



وزارة البحث العلمي والتكنولوجيا
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مسغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2/GPM/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

**Etude structurale par diffraction X et modélisation moléculaire
et détermination des propriétés électrostatiques
du composé organométallique $C_{10}H_{18}I_2CdN_2O_4$**

Présenté par

MESSAADI Hasnia

OUGHARI Khadidja

Soutenu le 10/09/2022 devant le jury composé de :

Président : TERMOUL Mourad

MCA

Université de Mostaganem

Examineur : SAIDJ Merzouk

MCA

Université de Mostaganem

Encadrant : CHOUAIIH Abdelkader Professeur Université de Mostaganem
Co-encadrant : BOUDJENANE Fatima Zohra Doctorante Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés du solide (LTPS) de l'université de Mostaganem. Nous tenons à remercier le directeur du LTPS, Professeur **CHOUAÏH Abdelkader**, de nous avoir accueillies dans son laboratoire.*

*Nous tenons à exprimer tout particulièrement notre gratitude à Monsieur le Professeur **Chouaïh Abdelkader** pour nous avoir donné l'opportunité d'effectuer ce travail sous sa direction et aussi pour sa grande disponibilité et ces précieux conseils durant cette période d'initiation à la recherche.*

*Nous tenons à remercier également Monsieur **Termoul Mourad**, maître de conférences « A » à l'Université de Mostaganem, qui nous a honoré en acceptant de présider le jury de ce mémoire de master.*

*Nous adressons nos remerciements et notre reconnaissance à Monsieur **Saidj Merzouk**, maître de conférences « A » à l'Université de Mostaganem, pour avoir accepté de participer au jury de ce travail comme examinateur.*

*Nous exprimons tout particulièrement notre gratitude à Mademoiselle **Boudjenane Fatima Zohra**, doctorante au laboratoire LTPS de l'université de Mostaganem, pour avoir codirigé ce travail et pour ces précieux conseils et encouragements.*

Nous remercions nos familles pour leur aide et leur soutien moral durant toutes ces années d'études.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidées, de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je me donne à fond dans ce mémoire.

Dédié à ma mère, qui m'a aidé et inspiré tout au long de ces années d'études.

J'espère qu'elle considère ce mémoire comme le témoignage de mes sincères remerciements.

A mes frères et tous ceux qui m'ont aidé à traverser les moments les plus difficiles lors de la création de ce mémoire. Tout au long de mon voyage, ils m'ont gentiment encouragé et soutenu.

À mes proches, y compris ma famille, mes parents, mes amis et à Boudjenane Fatima Zohra.

Je souhaite plus de succès à tous mes amis qui m'ont toujours soutenu.

À tous ceux que j'adore,

Résumé

Le travail effectué dans la présente étude est consacré à la détermination structurale sur monocristal d'un composé organométallique à transfert de charges qui appartient à la famille des dérivés de la proline, le bis (L-proline) cadmium iodide (BLPC) de formule chimique $C_{10}H_{18}I_2CdN_2O_4$. Ce système présente une grande importance grâce à ces propriétés optiques non linéaires. Nous avons effectué une analyse structurale à partir des données de diffraction des rayons X afin d'établir la géométrie expérimentale absolue de la molécule. Le composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec les paramètres de la maille: $a=6.7903(3)$ Å, $b = 14.9522(6)$ Å, $c = 16.4644(6)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90,00^\circ$, $V = 1671.63(12)$ Å³ et $Z = 4$. En outre, la structure a été affinée à une valeur de R final de 2% avec 3789 réflexions observées. Les valeurs calculées des angles de torsion de la structure affinée montrent que la structure obtenue est dans sa totalité non planaire. Les résultats obtenus montrent que l'empilement au sein de la maille élémentaire est assuré par des liaisons H de type C–H...O et C–H...I.

L'optimisation géométrique a été réalisée par la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » en utilisant les bases de calcul Lanl2dz et 6-31G(d,p). Nous avons fait une étude comparative entre les résultats déterminés par diffraction des rayons X et ceux obtenus en utilisant les calculs ab initio par la méthode DFT où les résultats obtenus expérimentalement sont en bon accord avec ceux du calcul théorique.

