-C17	122.48	121.596	122.430	123.685
C6-C11-C10	120.48	120.655	120.648	120.972
C6-C11-H15	119.80	119.246	119.335	118.188

Tableau. III.4: Angles de valence en ($^{\circ}$) de la molécule obtenue par les calculs semi-empiriques, méthode *Ab initio* et la méthode DRX (suite).

Angles de valence	DRX	AMI	PM6	HF
C10-C11-H15	119.80	120.092	120.013	120.829
C10-C17-O16	120.99	121.412	121.393	119.881
C10-C17-C18	118.44	116.704	117.498	119.942
O16-C17-C18	120.56	121.874	121.102	120.171
C17-C18-C19	121.97	121.554	120.959	120.333
C17-C18-H20	119.00	116.023	116.274	118.300
C19-C18-H20	119.00	122.406	122.729	121.360
C18-C19-H21	116.50	119.356	120.755	116.963
C18-C19-C24	127.06	125.245	123.869	127.460
C23-C22-C132	118.86	119.487	118.731	118.887
C27-C22-C132	118.94	119.68	118.898	118.910
C22-C23-C24	119.15	119.828	118.625	119.594
C22-C23-H28	120.40	119.979	120.640	119.360
C24-C23-H28	120.40	120.191	120.731	121.043
C19-C24-C23	122.11	121.851	120.867	122.776
C19-C24-C25	118.85	118.912	119.310	118.698
C23-C24-C25	119.01	119.235	119.820	118.524
C24-C25-C26	120.65	120.426	120.286	120.972
C24-C25-H29	119.70	119.643	119.852	119.354
C26-C25-H29	119.70	119.930	119.859	119.673
C25-C26-C27	120.40	120.474	120.488	120.271
C25-C26-H30	119.80	119.905	119.873	120.056
C27-C26-H30	119.80	119.619	119.638	119.672
C22-C27-C26	118.62	119.201	118.405	118.432
C22-C27-H31	120.70	120.476	120.751	120.401
C26-C27-H31	120.70	120.322	120.843	121.166

III.2.2.d. Angles de torsion

Elle concerne l'angle dièdre formé par les quatre atomes voisins **1-2-3-4**. Elle rend notamment compte de la structure 3D de la molécule. L'angle dièdre correspond à l'angle entre les liaisons **1-2** et **3-4**, donc à la rotation autour de la liaison **2-3**.

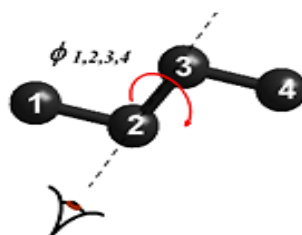


Figure III.5: Représentation de l'angle de torsion

Le tableau **III.5** regroupe les angles de torsion obtenus par diffraction de rayon X et celle obtenu par les calculs théoriques.

Tableau. III.5: Angles de torsion en (°) de la molécule obtenue par les calculs semi-empiriques, méthode *ab initio* et la méthode DRX.

Angles de torsion	méthode DRX	Méthode Semi-empirique		Ab initio HF
		AMI	PM6	
C1-O5-C7-C6	-179.980	-179.226	-179.653	-179.611
C1-O5-C7-C8	0.400	0.690	0.269	0.285
C11-C6-C7-O5	-178.270	-179.530	-179.668	-179.668
C11-C6-C7-C8	1.400	0.549	0.405	0.430
C7-C6-C11-C10	0.200	-0.180	-0.018	-0.257
O5-C7-C8-C9	178.080	179.979	-179.975	-179.953
C6-C7-C8-C9	-1.500	-0.108	-0.060	-0.061
C7-C8-C9-C10	0.200	-0.706	-0.677	-0.491
C8-C9-C10-C11	1.400	1.070	1.059	0.657
C8-C9-C10-C17	-175.250	-179.925	179.674	179.688
C9-C10-C11-C6	-1.500	-0.618	-0.698	-0.278
C17-C10-C11-C6	174.970	-179.595	-179.250	-179.251
C9-C10-C17-O16	12.600	-26.245	-17.802	-11.754
C9-C10-C17-C18	-167.350	152.692	161.367	167.506
C11-C10-C17-O16	-163.870	152.735	160.770	167.220
C11-C10-C17-C18	16.200	-28.326	-20.060	-13.519
C10-C17-C18-C19	-160.400	164.195	152.363	173.210
O16-C17-C18-C19	19.700	-16.871	-28.464	-7.531
C17-C18-C19-C24	-177.750	179.612	179.053	179.224
C18-C19-C24-C23	8.100	18.192	43.842	-7.365
C18-C19-C24-C25	-173.680	-162.191	-136.639	172.797
C27-C22-C23-C24	-0.200	0.047	0.213	0.136
Cl32-C22-C23-C24	-178.310	-179.930	-179.860	-179.958
C23-C22-C27-C26	0.400	-0.196	-0.215	0.118
Cl32-C22-C27-C26	178.470	179.781	179.859	-179.704
C22-C23-C24-C19	178.090	179.927	179.672	179.737
C19-C24-C25-C26	-178.020	179.845	179.955	-179.683
C23-C24-C25-C26	0.200	-0.527	-0.521	0.472

III.2.3. Analyses vibrationnel de la molécule

La modélisation moléculaire permet aussi à étudier les mouvements des atomes dans la molécule. La spectrométrie d'absorption infrarouge (IR) a été utilisée pour l'étude des modes de vibration de notre molécule. Ils reposent sur le principe de l'interaction matière-rayonnement.

D'une façon générale, les modes de vibration actifs en spectrométrie infrarouge correspondent aux mouvements atomiques mettant en jeu une variation du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales de vibration.

III.2.3.a. Notion générale

La lumière infrarouge est un rayonnement électromagnétique ; il possède donc ses propriétés fondamentales : propagation, réflexion, réfraction, interférences, diffraction, diffusion, polarisation... Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes.

Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 14000-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-200 cm^{-1}).

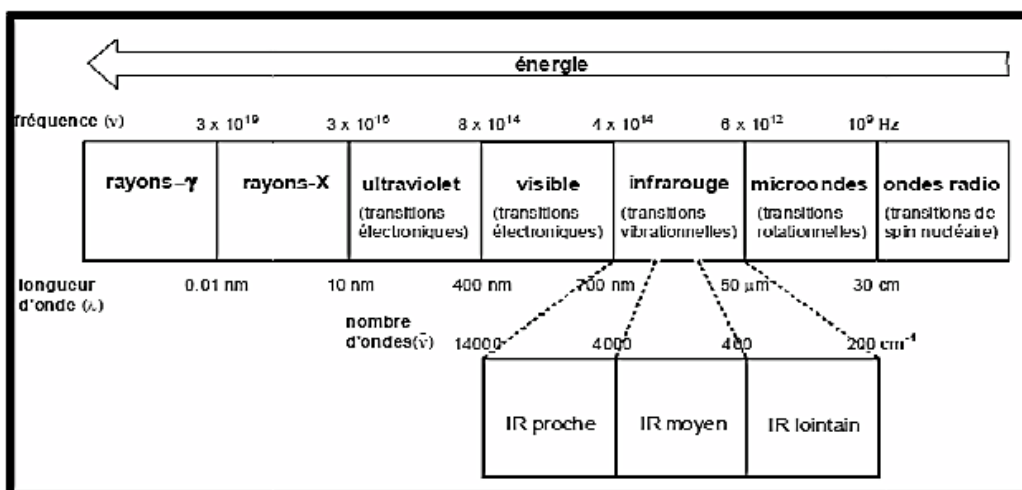


Figure III.6: Le spectre électromagnétique

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [5], elle est utile pour déterminer les types de liaisons (**groupement fonctionnels**) présentes dans une molécule. Cependant, dans la plupart des cas, on travaille dans la région « **infrarouge moyen** » c'est-à-dire entre 4000 et 400 cm^{-1} . De plus, son utilisation est simple.

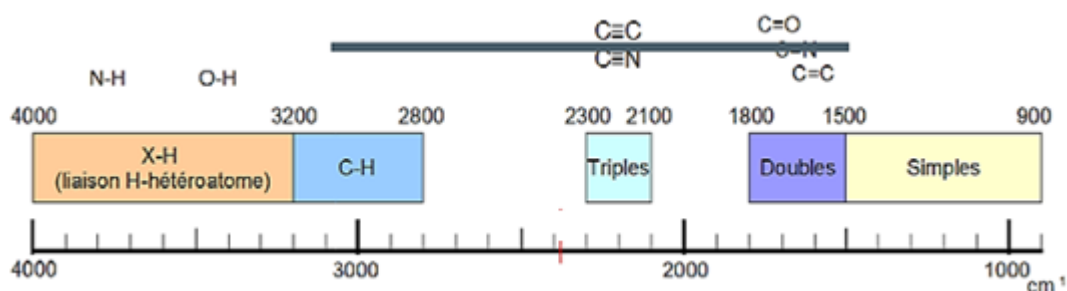


Figure III.7: Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques.

III.2.3.b. Modes de vibrations moléculaires

Les vibrations moléculaires dépendent de la géométrie de la molécule, des atomes qui la composent et de la nature des liaisons entre les atomes. Une vibration moléculaire se produit lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique pendant que la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. La fréquence du mouvement périodique est appelée fréquence de vibration. Une vibration est un mouvement oscillatoire, donc on peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres. Tous les atomes de la molécule vibrent avec une fréquence autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations est appelée mode normal de vibration. On sait qu'une molécule non linéaire possède N atomes, elle a donc $3N$ degrés de liberté, 3 correspond à la translation de la molécule et 3 à sa rotation autour de son centre d'inertie. Il y a donc $3N-6$ modes normaux de vibration soit $3N-6$ fréquences de vibration possible (au maximum), alors qu'une molécule linéaire n'en possède que $3N-5$, puisque la rotation autour de son axe moléculaire ne peut être observée [6,7].

Les modes normaux des molécules poly-atomiques sont indépendants les uns des autres, chacun d'entre eux impliquant des vibrations simultanées des différentes parties de la molécule. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations d'élongation (stretching) et les vibrations de déformation (bending).

a - Vibrations d'allongement (stretching) ou vibrations de valence :

Une vibration de valence (**d'allongement ou d'élongation**) est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique. Il y a deux types :

- Vibration symétrique avec conservation de la symétrie moléculaire.
- Vibration asymétrique avec perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule qui exige plus d'énergie.

b - Vibrations de déformation (bending)

Les vibrations de déformations ont des intensités plus faibles que celle des vibrations de valence. Ces vibrations correspondent à une modification des angles des liaisons et constituent la région du spectre dite « **empreinte digitale** » (1000 à 600 cm^{-1}).

III.2.3.c. Classification des modes de vibrations

Les vibrations peuvent être classées en deux catégories : dans le plan et hors du plan [8,9] comme dans la figure III.8.

- **Dans le plan** : on distingue les déformations angulaires symétriques et antisymétriques correspondent à des mouvements de cisaillement (scissoring) ou de rotation (rocking) de trois atomes formant l'angle
- **Hors du plan**: il s'agit des déformations angulaires hors d'un plan moléculaire qui peuvent induire un mouvement collectif de la molécule correspondant à des mouvements de torsion (twisting) (τ) ou de balancement (wagging) (γ).

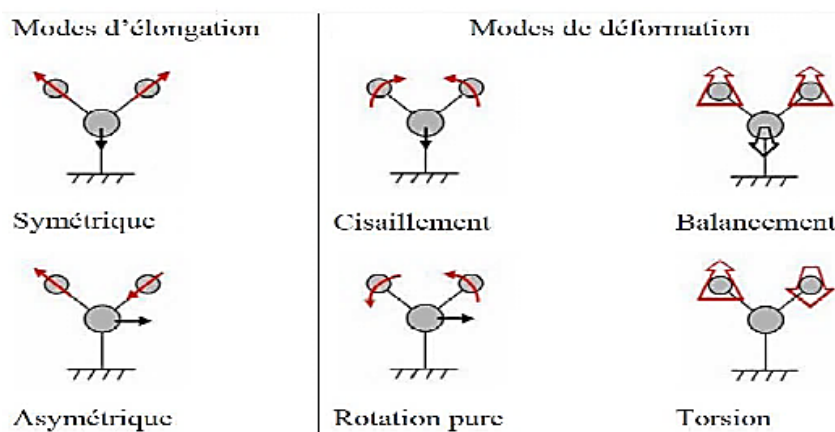


Figure III.8: Mouvements associés aux modes normaux de vibration d'une molécule contenant 3 atomes.

III.2.3.d. Interprétation vibrationnel

Dans notre travail, nous avons utilisé les calculs théoriques pour interpréter la variation de l'intensité de la bande de vibration en fonction de la fréquence et déterminer la nature du mode de vibration sur le long des liaisons de la molécule. La figures III.9 représente le spectre de IR déterminé par la méthode Ab initio "HF" à la base de à : **6-31G (d)**. En parallèle à ce travail d'optimisation géométrique par les calculs théoriques de la molécule étudiée, nous avons mené une étude spectroscopique. Cette technique fournit des informations sur les groupements fonctionnels d'une molécule.

Les calculs du spectre IR théorique a été effectué à l'aide du programme Gaussian 09. La structure présente 90 modes normaux de vibrations ($3N-6$).

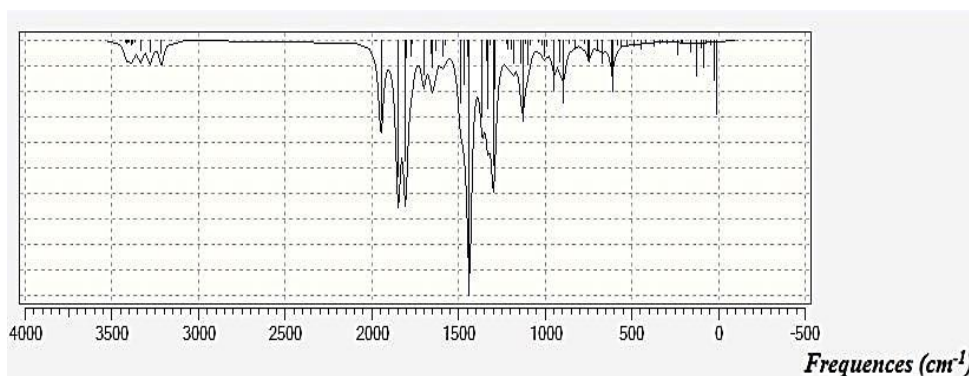


Figure III.9: Spectre de l'infrarouge de la molécule étudiée.

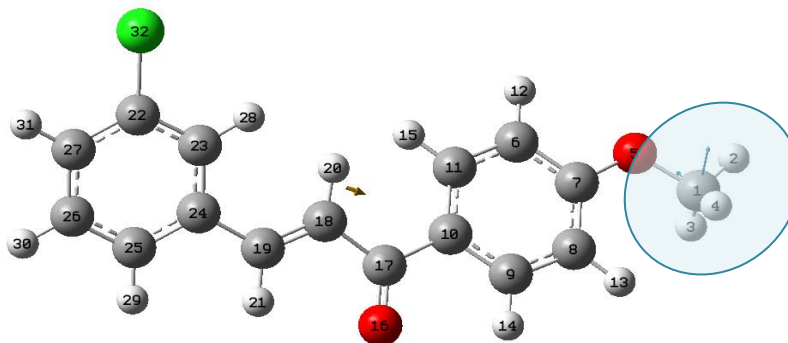
Le tableau suivant regroupe tous les différents modes de vibration qui extraire par les calculs théoriques.

Tableau III.6: regroupement de tous les modes de vibration par la méthode de HF « 6 31G(d) ».

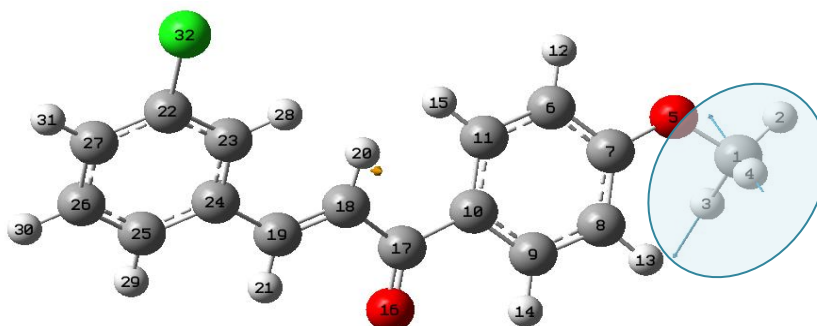
Mode	Fréquence	Mode	Fréquence	Mode	Fréquence	Mode	Fréquence
1	12.24	23	579.53	45	1114.42	67	16.31.85
2	25.43	24	607.64	46	1128.57	68	1648.71
3	41.78	25	619.86	47	1139.89	69	1651.51
4	69.31	26	686.95	48	1180.77	70	1659.20
5	83.22	27	695.99	49	1195.55	71	1699.81
6	95.70	28	744.18	50	1212.57	72	1766.10
7	126.62	29	750.08	51	1218.62	73	1771.89
8	163.50	30	722.68	52	1225.27	74	1799.92
9	207.33	31	830.22	53	1292.37	75	1806.52
10	216.27	32	863.43	54	1293.78	76	1848.01
11	234.85	33	893.69	55	1298.89	77	1947.37
12	261.03	34	913.47	56	1316.12	78	3214.27
13	298.36	35	925.83	57	1326.26	79	3279.84
14	324.05	36	947.27	58	1334.74	80	3333.92
15	340.07	37	993.40	59	1362.62	81	3368.36
16	369.33	38	1006.40	60	1436.95	82	3378.94
17	420.59	39	1017.85	61	1442.08	83	3383.23
18	447.61	40	1041.81	62	1448.98	84	3387.10
19	465.29	41	1087.60	63	1467.20	85	3398.75
20	486.29	42	1088.84	64	1489.82	86	3400.72
21	529.34	43	1101.06	65	1575.62	87	3406.27
22	562.94	44	1112.30	66	1591.06	88	3408.63
						89	3417.07
						90	3419.27

Les figures de la molécule avec quelques meilleures vues de certains modes de vibration sont données ci-après :

- *Modes N°78 et N°79* : Les vibrations d'élongation sont attendues dans la région de $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ qui conclue à partir la figure III.7, donc nous notons une bande faible à 3214.17 cm^{-1} indique la symétrie de $-\text{CH}_3$ et la bande à 3279.84 cm^{-1} résultant de la vibration asymétrique $-\text{CH}_3$ qui sont représentés respectivement dans les figures suivantes.



a-Vibration symétrique



b-Vibration asymétrique

Figure III.10: Mode de vibration d'élongation du groupement méthyle.

- *Mode N°75* : Le mode de vibration balancement due à la déformation du cycle benzoïque à 1806.52 cm^{-1}

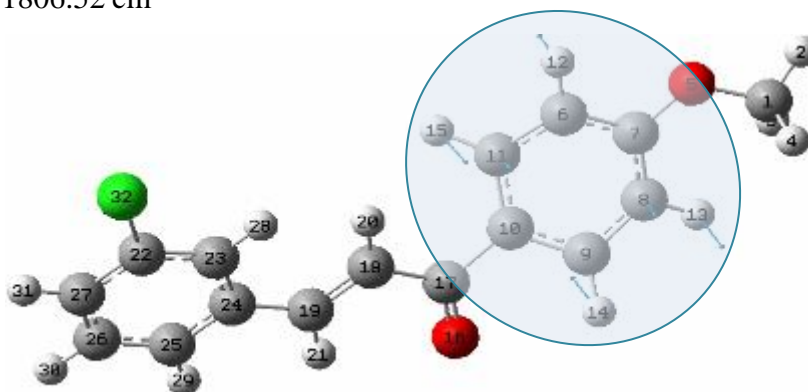


Figure III.11: Mode de vibration déformation du cycle benzoïque.

- *Mode N° 55* : Le mode de vibration cisaillement à 1298.89 cm^{-1} , nous observons deux modes, le premier mouvement dans le plan des liaisons ; ce mouvement important de H-C-C-H donne une vibration de déformation angulaire importante de toute la molécule et le deuxième mouvement faible « C1-H2 » de toute la molécule.

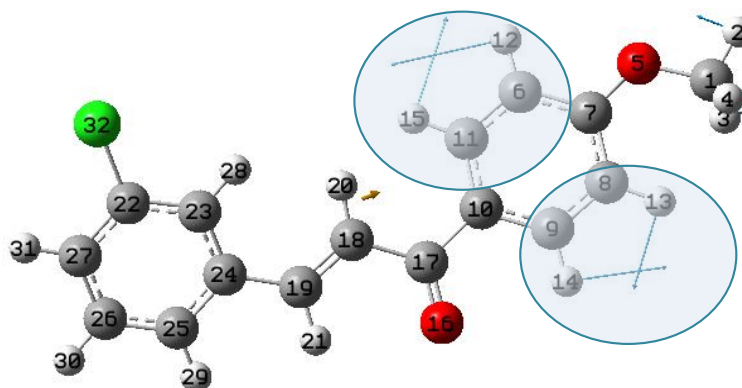


Figure III.12: Mode de vibration cisaillement cycle benzoïque.

- *Mode N° 41* : 1087.60 Cm^{-1} Mouvement de déformation angulaires dans le cycle benzoïque.

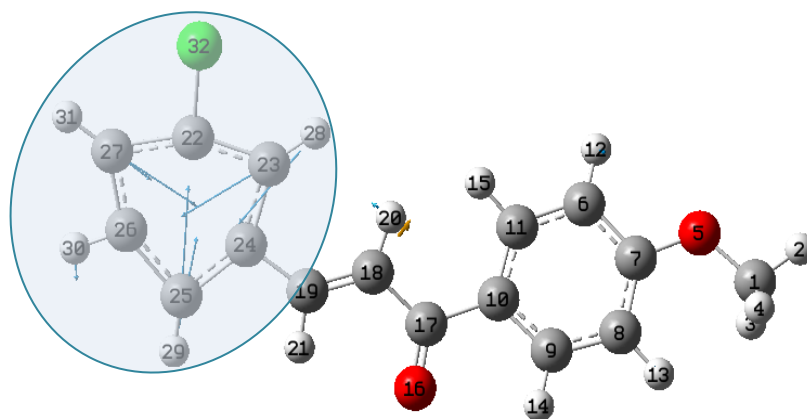


Figure III.13: Mode de vibration déformation du cycle benzoïque.

III.2.4. Analyse de la déformation de la densité électronique

III.2.4.a. Modèles de l'analyse de la distribution électronique

La détermination de la densité électronique dans les solides moléculaires a connu un développement important lors de ces dernières décennies. En ce qui concerne les molécules contenant des atomes légers, des études par diffractions X à basse températures permettent de reproduire des densités de charge en excellent accord avec celles obtenues à partir de calculs théoriques très élaborés. Cependant dans la majorité des cas, pour les systèmes contenant uniquement des atomes légers, la distribution électronique aurait pu être prédite au moins qualitativement sur la base de modèle simple de liaison de valence.

La détermination de la distribution de la densité électronique apparaît par conséquent potentiellement plus utile pour la compréhension des structures électronique des matériaux [10]. Et pour effectuer cette étude, nous allons utiliser des modèles mathématiques. Deux modèles sont couramment utilisés :

- ✓ Le modèle d'atomes neutres sphériques et indépendants appelé communément I.A.M. (« Independant Atom Model »).
- ✓ Le modèle multipolaire défini par Hansen & Coppens [10] et qui est la concrétisation de nombreux travaux menés notamment par Stewart [11] et Hirshfeld [12]. Ce modèle permet de modéliser l'asphéricité de la distribution électronique d'un atome due à son environnement chimique.

III.2.4.b. Visualisation des cartes de la distribution électronique

Une description plus précise de la densité électronique de l'atome exige un modèle tenant compte de l'asphéricité des électrons de valence puisque l'environnement des atomes dans le cristal est non sphérique. L'analyse topologique d'une distribution de densité électronique permet de caractériser les interactions interatomiques et intermoléculaires.

Le modèle le plus utilisé est celui proposé par Hansen-Coppens [12] qui décrit la densité électronique de l'atome par :

$$\rho_{\text{atome}}(\vec{r}) = \rho_{\text{coeur}}(\vec{r}) + P_v k^{13} \rho_{\text{valence}}(k' r) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^{+l} k'' R_l(k'' r) P_{1m} Y_{lm}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \dots \dots \dots \text{(IV.3)}$$

Dans ce formalisme $\rho_{\text{coeur}}(\vec{r})$ représente la densité des électrons de cœur de l'atome qui est infiniment moins affectée par l'interaction entre atomes et que l'on peut considérer comme non perturbée ; $\rho_{\text{val}}(\vec{r})$ est la densité des électrons de valence, modifiée par K' appelé paramètre de contraction/dilatation. Si ce dernier paramètre est supérieur à 1, il y a une contraction de la couche de valence, s'il est inférieur à 1 il s'agit au contraire d'une dilatation. 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' . Nous avons libéré par la suite les coefficients multipolaires en alternance avec quelques cycles d'ajustement des positions et des autres paramètres. Les fonctions de type Slater ont été choisies pour décrire les fonctions radiales R_l de toutes les atomes.

Nous avons développé la densité de valence jusqu'au niveau des octupoles ($l=4$) pour les atomes de carbone, d'oxygène et de chlore ; et jusqu'au niveau des dipôles pour les atomes de d'hydrogène.

La figure III.14 illustre les cartes de la densité de déformation des différents fragments du cycle sur le long des liaisons de la molécule. Nous remarquons que les maximas des pics de densité sont bien centrés sur les longs des liaisons des cycles aromatiques.

Nous observons aussi, dans la figure III.15 une meilleure résolution des pics qui représentent le doublet libre d'oxygène O qu'est bien localisé dans la molécule. Nous observons que les répartitions de densité électronique sont quasiment centrées au milieu des liaisons chimiques. Ceci témoigne de la qualité des données enregistrées par la méthode de la diffraction des rayons X et la performance du modèle d'affinement utilisé pour ce type de composés.