Enfin, en utilisant la géométrie la plus stable du composé, nous avons pu calculer les différentes propriétés optiques non linéaires. Les résultats montrent que le composé BLPC est un très bon candidat pour des applications en optique non linéaire.

Mots-clés : Structure, diffraction des rayons X, modélisation moléculaire, composés organométalliques, proline, optique non linéaire.

Abstract

The work carried out in the present study is devoted to the structural determination on single crystal of an organometallic charge transfer compound that belongs to the family of proline derivatives, the bis (L-proline) cadmium iodide (BLPC) with the chemical formula $C_{10}H_{18}I_2CdN_2O_4$. This system is of great importance due to its nonlinear optical properties. We performed structural analysis from X-ray diffraction data to establish the absolute experimental geometry of the molecule. The compound crystallizes in space group P212121 with lattice parameters: $a=6.7903(3)$ Å, $b = 14.9522(6)$ Å, $c = 16.4644(6)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma= 90.00^\circ$, $V = 1671.63(12)$ Å³ and $Z = 4$. Furthermore, the structure was refined to a final R value of 2% with 3789 observed reflections. The calculated values of the torsion angles of the refined structure show that the obtained structure is entirely non-planar. The results obtained show that the stacking within the unit cell is established by C–H...O and C–H...I hydrogen bonds.

The geometric optimization was carried out by the density functional theory "DFT" using the Land2dz and 6-31G(d,p) calculation bases. We have made a comparative study between the results determined by X-ray diffraction and those obtained using ab initio calculations using the DFT method where the results obtained experimentally are in good agreement with those of the theoretical calculation.

Finally, using the most stable geometry of the compound, we were able to calculate the various nonlinear optical properties. The results show that the BLPC compound is a very good candidate for applications in nonlinear optics.

Keywords: Structure, X-ray diffraction, molecular modeling, organometallic compounds, proline, nonlinear optics.

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Données cristallographiques du composé BLPC et conditions expérimentales.

Tableau III.2 : Positions équivalentes des atomes non hydrogène

Tableau III.3 : Résultats d'affinement de structure

Tableau III.4 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope des différents atomes de la molécule étudiée.

Tableau III.5 : Les positions des atomes hydrogène avec leur facteur de température isotrope

Tableau III.6 : Longueur de liaisons (Å) obtenues par DRX et par DFT

Tableau III.7 : Angles de valence (°) obtenus par DRX et par DFT

Tableau III.8 : Valeurs des angles de torsion (°) obtenues par DRX et par DFT

Tableau III.9 : les Liaisons d'hydrogène obtenues par DRX.

Tableau IV.1 : Valeurs des énergies HOMO et LUMO de la molécule BLPC obtenues par la méthode DFT.

Tableau IV.2 : Indices globaux de réactivité de la molécule.

Tableau IV.3 : Composantes du moment dipolaire (en Debye) de la molécule BLPC

Tableau IV.4 : Composantes des tenseurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité de la molécule BLPC.

Liste des figures

Figure I.1. Isomérisation cis/trans de la proline

Figure I.2. Structure de la proline

Figure I.3. Polarisation induite microscopique, A étant le barycentre du nuage électronique, B celui de la charge positive et la distance r entre A et B

Figure I.4. Forme d'une molécule de type « *Push – Pull* »

Figure II.1 : Loi de Bragg

Figure II.2 : Interférence entre deux ondes diffusées en O et en O'

Figure III.1. Schéma de réaction donnant le BLPC

Figure III.2. Monocristal de BLPC

Figure III.3. Schéma d'exécution du programme SHELXS

Figure III.4. Structure tridimensionnelle du composé BLPC après résolution

Figure III.5. Schéma d'exécution du programme SHELXL

Figure III.6. Structure expérimentale du composé BLPC avec la numérotation des atomes obtenue après l'affinement.