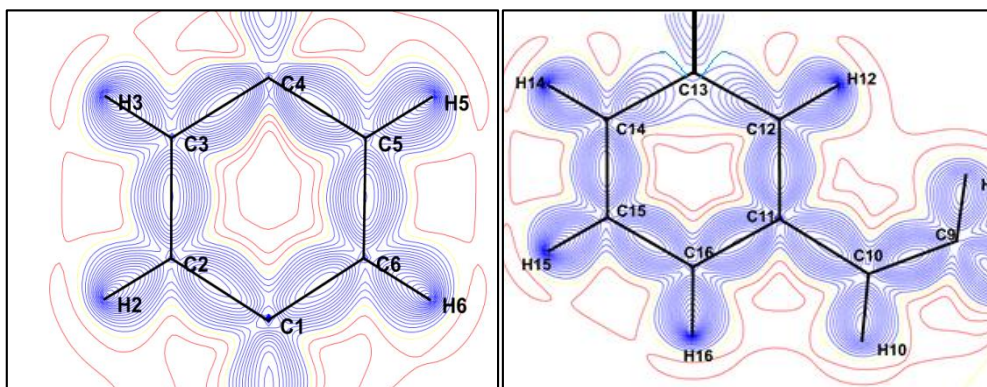


Figure III.14 : Densité de déformation de charge, pas de contour = $0.05 e\text{\AA}^{-3}$

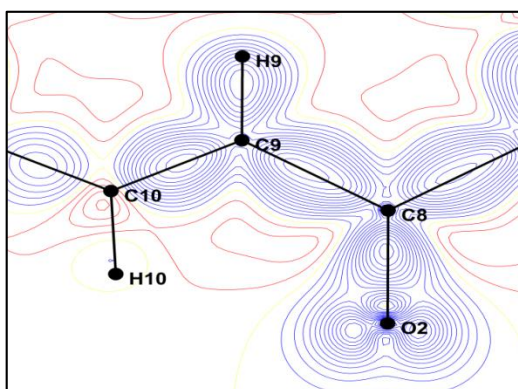


Figure III.15 : Carte de répartition de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène. Pas de contours = $0.05 e\text{\AA}^{-3}$

Référence bibliographiques

- [1] Christian. G et al, Outil avancés pour l'affinement cristallographique multipolaire et librairie d'atomes.
- [2] Naveed. A, Siddiqui. HL, Zia-ur-Rehman. M, Parvez. M. (E)-3-(3-chlorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one. Acta Crystallographic (2010).
- [3] Jean. Jet Rousseau. A G. Cristallographie géométrique et radiocristallographie .Paris, 2000, 2007.
- [4] Stéphane BACH. François BUET. Capes de Sciences physiques, tome2–Chimie cours et exercices. Gisèle VOLET B E L I N 8, rue Férou 75278 Paris cedex06.
- [5] Slater, J.C. Pysi. Rev., 36, 57, (1929).
- [6] Berthier G., Chem J. Phys. 51, 363, (1954).
- [7] Pople J. A. et Nesbet R. K., J. Chem. Phys. 22, 571, (1954).
- [8] Hinchcliff A., 'Modeling Molecular Structure', Wiley & Sons, Chester (1996).
- [9] Slater J. C., Phys. Rev. 57, 57, (1930).
- [10] Hansen, N. K. & Coppens, P. Acta Crystallographic. A34, 909–921, (1978).
- [11] Stewart, R. F. Journal of Chemical Physics. 51, 4569–4577, (1969).
- [12] Hirshfeld, F. L. Acta Crystallographic. B27, 769–781, (1971).

Chapitre IV

Propriétés électrostatiques et l'optiques non linéaire

Les travaux effectués sur l'étude de la densité électronique s'intéressent plus particulièrement aux grandeurs dérivées de la distribution de charges telles que les charges nettes atomiques et le moment dipolaire moléculaire. Les calculs théoriques ont été également effectués pour déterminer ces propriétés électrostatiques par la modélisation moléculaire.

IV.1. Propriétés électrostatiques de la molécule

IV.1.1. Moment d'ordre 0 ou charge nette du Mulliken

Le calcul des charges atomiques de Mulliken joue un rôle important dans l'application du calcul de chimie quantique des systèmes moléculaires en raison de l'effet des charges atomiques sur le moment dipolaire, la polarisabilité, la structure électronique et plusieurs d'autres propriétés des systèmes moléculaires. La distribution des charges sur les atomes suggère la formation des paires donneur et accepteur impliquant le transfert de charge dans la molécule. Les valeurs de la charge atomique ont été obtenues par l'analyse de la population de Mulliken. Les charges atomiques de Mulliken de la molécule *(E)*-3-(3-Chlorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one sont déterminés par les divers méthodes de calculs : semi-empirique et MP2, ab initio « HF » puis « DFT » avec les bases de calculs : 6-31G ; 6-31G(d) et STO-3G* qui sont regroupées dans le Tableau IV.1.

Les résultats du tableau IV.1 représente l'effet des différentes méthodes utilisées sur les valeurs des charges de Mulliken. On observe le même comportement de charge pour le quel que soit méthodes d'optimisations. En effet, l'analyse de la charge atomique de Mulliken montre que les deux atomes d'oxygène O5 et O16 avec l'atome de chlore Cl32 ont des valeurs de charge négative ce qui imposent des charges positives à tous les atomes de carbone liés à ces atomes très électronégatifs. D'autre part, la valeur de la charge positive maximale est obtenue pour l'atome C7 et C17 dû à la charge négative de l'oxygène O5 et O16 du groupement méthoxye et cétone respectivement. De plus, tous les atomes d'hydrogène ont des charges positives nettes de sorte que tous les atomes de carbone liés à ces atomes électropositifs présentent des charges négatives.

Tableau IV.1: Charges de Mulliken de la molécule (E)-3-(3-Chlorophényl) -1-(4-méthoxyphényl) prop -2-en-1-one optimisée par les méthodes de calculs semi-empirique "PM6 et AM1" ; MP2 et ab initio « HF » et « DFT »

	"DFT"	Ab initio "HF"		Semi-empirique		MP2	
	STO-3G*	6 31G	6 31G d	STO-3G*	PM6	AMI	STO-3G*
C1	-0,122	-0.128	-0.191	-0.060	-0.192	-0.077	-0.055
H2	0,096	0.197	0.196	0.079	0.164	0.109	0.074
H3	0,087	0.165	0.167	0.067	0.143	0.076	0.064
H4	0,087	0.164	0.166	0.067	0.143	0.075	0.064
O5	-0,157	-0.777	-0.647	-0.232	-0.363	-0.207	-0.220
C6	-0,092	-0.234	-0.265	-0.081	-0.353	-0.171	-0.076
C7	0,089	0.424	0.455	0.133	0.394	0.105	0.124
C8	-0,107	-0.238	-0.296	-0.100	-0.415	-0.218	-0.093
C9	-0,068	-0.154	-0.158	-0.045	0.084	-0.039	-0.041
C10	-0,032	-0.156	-0.140	-0.035	-0.336	-0.183	-0.869
C11	-0,075	-0.141	-0.180	-0.054	0.045	-0.061	-0.049
H12	0,086	0.230	0.221	0.074	0.186	0.153	0.070
H13	0,079	0.217	0.215	0.067	0.178	0.142	0.063
H14	0,091	0.263	0.250	0.078	0.156	0.153	0.078
H15	0,079	0.219	0.217	0.067	0.141	0.138	0.064
O16	-0,187	-0.600	-0.580	-0.229	-0.500	-0.304	-0.222
C17	0,133	0.454	0.554	0.190	0.572	0.300	0.171
C18	-0,090	-0.240	-0.322	-0.088	-0.356	-0.230	-0.080
C19	-0,066	-0.111	-0.133	-0.045	-0.042	-0.046	-0.041
H20	0,078	0.204	0.203	0.066	0.180	0.139	0.062
H21	0,092	0.251	0.247	0.079	0.169	0.149	0.077
C22	0,094	-0.332	-0.138	0.125	0.078	-0.065	0.050
C23	-0,069	-0.117	-0.188	-0.056	-0.208	-0.105	-0.049
C24	0,000	-0.048	0.027	0.008	0.038	-0.055	0.008
C25	-0,070	-0.199	-0.216	-0.056	-0.186	-0.107	-0.050
C26	-0,073	-0.200	-0.196	-0.058	-0.093	-0.124	-0.052
C27	-0,071	-0.141	-0.178	-0.055	-0.194	-0.112	-0.048
H28	0,095	0.244	0.235	0.082	0.175	0.148	0.080
H29	0,086	0.227	0.221	0.071	0.163	0.141	0.069
H30	0,088	0.220	0.218	0.074	0.152	0.141	0.072
H31	0,097	0.241	0.234	0.084	0.172	0.149	0.083
Cl32	-0,177	-0.098	-0.001	-0.216	-0.096	-0.013	-0.164

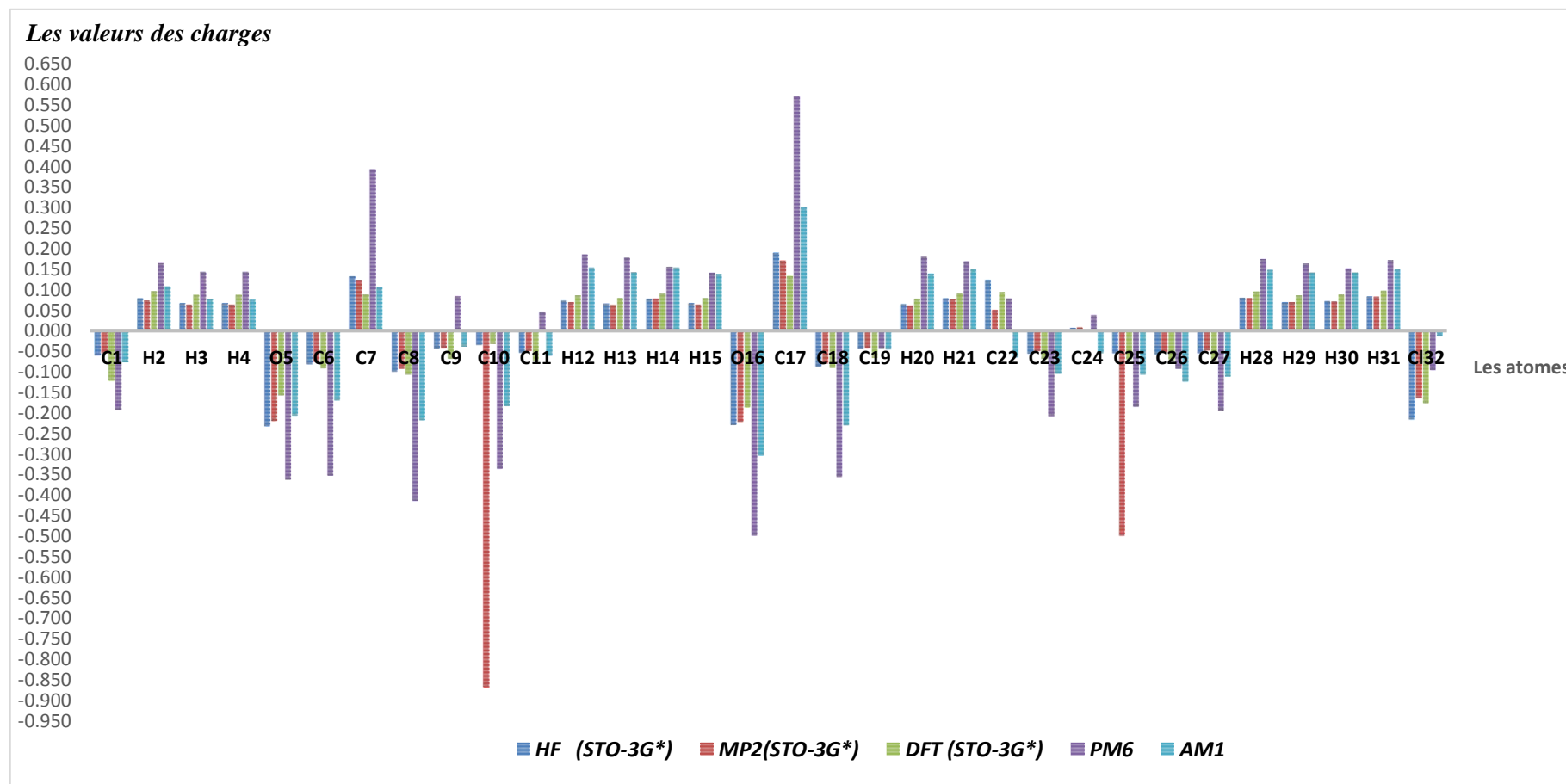


Figure VI.1: Charges de Mulliken de la molécule optimisée par les méthodes de calculs semi-empirique "PM6 et AM1" ; MP2 et ab initio « HF » et DFT

IV.1.2. Moment d'ordre 1 ou moment dipolaire

Le moment dipolaire est une mesure de la distribution de la charge moléculaire [1]. Il est donné en tant que vecteur en trois dimensions. Par conséquent, il peut être utilisé comme indicateur de mouvement de charge à travers la molécule. La direction du vecteur moment dipolaire dans une molécule dépend des centres de charges positives et négatives.

Dans cette étude, le moment dipolaire de la molécule est calculé par les quatre méthodes : semi-empirique, ab initio, DFT et MP2 avec la base de calcul STO-3G*. La figure IV.2 montre l'orientation du moment dipolaire obtenue par les niveaux de calcul. L'origine est choisie au centre de masse de la molécule et le système d'axes moléculaires est orthogonal.

La valeur du moment dipolaire calculée avec les différentes méthodes utilisées et comprise dans l'ordre de 1 à 3 Debye. Une valeur assez importante du moment dipolaire suggère fortement un mécanisme de transfert de charge. D'après la figure VI.2, nous remarquons que le moment dipolaire est orienté de la région du groupement méthoxy. Les résultats de ce calcul sont donnés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Les moments dipolaire de la molécule obtenue par les méthodes de calculs semi-empirique ; MP2 et ab initio, DFT.

	Méthodes						
	semi-empirique		ab initio « HF »			DFT	MP2
	PM6	AM1	STO-3G*	6 31G	6 31G(d)	STO-3G*	STO-3G*
μ_x	1.832	0.585	1.006	1.285	-1.299	1.890	1.233
μ_y	0.318	0.658	-0.936	-0.361	0.199	-0.573	-1.741
μ_z	0.679	0.560	0.128	-0.234	0.437	0.000	0.048
$\ \mu\ (\text{D})$	1.980	1.044	1.381	1.355	1.385	1.975	2.134

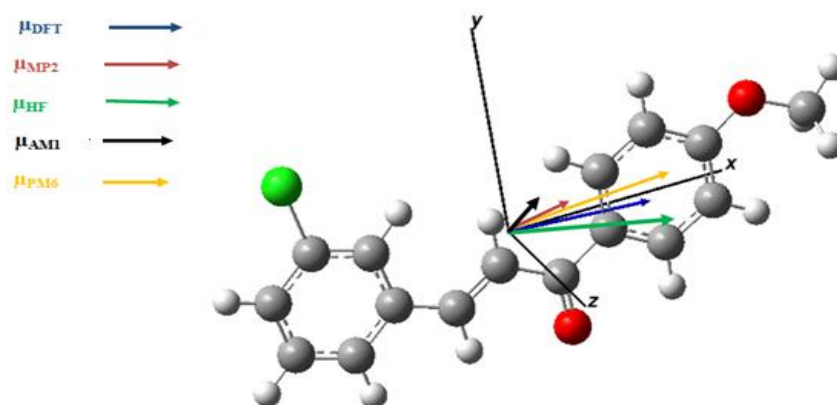


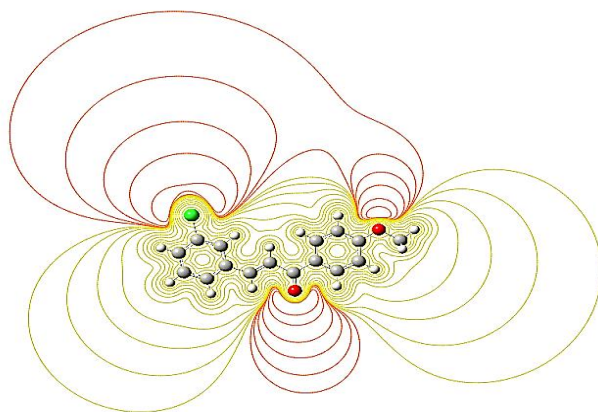
Figure IV.2 : Orientation du moment dipolaire moléculaire de la molécule qui obtenue par les différentes méthodes du calcul.

IV.1.3. Potentiel électrostatique

Une façon courante pour visualiser la distribution de charge dans une molécule est de cartographier le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions ou de la distribution du potentiel électrostatique de surface (ESP) ou du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) à trois dimensions. Le MEP est très important et plus largement utilisés. Son importance réside dans le fait qu'il présente simultanément la taille moléculaire, la forme ainsi que les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de graduation de couleur. Cette propriété physique est très utile dans l'étude de la structure moléculaire [2]. En général, les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Pour notre molécule ces valeurs sont comprises entre -0,04547 u.a, et +0,04547 u.a, en allant du rouge le plus intense vers le bleu le plus foncé. Le rouge représente les régions les plus négatives et le bleu indique les régions les plus positives du potentiel électrostatique.

En outre, le potentiel électrostatique est un concept très utile dans la compréhension des sites pour l'attaque électrophile et nucléophile ainsi que les interactions de liaison hydrogène [3].

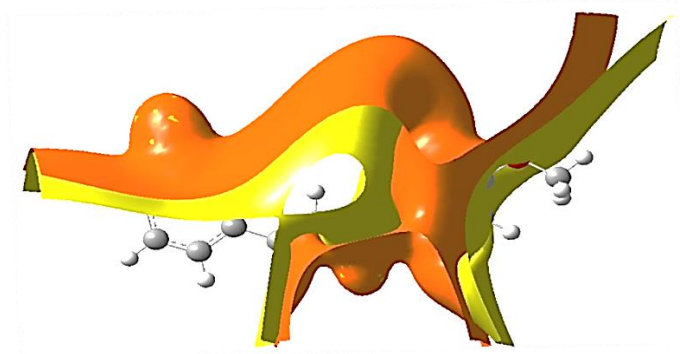
Le graphique (2D) du contour et les graphiques (3D) du ESP et MEP de la molécule (E)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one obtenus avec la géométrie optimisée par le niveau de calcul 6-31G de méthode HF sont illustrés sur les figures IV.3.a, IV.3.b et IV.3.c.



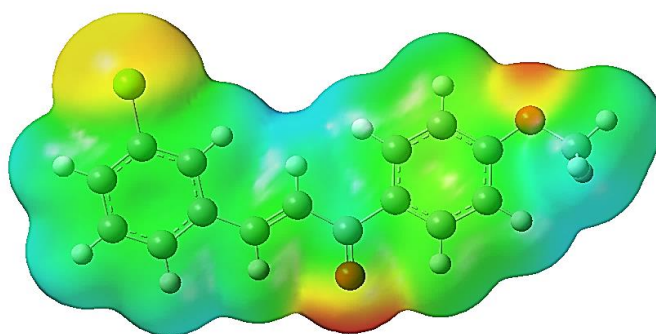
(a) .

Trait en jaune : contour équipotentiel positif.

Trait en rouge : contour équipotentiel négatif



(b) .



(c) .

Figure IV.3 : Potentiel électrostatique de la molécule
(*E*)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one
(a): contour 2D, (b): PES, (c): MEP

D'après les figures IV.3.a, IV.3.b et IV.3.c, nous avons facilement remarqué que la molécule étudiée peut avoir plusieurs sites possibles pour les attaques électrophiles et nucléophiles.

Selon les résultats obtenus, les cartes (contour 2D, ESP et MEP) montrent que les sites potentiels négatifs sont situés sur les atomes d'oxygène et l'atome de chlore par contre les sites de potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène. A partir de la carte MEP, on peut dire que les atomes d'oxygène du groupement méthoxye et cétone respectivement (O5 et O16) et l'atome de chlore (Cl32) du groupement chlorophényle représentent la région négative maximale, ce qui favorise l'attaque électrophile dans ces sites. Cependant, les atomes d'hydrogène indiquent la région positive maximale rendant le site favorable pour une attaque nucléophile.

La présence d'un donneur et d'un accepteur dans la molécule aboutit à une contribution additionnelle due au transfert de charge intramoléculaire. Cette contribution dépend surtout de la force de l'interaction entre les extrémités des substituants atomiques "Cl et O; H". L'étude théorique et expérimentale ont été réalisées sur notre molécule conjuguée par des groupes donneurs et accepteurs dans le but d'établir une explication de la contribution de transfert de charge; et cette dernière est apparue clairement dans la figure suivante; qui représente l'empilement moléculaire dans une maille obtenue par la DRX. Le déplacement des électrons se effectue dans le sens de l'axe de cristallographie **a** par le recouvrement entre les atomes de l'oxygène et le chlore avec les atomes d'hydrogène.

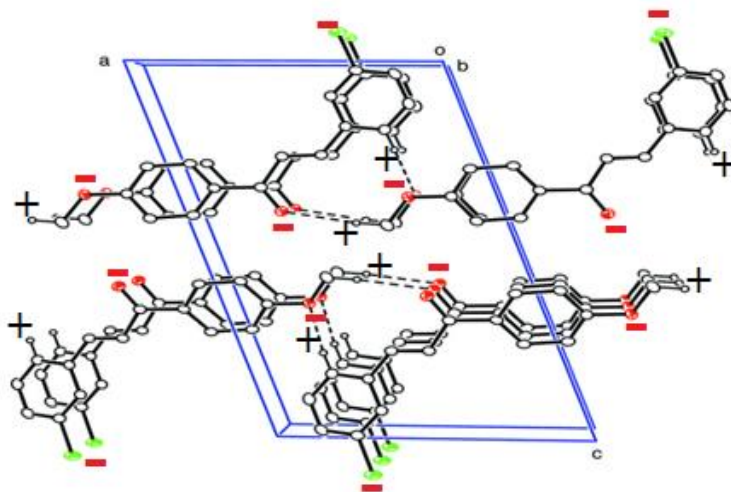


Figure IV.4 : Description de transfert de charge dans une maille

IV.2. Analyse de FMO et NBO

IV.2.1. Orbitales moléculaires frontières (FMO)

Les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle crucial dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité de la molécule, le spectre UV-Visible, les réactions chimiques ainsi que les propriétés électriques et optiques. [4,5] Les orbitales moléculaires les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron (HO) en français et en anglais HOMO (highest occupied molecular orbital) et l'orbitale LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), en français BV pour Basse Vacante ; qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron. Conventionnellement, l'HOMO représente la capacité de donner un électron tandis que la LUMO représente la capacité d'accepter un électron. L'écart entre ces deux orbitales donne le *gap énergétique*. L'écart énergétique entre HOMO et LUMO détermine également la réactivité chimique, la polarisabilité optique et la dureté-douceur chimique d'une molécule. Une molécule avec un petit intervalle entre les orbitales frontières est plus polarisable et est généralement associée à une réactivité chimique élevée, une faible stabilité cinétique et elle est également appelée molécule douce [6].

A partir de la structure optimisée avec les niveaux de calcul, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires. Les calculs par les méthodes semi-empirique AM1 et PM6 indiquent que la nôtre molécule contient 94 orbitales moléculaires, dont 48 orbitales sont occupées et par les méthodes ab initio elle est contenue 201 orbitales moléculaires, dont 71 orbitales sont occupées. Les énergies de l'HOMO, la LUMO et du gap sont calculées à l'aide des méthodes du calcul théorique par logiciel Gaussian avec les bases 6-31G, 6-31G (d) et STO-3G* sont reportées dans le tableau et l'histogramme ci-dessous.

Tableau IV.3: Energies de la molécule estimée par les méthodes de calcul.

Paramètres	Méthodes semi-empiriques		Méthodes ab initio "HF"		
	AM1	PM6	STO-3G*	6-31G	6-31G (d)
HOMO	- 0.340	- 0.340	- 0.249	- 0.322	- 0.323
LUMO	- 0.029	- 0.031	0.179	0.046	0.059
Gap	0.311	0.309	0.428	0.368	0.382
Gap (eV)	8.458	8.404	11.640	10.008	10.389

A partir du tableau IV.3, nous constatons que les méthodes de semi-empirique sont meilleures par rapport à la méthode de HF, car elles donnent des valeurs du gap inférieures à celle obtenue par HF qui sont comprises entre 10 à 12 eV.

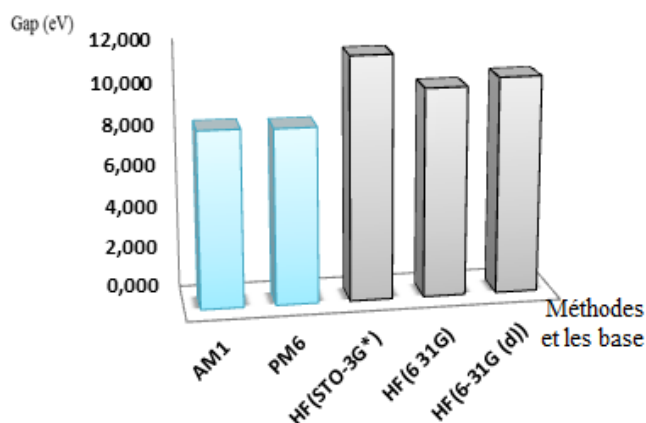


Figure. IV.5: Variation de gap énergétique de notre molécule obtenue au niveau les méthodes semi-empiriques et méthodes ab initio "HF".

Les figures suivantes représentent un aperçu autour la répartition énergétique dans les orbitale frontière HOMO et LUMO par l'optimisation suivies par des calculs de fréquence de notre molécule par logiciel Gaussien et utilisation des méthodes théorique d'ab initio et semi-empirique.