Figure III.7. Structure 3D optimisée de la molécule de BLPC

Figure III.8. Empilement moléculaire

Figure III.9. Surface d'Hirshfeld du composé BLPC

Figure III.10. Contributions des interactions intermoléculaires.

Figure IV.1. Représentation des orbitales HOMO - LUMO de la molécule de BLPC

Figure IV.2. MEP du composé BLPC.

S O M M A I R E

Introduction générale	2
<i>Références bibliographiques</i>	4
Chapitre I : Généralités sur les composés organométalliques et optique non linéaire	5
I.1. Introduction	6
I.2. Composés organométalliques	6
I.3. Classification des composés organométalliques	7
I.4. La proline	7
I.5. Les métaux de transition	8
I.6. Optique non linéaire	8
I.7. Mécanisme de polarisation	10
I.8. Propriétés optiques non-linéaires	11
<i>Références bibliographiques</i>	13
Chapitre II : Méthodes de détermination de la structure des matériaux	14
II.1. Introduction	15
II.2. Diffraction des rayons X	15
II.2.1. Interaction des rayons X avec la matière	15
II.2.2. Loi de Bragg	16
II.2.3. Facteur de structure	16
II.2.4. Facteur de diffusion atomique	17
II.2.5. Résolution de la structure	19
II.2.6. Affinement de la structure	20
II.3. Méthodes de calcul théorique	23
II.3.1. Théorie de la fonctionnelle densité (DFT)	23
II.3.2. Densité électronique	23
II.3.3. Premier théorème de Hohenberg-Kohn	24
II.3.4. Second théorème de Hohenberg-Kohn	24
II.3.5. Théorème de Kohn-Sham	25
II.3.6. Approximation en DFT	25
<i>Références bibliographiques</i>	27
Chapitre III : Détermination de la structure du composé bis (L-proline) cadmium iodide	28
III.1. Introduction	29
III.2. Détermination de la structure par diffraction des rayons X	29
III.2.1. Présentation de la molécule	29
III.2.2. Enregistrement des données	30
III.2.3. Calcul du nombre de molécules par maille	30
III.2.4. Détermination du groupe d'espace	31
III.2.5. Stratégie de la résolution structurale	32
III.2.6. Stratégie de l'affinement structural	35
III.3. Détermination de la structure par modélisation moléculaire	39
III.3.1. Détails de calcul	39
III.4. Analyse structurale	40

III.4.1. Liaison hydrogène	43
III.4.2. Analyse de la surface d'Hirshfeld	45
<i>Références bibliographiques</i>	47
Chapitre IV : Propriétés électroniques et optiques-non-linéaires	48
IV.1. Introduction	49
IV.2. Propriétés électroniques	49
IV.2.1. Energies des orbitales HOMO-LUMO et bande interdite	49
IV.2.2. Indices de réactivité	50
IV.2.3. Potentiel électrostatique moléculaire	52
IV.3. Propriétés optiques non linéaires	53
IV.3.1. Moment dipolaire moléculaire	53
IV.3.2. Polarisabilité et hyperpolarisabilité	54
<i>Références bibliographiques</i>	56
Conclusion générale	58

Introduction
générale

Introduction générale :

Les matériaux à propriétés optiques non linéaires (ONL) sont des matériaux indispensables dans la technologie optoélectronique en raison de leurs applications dans les technologies photoniques. Ces matériaux présentent toujours de bonnes propriétés complètes [1]. La tendance récente se concentre sur l'utilisation de matériaux semi-organiques pour des applications en optique non linéaire car ils acquièrent en même temps les propriétés des matériaux organiques et inorganiques.

Les cristaux de matériau semi-organique possèdent une grande réponse optique non linéaire, une résistance élevée aux dommages, une faible sensibilité angulaire, une bonne stabilité mécanique et thermique. La nature non centrosymétrique du cristal favorise la génération de deuxième harmonique qui est une exigence primordiale pour la plupart des dispositifs électro-optiques modernes [2].