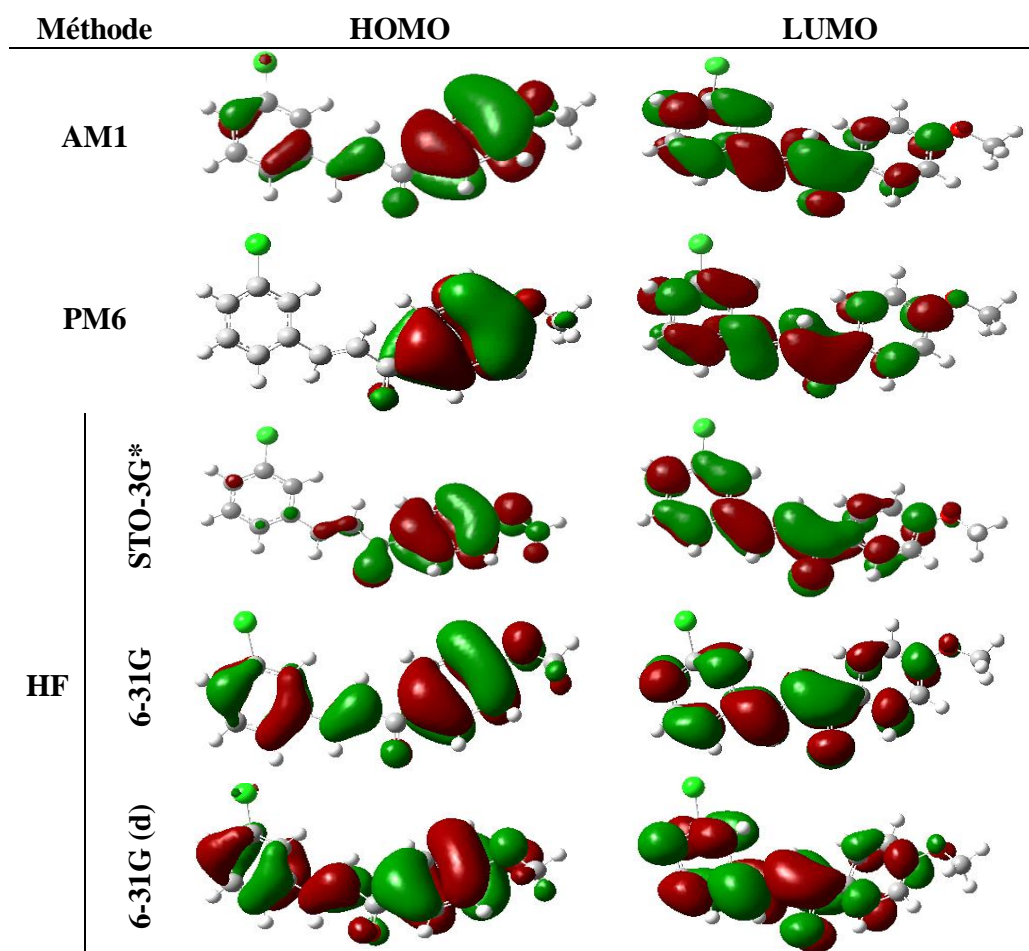


Figure IV.6: Distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO de la molécule (E)-3-(3-Chlorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one.

IV.2.2. Orbitales naturelles de liaison (NBO)

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à déterminer la fonction d'onde qui contient toute l'information sur le comportement électronique de la molécule. La structure électronique de la molécule est souvent envisagée comme une perturbation de la structure électronique des atomes constitutifs suite à la création de liaisons entre certains atomes. Un chimiste essaie de décrire la structure électronique délocalisée de la molécule à l'aide des blocs constitutifs atomiques pour mettre en évidence les schémas de liaison dans la molécule [7].

Donc, une analyse NBO a été réalisée afin de décrire la structure électronique et d'élucider le processus de délocalisation électronique de la molécule étudiée. Ceci donne une indication sur la force du transfert de charge intramoléculaire (ICT) dans notre molécule.

Les calculs NBO ont été utilisés pour effectuer l'analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock pour faire en sorte de calculer les énergies de stabilisation $E^{(2)}$ en utilisant la formule suivante :

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{(F_{ij})^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \dots\dots\dots (IV.1)$$

Où :

- F_{ij} : matrice de Fock
- q_i : orbitale occupée
- ε_j et ε_i : diagonal élément de matrice de Fock.

L'objectif de la méthode NBO est de proposer un schéma de partition de l'espace qui permettant de décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis, elle est contenue les orbitales de cœur mono-centre (CR), les orbitales des paires électroniques de valence (LP) et les orbitales de liaison bi-centriques (BD). Tandis que l'ensemble type non-Lewis contient les orbitales de couches de valence lointaine de Rydberg (RY*) les orbitales de valence anti liantes (BD*)

Les interactions donneurs-accepteurs ou interactions de transfert de charge représentent une composante de l'expression de l'énergie d'interaction entre les orbitales moléculaires. Cette dernière peut être décomposée en utilisant l'analyse de composition de l'énergie naturelle dans le programme NBO [8] :

$$\Delta E = CT + ES + DEF \dots\dots\dots (IV.2)$$

Où :

- CT : énergie de transfert de charge.
- ES : énergie d'interaction électrostatique.
- DEF : énergie de déformation.

Tableau IV.4: Occupation dans la base NBO et l'hybride de la molécule optimisée au niveau de calcul MP2 des atomes C, H, Cl, O.

Liaison de type Lewis NBO	Occupation	Orbitales de base de liaison(Hybridé)	Participation des OA de chaque atome dans la liaison [%]
σ_{C1-H2}	1.99564	0.7232 ($sp^{2.92}$) C +0.6907(s) H	(52.30%) C1 : s (25.53%) p (74.47%) (47.70%) H2 : s (100.00%)
σ_{C1-O5}	1.98534	0.6423 ($sp^{3.40}$) C +0.7665 ($sp^{5.72}$) O	(41.52%) C1 : s (22.71%) p (77.29%) (58.75%) O5 : s (14.88%) p (85.12%)
σ_{O5-C7}	1.98002	0.7661 ($sp^{5.25}$) O +0.6428 ($sp^{2.51}$) C	(58.68%) O5 : s (16.01%)p (83.99%) (41.32%) C7 : s (28.49%) p (71.51%)
σ_{C6-C7}	1.98388	0.7049 ($sp^{2.02}$) C +0.7093 ($sp^{1.85}$) C	(49.69%) C6 : s (33.11%)p (66.89%) (50.31%) C7 : s (35.09%)p (64.91%)
σ_{C6-C11}	1.98721	0.7066 ($sp^{1.84}$) C +0.7077 ($sp^{1.85}$) C	(49.92%) C6 : s (35.16%)p (64.84%) (50.08%) C11: s (34.67%)p (65.33%)
π_{C6-C11}	1.71017	0.7251 (p) C +0.6887(p) C	(52.57%) C6 : p (100.00%) (47.43%) C11: p (100.00%)
$\sigma_{C11-H15}$	1.98677	0.7199 ($sp^{2.20}$) C +0.6941(s) H	(51.83%) C11 : s (31.24%) p (68.76%) (48.17%) H15: s (100.00%)
$\sigma_{C10-C17}$	1.97596	0.7083 ($sp^{2.24}$) C +0.7060 ($sp^{2.03}$) C	(50.16%) C10: s (30.83%)p (69.17%) (49.84%) C17: s (32.98%)p (67.02%)
$\sigma_{O16-C17}$	1.99132	0.7561 ($sp^{4.09}$) O +0.6545 ($sp^{1.93}$) C	(57.16%) O16 : s (19.64%)p (80.36%) (42.84%) C17 : s (34.13%) p (65.87%)
$\pi_{O16-C17}$	1.96241	0.7617 (p) O +0.6480 (p) C	(58.01%) O16 : p (100.00%) (41.99%) C17 : p (100.00%)
$\sigma_{C17-C18}$	1.97801	0.7032 ($sp^{2.04}$) C +0.7110 ($sp^{2.25}$) C	(49.45%) C17: s (32.88%)p (67.12%) (50.55%) C18: s (30.77%)p (69.23%)
$\sigma_{C18-C19}$	1.99130	0.7052 ($sp^{1.71}$) C +0.7090 ($sp^{1.68}$) C	(49.74%) C18: s (36.95%)p (63.05%) (50.26%) C19: s (37.26%)p (62.74%)
$\pi_{C18-C19}$	1.91565	0.7182 (p) C +0.6959 (p) C	(51.58%) C18 : p (100.00%) (48.42%) C19: p (100.00%)
$\sigma_{C18-H20}$	1.98577	0.7194 ($sp^{2.10}$) C +0.6946 (s) H	(51.76%) C18 : s (32.28%) p (67.72%) (48.24%) H20: s (100.00%)

Tableau IV.4: Occupation dans la base NBO et l'hybride de la molécule optimisée au niveau de calcul MP2 des atomes C, H, Cl, O.(Suite)

Liaison de type Lewis NBO	Occupation	Orbitales de base de liaison(Hybridé)	Participation des OA de chaque atome dans la liaison [%]
$\sigma_{C19-H21}$	1.98548	0.7235 ($sp^{2.28}$) C +0.6903(s) H	(52.34%) C19 : s (30.48%) p (69.52%) (47.66%) H21: s (100.00%)
$\sigma_{C19-C24}$	1.98008	0.7052 ($sp^{2.10}$) C +0.7090 ($sp^{2.13}$) C	(49.73%) C19: s (32.26%)p (67.74%) (50.27%) C24: s (31.95%)p (68.05%)
$\sigma_{C22-C23}$	1.98421	0.7128 ($sp^{1.68}$) C +0.7014 ($sp^{1.98}$) C	(50.81%) C22: s (37.30%)p (62.70%) (49.19%) C23: s (33.55%)p (66.45%)
$\pi_{C22-C23}$	1.69318	0.7188 (p) C +0.6952 (p) C	(51.67%) C22 : p (100.00%) (48.33%) C23: p (100.00%)
$\sigma_{C22-C27}$	1.98432	0.7133 ($sp^{1.69}$) C +0.7009 ($sp^{2.02}$) C	(50.88%) C22: s (37.17%)p (62.83%) (49.12%) C27: s (33.08%)p (66.92%)
$\sigma_{C22-Cl32}$	1.98532	0.6246 ($sp^{2.92}$) C +0.7810 ($sp^{10.89}$) C	(39.01%) C22: s (25.53%)p (74.47%) (60.99%) Cl32: s (08.41%)p (91.59%)
$n_{(1)O5}$	1.98693		s(69.11%)p 0.45(30.89%)
$n_{(2)O16}$	1.92137		P (100.00%)
$n_{(2)Cl}$	1.99155		P (100.00%)
$n_{(3)Cl}$	1.97263		P (100.00%)
σ^*_{C1-H2}	0.00810	0.6907 ($sp^{2.92}$) C - 0.7232 (s) H	(47.70%) C1 : s (25.53%) p (74.47%) (52.30%) H2 : s (100.00%)
σ^*_{C1-O5}	0.01271	0.7665 ($sp^{3.40}$) C - 0.6423 ($sp^{5.72}$) O	(58.75%) C1 : s (22.71%) p (77.29%) (41.52%) O5 : s (14.88%) p (85.12%)
σ^*_{O5-C7}	0.02941	0.6428 ($sp^{5.25}$) O - 0.7661 ($sp^{2.51}$) C	(41.32%) O5 : s (16.01%)p (83.99%) (58.68%) C7 : s (28.49%) p (71.51%)
σ^*_{C6-C7}	0.02027	0.7093 ($sp^{2.02}$) C - 0.7049 ($sp^{1.85}$) C	(50.31%) C6 : s (33.11%)p (66.89%) (49.69%) C7 : s (35.09%)p (64.91%)
σ^*_{C6-C11}	0.01009	0.7077 ($sp^{1.84}$) C - 0.7066 ($sp^{1.85}$) C	(50.08%) C6 : s (35.16%)p (64.84%) (49.92%) C11: s (34.67%)p (65.33%)
π^*_{C6-C11}	0.31158	0.6887 (p) C - 0.7251 (p) C	(47.43%) C6 : p (100.00%) (52.57%) C11: p (100.00%)

Tableau IV.4: Occupation dans la base NBO et l'hybride de la molécule optimisée au niveau de calcul MP2 des atomes C, H, Cl, O. (Suite)

Liaison de type Lewis NBO	Occupation	Orbitales de base de liaison(Hybridé)	Participation des OA de chaque atome dans la liaison [%]
σ^*_{C6-H12}	0.01045	0.6913 ($sp^{2.15}$) C - 0.7225 (s) H	(47.80%) C6 : s (31.73%) p (68.27%) (52.22%) H12 : s (100.00%)
$\sigma^*_{C10-C17}$	0.06096	0.7060 ($sp^{2.24}$) C - 0.7083 ($sp^{2.03}$) C	(49.84%) C10: s (30.83%)p (69.17%) (50.16%) C17: s (32.98%)p (67.02%)
$\sigma^*_{C11-H15}$	0.01254	0.6941 ($sp^{2.20}$) C - 0.7199 (s) H	(48.17%) C11 : s (31.24%) p (68.76%) (51.83%) H15: s (100.00%)
$\sigma^*_{O16-C17}$	0.01366	0.6545 ($sp^{4.09}$) O - 0.7561 ($sp^{1.93}$) C	(42.84%) O16 : s (19.64%)p (80.36%) (57.16%) C17 : s (34.13%) p (65.87%)
$\pi^*_{O16-C17}$	0.09819	0.6480 (p) O - 0.7617 (p) C	(41.99%) O16 : p (100.00%) (58.01%) C17 : p (100.00%)
$\sigma^*_{C17-C18}$	0.05764	0.7110 ($sp^{2.04}$) C - 0.7032 ($sp^{2.25}$) C	(50.55%) C17: s (32.88%)p (67.12%) (49.45%) C18: s (30.77%)p (69.23%)
$\sigma^*_{C18-C19}$	0.00862	0.7090 ($sp^{1.71}$) C - 0.7052 ($sp^{1.68}$) C	(50.26%) C18: s (36.95%)p (63.05%) (49.74%) C19: s (37.26%)p (62.74%)
$\pi^*_{C18-C19}$	0.06220	0.6959 (p) C - 0.7182 (p) C	(48.42%) C18 : p (100.00%) (51.58%) C19: p (100.00%)
$\sigma^*_{C18-H20}$	0.01501	0.6946 ($sp^{2.10}$) C - 0.7194 (s) H	(48.24%) C18 : s (32.28%) p (67.72%) (51.76%) H20: s (100.00%)
$\sigma^*_{C19-H21}$	0.01429	0.6903 ($sp^{2.28}$) C - 0.7235 (s) H	(47.66%) C19 : s (30.48%) p (69.52%) (52.34%) H21: s (100.00%)
$\sigma^*_{C19-C24}$	0.02158	0.7090 ($sp^{2.10}$) C - 0.7052 ($sp^{2.13}$) C	(50.27%) C19: s (32.26%)p (67.74%) (49.73%) C24: s (31.95%)p (68.05%)
$\sigma^*_{C22-C23}$	0.01802	0.7014 ($sp^{1.68}$) C - 0.7128 ($sp^{1.98}$) C	(49.19%) C22: s (37.30%)p (62.70%) (50.81%) C23: s (33.55%)p (66.45%)
$\pi^*_{C22-C23}$	0.35736	0.6952 (p) C - 0.7188 (p) C	(48.33%) C22 : p (100.00%) (51.67%) C23: p (100.00%)
$\sigma^*_{C22-C27}$	0.01854	0.7009 ($sp^{1.69}$) C - 0.7133 ($sp^{2.02}$) C	(49.12%) C22: s (37.17%)p (62.83%) (50.88%) C27: s (33.08%)p (66.92%)
$\sigma^*_{C22-Cl32}$	0.03332	0.7810 ($sp^{2.92}$) C - 0.6246 ($sp^{10.89}$) C	(60.99%) C22: s (25.53%)p (74.47%) (39.01%) Cl32: s (08.41%)p (91.59%)
$\pi^*_{C24-C25}$	0.35059	0.7062 (p) C -0.7080 (p) C	(49.87%) C24 : p (100.00%) (50.13%) C25: p (100.00%)
$\pi^*_{C26-C27}$	0.33036	0.7085 (p) C -0.7057 (p) C	(50.20%) C26 : p (100.00%) (49.80%) C27: p (100.00%)

Tableau VI.5: Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule optimisée au niveau de calcul MP2.

Type de perturbation	Donneur (i)	Occupation	Accepteur (j)	Occupation	E ⁽²⁾ (kcal/mol)	E(j)-E(i) (u.a)	F(i,j) (u.a.)
$\sigma-\sigma^*$	C1 – H2	1.99564	C1 – O 5	0.01271	1.00	1.22	0.031
			O5 – C7	0.02941	1.78	1.29	0.043
$\sigma-\sigma^*$	C1 – O 5	1.98534	C1 – H2	0.00810	0.78	1.45	0.030
			O5 – C7	0.02941	2.44	1.41	0.053
			C 6 – C 7	0.02027	3.02	1.59	0.062
$\sigma-\sigma^*$	O5 – C 7	1.98002	C1 – H2	0.00810	2.70	1.49	0.057
			C1 – O 5	0.01271	2.35	1.39	0.051
			C 6 – C 7	0.02027	2.25	1.64	0.054
			C6– C 11	0.01009	1.62	1.68	0.047
			C6 – H 12	0.01045	0.72	1.54	0.030
$\sigma-\sigma^*$	C6– C7	1.98388	C1 – O 5	0.01271	1.78	1.34	0.044
			O5 – C 7	0.02941	2.63	1.41	0.055
			C6– C 11	0.01009	0.71	1.64	0.030
			C6 – H 12	0.01045	1.01	1.49	0.035
			C11–H15	0.01254	2.19	1.49	0.051
$\sigma-\sigma^*$	C6– C 11	1.98721	O5 – C 7	0.02941	2.34	1.42	0.052
			C 6 – C 7	0.02027	0.69	1.60	0.030
			C6 – H 12	0.01045	0.84	1.50	0.032
			C11–H15	0.01254	0.82	1.50	0.031
$\pi-\pi^*$	C6– C 11	1.71017	C7 – C 8	0.36484	44.11	0.48	0.133
			C9 – C 10	0.34628	35.31	0.50	0.121
$\sigma-\sigma^*$	C10–C17	1.97596	C6– C 11	0.01009	1.87	1.57	0.048
			C11–H15	0.01254	2.32	1.56	0.054
			O16–C17	0.01366	3.71	1.56	0.068
			C17– C 18	0.05764	3.61	1.37	0.063
			C18 –C 19	0.00862	1.35	1.63	0.042
			C18 – H20	0.01501	0.60	1.42	0.026
$\sigma-\sigma^*$	C11–H15	1.98677	C6–C7	0.02027	2.84	1.47	0.058
			C6– C11	0.01009	0.90	1.52	0.033
			C6 – H12	0.01045	1.02	1.38	0.033
			C10– C17	0.06096	1.24	1.32	0.037
			C18–H20	0.01501	0.96	1.37	0.033
$\sigma-\sigma^*$	O16–C17	1.99132	C10– C17	0.06096	2.26	1.63	0.055
			C17– C 18	0.05764	2.31	1.63	0.055
			C18–H20	0.01501	1.02	1.68	0.037
$\pi-\pi^*$	O16–C17	1.96241	C18–C19	0.06220	8.77	0.68	0.069
$\sigma-\sigma^*$	C17–C18	1.97801	C10– C17	0.06096	3.54	1.37	0.063
			O16–C17	0.01366	3.70	1.56	0.068
			C18–C19	0.06220	0.82	1.63	0.033
			C18–H20	0.01501	1.96	1.43	0.047
			C19–H21	0.01429	1.40	1.42	0.040
			C19–C24	0.02158	3.48	1.43	0.063
$\sigma-\sigma^*$	C18–C19	1.99130	C10– C17	0.06096	1.07	1.49	0.036
			O16–C17	0.01366	1.00	1.68	0.037
			C17– C 18	0.05764	1.16	1.49	0.038
			C18–H20	0.01501	0.68	1.55	0.029
			C19–H21	0.01429	0.58	1.54	0.027
			C19–C24	0.02158	1.25	1.55	0.039

Tableau VI.5: Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule optimisée au niveau de calcul MP2. (Suite)

Type de perturbation	Donneur (i)	Occupation	Accepteur (j)	Occupation	$E^{(2)}$ (kcal/mol)	$E(j)-E(i)$ (u.a.)	$F(i,j)$ (u.a.)
$\pi-\pi^*$	C18-C19	1.91565	O16-C17	0.09819	19.19	0.59	0.095
$\sigma-\sigma^*$	C18-H20	1.98577	C18-C19	0.06220	0.87	1.37	0.033
			C19-H21	0.01429	3.10	1.59	0.058
			C19-C24	0.02158	1.48	1.38	0.040
$\sigma-\sigma^*$	C19-C24	1.98008	C18-C19	0.06220	0.92	1.65	0.035
			C22-C23	0.01802	2.13	1.54	0.051
$\sigma-\sigma^*$	C22-C23	1.98421	C19-C24	0.02158	2.01	1.53	0.050
			C22-C27	0.01854	0.77	1.62	0.032
			C22-C132	0.03332	5.20	1.18	0.070
$\sigma-\sigma^*$	C22-C132	1.98532	C22-C23	0.01802	3.07	1.48	0.060
			C22-C27	0.01854	3.17	1.47	0.061
$n-\sigma^*$	LP (1) O5	1.98693	C1 - H2	0.00810	1.45	1.54	0.042
			C6-C7	0.02027	1.65	1.68	0.047
$n-\sigma^*$	LP(2) O16	1.92137	C10- C17	0.06096	24.52	1.01	0.141
			C17- C 18	0.05764	24.73	1.01	0.142
$n-\sigma^*$	LP(2)C132	1.99155	C22-C23	0.01802	2.82	1.21	0.052
			C22-C27	0.01854	2.84	1.20	0.052
$n-\pi^*$	LP(3)C132	1.97263	C22-C23	0.35736	10.12	0.60	0.076
$\pi^*-\pi^*$	C22-C23	0.35736	C24 - C25	0.35059	303.58	0.02	0.119
$\pi^*-\pi^*$	C22-C23	0.35736	C26 - C27	0.33036	301.89	0.02	0.117
$\pi^*-\pi^*$	C24- C25	0.35059	C18 - C19	0.06220	26.33	0.07	0.083

$E^{(2)}$: Energie de stabilisation.

$E(j)-E(i)$: Différence d'énergie entre donneur (i) et accepteur (j) des orbitales NBO.

$F(i,j)$: Elément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j).

LP : Doublets non-liants de type Lewis.

Une valeur élevée de $E^{(2)}$ indique une forte délocalisation électronique du donneur NBO vers l'accepteur NBO [9,10], c'est-à-dire que la tendance à donner des électrons des donneurs d'électrons aux accepteurs d'électrons est plus grande et plus grande est la conjugaison du système entier. Dans ce tableau, nous avons choisi les interactions ICT les plus importantes qui ont des énergies de stabilisation supérieures à 10 kcal/mol.

La délocalisation de la charge dans notre molécule peut être expliquée par, d'une part, les interactions donneur-accepteur entre les orbitales π (C-C) et les orbitales anti-liantes π^* (C-C) avec des valeurs d'énergie qui varient entre 35.31 et 44.11 Kcal/mol. D'autre part, les interactions entre les doublets libres d'atomes d'oxygène et de chlore et les orbitales anti-liantes (C-C) avec des énergies varient entre 24.52 à 24.73 et 10.12 Kcal/mol respectivement. Ces interactions contribuent de façon significative à la stabilisation du système avec des valeurs d'énergie très importantes.

En outre, les interactions les plus remarquables se produisent principalement entre les orbitales anti-liantes $\pi^*(C22-C23)$ et $\pi^*(C24-C25)$ comme donneur et les orbitales anti-liantes $\pi^*(C24-C25)$; $\pi^*(C26-C27)$ et $\pi^*(C18-C19)$ comme accepteur avec une très forte énergie de stabilisation de l'ordre de 303.58 et 301.89 ; 26.33 Kcal/mol, respectivement.

Toutes ces interactions intramoléculaires confirment la conjugaison du système étudié et entraînent un transfert de charge intramoléculaire (ICT) provoquant sa stabilisation.

IV.3. Analyse des propriétés d'optiques non linéaires.

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 [11] par la relation IV.3 :

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

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.

La polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier ordre mesuré sont définies par [12] :

♣ **Moment dipolaire μ_i :** $\mu^0 = \|\vec{\mu}\| = \left[\sum_i \mu_i^2 \right]^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (IV.4)$

♣ **Polarisabilité α_{ij} :** $\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \dots \dots \dots (IV.5).$

♣ **Hyperpolarisabilité première ordre β_{ijk} :** $\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \dots \dots \dots (IV.6)$

Où :

$$\begin{cases} \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz} \\ \beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz} \end{cases} \dots \dots \dots (IV.7)$$

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'hyper-polarisabilité mesurée β_{ijj} , est représentée par la partie vectorielle du tenseur β , sur le long de la direction i du dipôle permanent.

➤ **Etude des propriétés optiques non linéaires de molécule $C_{16}H_{13}ClO_2$**

Les molécules de propriétés ONL sont des molécules caractérisées par des électrons facilement polarisables c'est-à-dire des électrons π . Elles se composent généralement de groupe donneur, de pont conjugué et de groupe accepteur. En effet Davydov [13] a montré que les propriétés ONL moléculaires provenaient des interactions donneur-accepteur. De nombreuses études ont été menées pour optimiser la conception de molécules pour l'ONL.

Le but de l'étude sur notre molécule est de faire une étude comparative entre les résultats des propriétés non-linéaires trouvés par la méthode ab initio avec le modèle HF à différents base, et ceux obtenus par d'autre méthodes semi-empiriques PM6 et AM1.

Tableau IV.6: Valeurs de μ , α , β de la molécule $C_{16}H_{13}ClO_2$ obtenus au niveau des méthodes semi-empiriques, et ab initio.

	<i>Méthodes semi-empiriques</i>		<i>Méthodes ab initio "HF"</i>		
	AM1	PM6	STO-3G ⁺	6 31G	6-31G (d)
μ_x	0.230	0.720	0.396	0.506	- 0.511
μ_y	0.259	0.125	- 0.368	- 0.142	0.078
μ_z	0.220	0.267	0.050	- 0.092	0.172
μ (D)	0.410	0.778	0.543	0.533	0.545
α_{xx}	281.615	275.910	193.500	286.728	286.317
α_{xy}	14.809	13.544	7.348	9.054	- 9.469
α_{yy}	188.347	194.539	129.306	183.462	180.123
α_{xz}	13.048	4.532	9.176	9.973	12.218
α_{yz}	- 8.033	- 2.467	- 4.759	- 3.305	3.095
α_{zz}	42.208	40.629	32.160	64.490	75.848
α (u.a)	170,723	170,359	118,322	178,227	180,763
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	2,527	2,521	1,751	2,638	2,675
β_{xxx}	- 41.789	- 621.383	-116.525	- 44.535	81.073
β_{xxy}	- 739.288	- 921.309	-234.806	-717.284	-587.858
β_{xyy}	- 184.937	- 285.808	- 58.707	-129.894	103.266
β_{yyy}	- 198.663	- 305.051	- 43.803	- 80.660	-72.697
β_{xxz}	- 23.028	- 65.784	12.422	68.592	-87.408
β_{xyz}	- 20.384	- 59.393	- 2.606	- 4.777	- 3.471
β_{yyz}	- 41.780	- 7.070	- 11.634	- 39.487	45.465
β_{xzz}	23.588	- 0.352	5.894	28.279	- 26.655
β_{yzz}	3.551	- 5.531	6.187	0.405	0.707
β_{zzz}	30.580	6.376	5.753	17.633	- 18.190
β (u.a)	956,838	1531,538	320,830	812,166	681,087
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	8,266	13,231	2,772	7,017	5,884

A partir le tableau au-dessus (IV.6) on peut tracer les histogrammes suivant pour la variation du moment dipolaire μ et polarisabilité α , hyper-polarisabilité du premier ordre β :

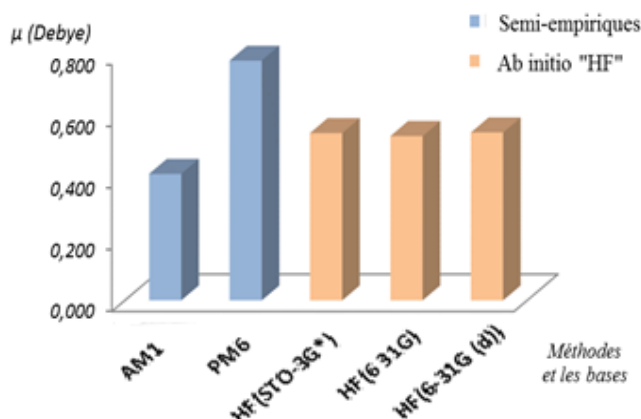


Figure. IV.7 : Variation du moment dipolaire de la molécule obtenue par les méthodes semi-empiriques et méthodes ab initio "HF".

Nous remarquons que la maximum valeur du moment dipolaire a été obtenue avec la méthode de semi-empirique PM6 est 0.778 D, et aussi la plus basse valeur a été obtenus par la méthode de semi-empirique AM1 est 0.410 D. Par contre, nous observons que la méthode HF donne des valeurs de moment dipolaire très proches avec différents de bases de calcul qui vaut au moyen 0.54 D.

A partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, et secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes du champ électrique. Dans l'approche théorique ab initio et DFT réalisée par GAUSSIAN09, les dérivées secondes de l'énergie sont calculées analytiquement. La détermination des polarisabilités, et les hyper-polarisabilités avec précision reste difficile et demande une attention particulière notamment pour le choix de la base. Il apparaît clairement dans la figure IV.8, la plus grande valeur de la polarisabilité qui est obtenue en utilisant la méthode d'HF est 180.763 u.a avec la base $6-31G (d)$. Les valeurs de polarisabilité qui obtenus par la méthode semi empirique est proches : 170.73 et 170.359 u.a .

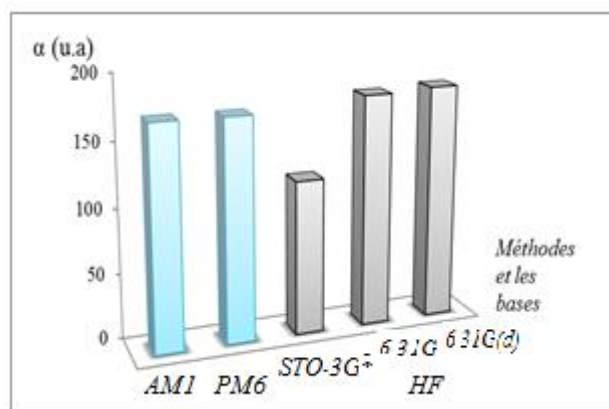


Figure IV.8 : Variation de polarisabilité de notre molécule obtenue au niveau les méthodes semi-empiriques et méthodes ab initio "HF".

La méthode semi-empirique donne des valeurs d'hyper-polarisabilités du premier ordre β plus grande par rapport à celles obtenues par la méthode d'HF. Maximum valeur d'hyper-polarisabilités du premier ordre β a été obtenus par *PM6* : 1531.538 u.a et la minimum valeur détermine avec la base *STO-3G** est 320.830 u.a, on remarque aussi une augmentation des valeurs d'hyper-polarisabilités du premier ordre β avec le nombre des orbitales de polarisation de *d* utilisés pour effectuer des calculs en comparant avec celle obtenu par la base de 6-31G seul (figure IV.9).

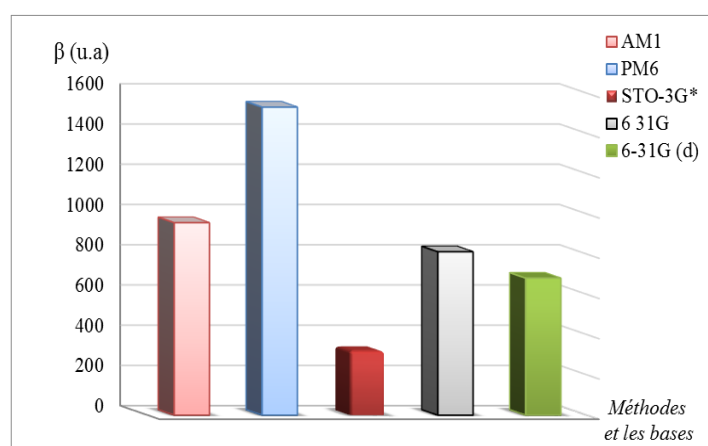


Figure IV.9 : Variation de l'hyper-polarisabilités de premier ordre de notre molécule obtenue au niveau les méthodes semi-empiriques et méthodes ab initio "HF".

Les composés organiques π -conjugués sont connus par leur transfert de charge inter et intramoléculaire liée directement à leurs propriétés moléculaires. Dans ce type de composés, le transfert de charge peut être utile dans plusieurs domaines d'application tels que l'activité biologique, le domaine d'optique non linéaire.

Les résultats obtenus dans cette étude, montrent que le transfert de charge dans la molécule est très important vu la délocalisation au niveau de toute la molécule. Ce caractère est mis en évidence par les valeurs des longueurs de liaison, les angles de valences ainsi que les angles de torsion.

Le calcul des énergies des orbitales frontières (HOMO-LUMO) a permis de déduire la valeur du gap énergétique de la molécule étudiée qui est de l'ordre de 8,45 eV par les méthodes de Semi-empirique, tandis que cette valeur est de 11,64 eV par la méthode d'HF. Cette valeur est comparable au gap de molécules connus par leurs propriétés d'ONL. D'autres paramètres peuvent confirmer d'avantage le transfert de charge au sein de la molécule en l'occurrence la valeur et l'orientation du moment dipolaire et les orbitales naturelles de liaison (NBO).

Référence bibliographiques

- [1] David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics (84th ed.).2004, CRC Press.
- [2] Drissi M, Chouaih A, Megrouss Y, Hamzaoui F. Electron Charge Density Distribution from X-Ray Diffraction Study of the 4-Methoxybenzenecarbothioamide Compound. Journal of Crystallography, 2013; 2013: 1-7.
- [3] Scrocco E, Tomasi J. Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials. Adv. Quantum Chem. 1978; 11:115-193. doi: 10.1016/S0065-3276(08)60236-1
- [4] Saravanan RR, Seshadri S, Gunasekaran S, Mendoza-Meroño R, Garcia-Granda S. Crystallographic, experimental (FT-IR and FT-RS) and theoretical(DFT) investigation, UV-Vis, MEP, HOMO-LUMO and NBO/NLMO of (E)-1-[1-(4-Chlorophenyl) ethylidene] thiosemicarbazide. Spectrochim. Acta Part A. 2014; 121: 268-275.
- [5] Fleming I. Frontier Orbitals, Organic Chemical Reactions. 1976, Wiley, London.
- [6] PEARSON RG. Chemical hardness and density functional theory. J. Chem. Sci. 2005; 117(5): 369–377.
- [7] C. Lhuillier, Cours de physique Statistique, Chap.1, p7, 2004.
- [8] Marzouk A. Étude de la réduction de N2O par le mono- et dimère de titane à l'échelle moléculaire : Étude combinée expérimentale par la technique d'isolation en matrice de néon – FTIR et la chimie quantique. Thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, 2014.
- [9] Weinhold F, Landis CR. Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals. 2012, John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, USA.
- [10] Shankar Rao YB, Prasad MVS, Udaya Sri N, Veeraiah V. Vibrational (FT-IR, FT-Raman) and UV–Visible spectroscopic studies, HOMO–LUMO, NBO, NLO and MEP analysis of Benzyl (imino (1H-pyrazol-1-yl) methyl) carbamate using DFT calculaions. Journal of Molecular Structure.2016;1108:567-582
- [11] N.Bloembergen, Prac.IEEE,51,124,1963, “Nonlinear optical” , Benjamin, New York, 1996
- [12] A.D.Buckingham et B.J.Orr, J.Chem.Scc.Quant.Rev.195.1967
- [13] B.L.Davydov, L.D.Dekacheva, V.V.Dunina, M.E.Zhabotinski, V.F.Zolin, L.G.Koreneva et M.A.Samokhina. JETP Lettres, 12, 16, 1970

Conclusion générale

et perspectives

L'objectif premier de ce travail consistait en l'étude structurale d'un composé organique appartenant à la famille de Chalcone : (E)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one avec la formule chimique $C_{16}H_{13}ClO_2$, ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$ et de système Monoclinique avec deux molécules par maille. Cette étude a été menée en faisant appel à la technique expérimentale « DRX » utilisant le logiciel MoPro pour déterminer les paramètres géométriques : les longueurs des liaisons, les angles de valence et les angles de torsion. En parallèle, les calculs théoriques ont été effectués pour optimiser le modèle étudié. Nous avons remarqué un bon accord entre les résultats obtenus à partir des données expérimentales et celles obtenus par des calculs théoriques.

Pour étudier d'avantage les groupements fonctionnels d'une molécule, nous avons mené une analyse vibrationnelle. Cette analyse a été effectuée par les calculs théoriques sur la molécule qui a été déjà optimisée.

Par l'utilisation du logiciel MoPro, la diffraction des rayons X est passée de l'analyse structurale à celui de l'analyse de la densité électronique des molécules. Et dans ce travail, nous avons effectués l'analyse de la distribution de charge sur le long des liaisons de la molécule concernée. En effet, nous avons observés que les maxima des contours sont bien centrés sur les centres des liaisons de la molécule ce qui reflète la qualité du spectre de DRX et qui atteste l'efficacité des modèles utilisés dans les calculs.

L'objectif secondaire de notre étude est la détermination des propriétés électrostatiques moléculaires du composé telles que : les charges nettes atomiques, le moment dipolaire moléculaire, en vue de mettre en évidence le phénomène de transfert de charge existant au sein de cette molécule en utilisant les méthodes de chimie quantique « programme NBO ».

Ainsi, pour visualiser la distribution de charges dans la molécule, nous avons calculé les charges de Mulliken pour chaque atome. La représentation du potentiel électrostatique moléculaire nous a permis de déduire les sites électrophiles et les sites nucléophiles directement liés à la fonctionnalité de ce composé. Ces résultats ont montré que les sites potentiels négatifs sont situés sur les atomes d'oxygène du groupement méthoxye et cétone respectivement (O5 et O16) et l'atome de chlore (Cl32) du groupement chloro-phényle, par contre les sites potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène. L'étude théorique nous a permis aussi de déterminer les orbitales de frontières moléculaires HOMO et LUMO et le gap pour illustrer la trajectoire du transfert de charge intramoléculaire de la molécule (E)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one.

En outre, nous avons calculés théoriquement les propriétés optiques non linéaires telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, et l'hyper-polarisabilité. Nos résultats montrent que la molécule possède les propriétés optiques non linéaires. Par ailleurs étant donné la valeur de l'énergie du gap théorique obtenue qui est de l'ordre de 8.4 eV, le composé (E)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one peut être ainsi un candidat potentiel pour des applications dans le domaine de la télécommunication que nous envisageons également d'exploiter à l'avenir.

En perspective et dans le but de compléter l'étude théorique sur les propriétés d'optique non linéaire, il faut procéder d'étudier la variation des tenseurs de l'hyper-polarisabilité β en fonction de l'angle de torsion et les comparer avec des travaux expérimentaux.

Annexes

Annexe A : Caractéristiques cristallographiques de (E)-3-(3-Chlorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one

*Crystal data*C₁₆H₁₃ClO₂ $M_r = 272.71$ Monoclinic, $P2_1$ Hall symbol: $P\ 2yb$ $a = 10.3415\ (6)\ \text{\AA}$ $b = 3.8938\ (1)\ \text{\AA}$ $c = 16.9152\ (10)\ \text{\AA}$ $\beta = 107.582\ (2)^\circ$ $V = 649.32\ (6)\ \text{\AA}^3$ $Z = 2$ $F(000) = 284$ $D_x = 1.395\ \text{Mg m}^{-3}$ Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$

Cell parameters from 1186 reflections

 $\theta = 1.0\text{--}27.5^\circ$ $\mu = 0.29\ \text{mm}^{-1}$ $T = 173\ \text{K}$

Plate, colourless

 $0.18 \times 0.16 \times 0.04\ \text{mm}$ *Data collection*Nonius KappaCCD
diffractometerRadiation source: fine-focus sealed tube
graphite ω and φ scansAbsorption correction: multi-scan
(SORTAV; Blessing, 1997) $T_{\min} = 0.950$, $T_{\max} = 0.989$

2099 measured reflections

2099 independent reflections

2075 reflections with $I > 2\sigma(I)$ $R_{\text{int}} = 0.000$ $\theta_{\text{max}} = 25.0^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.1^\circ$ $h = -12\text{--}12$ $k = -4\text{--}4$ $l = -20\text{--}19$ *Refinement*Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.026$ $wR(F^2) = 0.073$ $S = 1.15$

2099 reflections

173 parameters

1 restraint

Secondary atom site location: difference Fourier map

Hydrogen site location: difference Fourier map

H-atom parameters constrained

 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0313P)^2 + 0.151P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.13\ \text{e \AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.14\ \text{e \AA}^{-3}$

Absolute structure: Flack (1983), 687 Friedel pairs

Annexe B : Qu'est-ce que le logiciel MoPro ?

- **MoPro (Molecular Properties)** est un logiciel cristallographique et de modélisation moléculaire. Il est réalisé et utilisé par le Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM3B) pour analyser la densité électronique des molécules cristallisées. Qui est dédié à :

- Affinement de la structure et de la densité électronique à résolution subatomique ($d \sim 0,4 - 0,7 \text{ \AA}$) en utilisant le modèle d'atome multipolaire.

- Affinement de structures à résolution atomique ($d \sim 0,7 - 1,4 \text{ \AA}$) en modélisant la densité électronique avec des atomes multipolaires transférés depuis la librairie. (Une librairie d'atomes multipolaires décrivant la densité électronique de différents types chimiques d'atomes a été construite au laboratoire.

- Développement de logiciel MoPro :

Le programme permet d'appliquer à la structure et à la densité de charge des restrictions et de contraintes originales. MoPro inclut des fonctionnalités d'analyse de la stéréochimie, de l'agitation thermique, des liaisons hydrogènes et des contacts de Van Der Waal dans le cristal. Le programme peut écrire en sortie des fichiers moléculaires en format *CIF* ou *PD3* en vue de publication ainsi que d'autres formats courants (*xyz*, *SHHLX*).

Suite de MoPro

MoPro Suite comprendre un ensemble des programmes : MoPro GUI, import2MoPro et VMoPro, MoPro Viewer. Parmi ces programmes :

➤ Module import2MoPro

Le programme d'importation reconnaît les structures moléculaires en format : *PDB*, *CIF*, *MoIly*, *xyz* et *SHELXL*. Elle est créée des fichiers moléculaires prêts à être utilisés directement dans *VMoPro*. Le programme définit automatiquement la géométrie de chaque atome avec ses liaisons chimiques en termes de distances ; d'angles, et les axes locaux, qui sont utilisés pour orienter les multiples des atomes.

➤ Visualisation avec le logiciel VMoPro

Le logiciel *VMoPro* est dédié au calcul des propriétés moléculaires dérivées de la distribution électronique moléculaire et permet maintenant de calculer des cartes 2D et 3D (format *Xplor-CNS* ou *cube*).

Annexe C : Logiciel de la modélisation moléculaire

- Généralité autour logiciel GAUSSIN

C'est un logiciel de chimie quantique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70). Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les méthodes ab initio comme Hartree-Fock. Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

- Définition de Gaussian 09 et GaussView

*De nombreux chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes ou physiciens, et bien d'autres ont opté pour *Gaussian 09*, la dernière version du programme de modélisation de la série Gaussian. Basé sur les lois premières de la mécanique quantique, *Gaussian* généralement considéré comme le meilleur logiciel de chimie numérique, permet de pronostiquer des énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs autres propriétés chimiques.

**GaussView* est une interface graphique complète pour rendre l'utilisation de Gaussian plus intuitive et visualiser les résultats. Avec GaussView on peut construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. On peut également l'utiliser pour mettre en place et lancer vos calculs Gaussian, et pour visualiser vos divers résultats.

- Méthodes de calculs accessibles sur Gaussian

Le processus global d'un calcul de chimie quantique peut être divisé en 3 étapes essentielles :

- 1) Création du fichier d'entrées sur notre ordinateur (Fichier : gif).
- 2) Lancement du calcul et production des fichiers de résultats sur l'ordinateur (Fichier out).
- 3) Visualisation des résultats sous forme texte (ouvrir le fichier résultat) ou sous forme graphique en lançant un logiciel graphique sur l'ordinateur. Gaussian gère de façon interne un fichier dit "*checkpoint*" contenant différentes informations concernant un calcul : la dernière géométrie calculée dans le cas d'une optimisation, la base utilisée, les fréquences calculées.....

Annexe D : Distances interatomiques

Les distances interatomiques théoriques

Type de liaison		Longueur (Å)
C - C	Sp ³ - Sp ³	1.53
	Sp ³ - Sp ²	1.50
	Sp ³ - Sp ¹	1.46
	Sp ² - Sp ²	1.45
	Aromatique	1.39
	C _{ar} - Sp ²	1.47
	C _{ar} - C hétérocycle	1.49
C = C	>C=C	1.33
	>C=C=C	1.31
	>C=C=C=C<	1.28
C ≡ C		1.20
C - N	Sp ³ - Sp ³	1.47
	Sp ² - Sp ²	1.36
C = N		1.28
C - O	R-O-R	1.43
	RCO-OR	1.34
	RCOO-R	1.44
C = O	>C=O	1.20
C - F	Sp ³ -F	1.38
C - Br	Sp ³ -Br	1.97
	Sp ² -Br	1.88
C - H	Sp ³ -H	1.09
	C _{ar} -H	1.08
	Sp ² -H	1.07
N - O	>N-O-	1.36
	N _{Sp2} -O-C	1.42

Annexe E: Analyses NBO (Natural Bond Orbital)

La configuration électronique des atomes de la molécule (E)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one à partir l'analyse NBO par logiciel Gaussian.

Atom	No	Natural Electron Configuration
C	1	[core]2S(1.10)2p(2.87)
H	2	1S(0.96)
H	3	1S(0.97)
H	4	1S(0.97)
O	5	[core]2S(1.76)2p(4.46)
C	6	[core]2S(1.10)2p(2.99)
C	7	[core]2S(1.09)2p(2.72)
C	8	[core]2S(1.09)2p(3.01)
C	9	[core]2S(1.10)2p(2.90)
C	10	[core]2S(1.11)2p(2.95)
C	11	[core]2S(1.10)2p(2.92)
H	12	1S(0.96)
H	13	1S(0.96)
H	14	1S(0.95)
H	15	1S(0.96)
O	16	[core]2S(1.83)2p(4.41)
C	17	[core]2S(1.12)2p(2.64)
C	18	[core]2S(1.12)2p(2.96)
C	19	[core]2S(1.11)2p(2.90)
H	20	1S(0.97)
H	21	1S(0.95)
C	22	[core]2S(1.11)2p(2.77)
C	23	[core]2S(1.10)2p(2.94)
C	24	[core]2S(1.10)2p(2.89)
C	25	[core]2S(1.10)2p(2.93)
C	26	[core]2S(1.09)2p(2.93)
C	27	[core]2S(1.10)2p(2.94)
H	28	1S(0.95)
H	29	1S(0.96)
H	30	1S(0.96)
H	31	1S(0.94)
Cl	32	[core]3S(1.93)3p(5.25)

Résumé

Notre travail est consacré à l'étude comparative de l'analyse structurale obtenue par diffraction des rayons X et calcul théorique de type *ab initio* de la molécule : (E)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one avec la formule chimique : $C_{16}H_{13}ClO_2$.

L'étude expérimentale par DRX à partir logiciel MoPro a été complétée par une étude des calculs théoriques : semi-empirique, *Ab initio* (HF) et DFT ; MP2 en utilisant le logiciel GAUSSIAN. Ces études ont été focalisées en premier temps sur la géométrie de la molécule : les longueurs des liaisons, angle de valence et torsion. La méthode des calculs théoriques donne des résultats en bon accord avec ceux de l'expérimentation.

En outre, les propriétés électrostatiques de la molécule ; les énergies HOMO et LUMO calculées, leurs distributions ainsi que les orbitales naturelles de liaison (NBO) ont révélé que le transfert de charge se produit dans la molécule. Les charges atomiques de Mulliken et le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) sont déterminés afin de trouver les sites les plus réactifs pour les attaques électrophiles et nucléophiles.

Les calculs théoriques ont été effectués afin de montrer que ce type de molécule possède les propriétés d'optique non linéaire ($\beta \neq 0$)

Mots clés : diffraction des rayons X, Potentiel électrostatique moléculaire, Optique non linéaire.

Abstract

Our work is devoted to the comparative study of structural analysis obtained by X-ray diffraction and *Ab initio* theoretical calculation of the molecule: (E) -3- (3-Chlorophenyl) -1- (4-methoxyphenyl) Prop-2-en-1-one "with the chemical formula: $C_{16}H_{13}ClO_2$.

The experimental DRX study using MoPro software was complemented by a study of theoretical calculations. We used four models: semi-empirical (base PM6 and AM1) and *Ab initio* (HF) and DFT; MP2 using the GAUSSIAN software. The theoretical calculations yield results in good agreement with those of the experiment "link length, angle of valence and torsion".

In addition, the molecular properties of the molecule; The calculated HOMO and LUMO energies, their distributions as well as the natural linking orbitals (NBO) revealed that charge transfer occurs in the molecule. Mulliken atomic charges and molecular electrostatic potential (MEP) are determined in order to find the most reactive sites for electrophilic and nucleophiles attacks.

The results obtained are used to know the properties of nonlinear optics of our molecule.

Keywords: X-ray diffraction, Molecular electrostatic potential, nonlinear optics.

ملخص

يكرس عملنا هذا بدراسة مقارنة للتحليل الهيكلي التي تم الحصول عليها بواسطة حيود الأشعة السينية والحساب النظري بطريقة (*ab initio*) للجزيء: (E)-3-(3-Chlorophenyl) -1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one الصيغة الكيميائية: $C_{16}H_{13}ClO_2$.

قمنا باستكمال الدراسة التجريبية بواسطة DRX عن طريق استخدام برنامج MoPro بدراسة نظرية، استخدمنا فيها أربعة نماذج: شبه تجريبي (*semi-empirique*) ، (*Ab initio* (HF) و DFT، MP2 و ذلك باستعمال برنامج GAUSSIAN، ركزنا في الأول على الدراسة الهندسية للجزيء: طول الرابطة، زاوية التكافؤ والالتواء.

بالإضافة إلى ذلك، الخصائص الكهربائية للجزيء: فجوة الطاقة بين المدارات الجزيئية العليا المملوءة (HOMO) والمدارات الجزيئية السفلى الفارغة (LUMO) وتوزيعها، بالإضافة إلى المدارات الطبيعية للرابطة (NBO) يبين أن هناك انتقال للشحن في الجزيء، وقد تم أيضا حساب الشحن الطرية لميليكان والكمون الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP) من أجل معرفة المواقع النيكلوفيلية والإلكتروفيلية الفعالة.

أجريت الحسابات النظرية من أجل إظهار أن هذا النوع من الجزيء له خاصية البصرية اللاخطية ($\beta \neq 0$)

الكلمات المفتاحية: حيود الأشعة السينية، الكمون الكهروستاتيكي الجزيئي، البصرية اللاخطية.