Au cours des dernières décennies, la recherche de nouveaux matériaux de classe organique, inorganique et semi-organique et leur croissance cristalline avec des propriétés optiques uniques est en développement. Actuellement, l'utilisation de monocristaux optiques a augmenté en raison de leur large application dans le domaine de la photonique comme le traitement de l'information à grande vitesse, la conversion de fréquence, la communication optique, le stockage important de données sur disque optique [3, 4].

Généralement, par rapport aux matériaux inorganiques, les matériaux organiques possèdent un seuil de dommage laser élevé, une grande hyperpolarisabilité et une réponse rapide aux dispositifs électro-optiques. Cependant, les cristaux organiques ont certaines limitations inhérentes telles que la difficulté d'une croissance importante, une fenêtre de transparence étroite et de mauvaises propriétés thermiques et mécaniques.

Pour surmonter ces problèmes, il faut évidemment développer des matériaux hybrides organiques-inorganiques pour échanger leurs propres avantages. La synthèse de composés hybrides organiques-inorganiques a été proposée conduisant à la découverte d'une nouvelle classe, à savoir les semi-organiques [5]. Cette classe de matériaux combine les avantages des matériaux organiques (bonne non linéarité, facilité de synthèse et possibilité d'ingénierie pour des structures optimisées) et inorganiques (bonne résistance mécanique, caractéristiques de croissance cristalline adaptables et haut degré d'inertie chimique).

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'analyse structurale et l'évaluation des propriétés optiques non linéaires du composé organométallique bis (L-proline) cadmium iodide (BLPC) en utilisant les données de diffraction des rayons X sur monocristal et le calcul de chimie quantique. Le BLPC de formule chimique $C_{10}H_{18}I_2CdN_2O$ est un nouveau composé organométallique à propriétés optiques non linéaires. Dans ce contexte, la géométrie de la molécule BLPC est décrite par les longueurs de liaisons, les angles de valence et les angles de torsion. Ensuite, la structure finale obtenue sera utilisée pour la détermination des propriétés optiques non linéaires de la molécule BLPC par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour décrire le phénomène de transfert de charge au sein de la molécule, les niveaux d'énergie HOMO et LUMO et la bande interdite (gap) seront évalués.

Le travail que nous présentons dans le cadre de ce mémoire de master comprend quatre chapitres :

Dans le chapitre I, nous allons parler des composés organométalliques, l'optique non linéaire, la polarisation de la matière et les dipôles électriques.

Le chapitre II est consacré aux Méthodes de détermination de la structure des matériaux. Dans ce travail deux méthodes seront utilisées à savoir à la diffraction des rayons X et la modélisation moléculaire.

Le chapitre III est réservé aux résultats de l'analyse structurale. La structure du composé étudié sera décrite par les longueurs de liaisons, les angles de valence et les angles de torsion. D'autre part, les différentes interactions intermoléculaires et leurs contributions seront déterminées à l'aide de l'analyse de la surface d'Hirshfield.

Dans le chapitre IV, nous allons présenter les différents résultats expérimentaux et théoriques et leurs interprétations. Ces résultats sont essentiellement les propriétés électroniques (niveaux d'énergie HOMO et LUMO, le gap, groupements donneurs et accepteurs d'électrons, ...) et les propriétés optiques non linéaires.

A la fin de ce manuscrit, une conclusion générale regroupant tous les résultats obtenus a été dressée.

Références bibliographiques

[1] Hamzaoui, F. Etude par diffraction des rayons-X et calcul semi-empirique des grandeurs électrostatiques moléculaires du composé 3-Methyl-4-Nitropyridine N-Oxide (POM), Thèse de doctorat , Université des Sciences et Technologie de Lille, **1995**.

[2] Khireddine, A. Étude théorique des propriétés structurales et optiques des composés organométalliques, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbes de Sétif, **2022**.

[3] Smokal V, Derkowska B, Czaplicki R, Krupka O, Kolendo A, Sahraoui B. Nonlinear optical properties of thiazolidinone derivatives, Opt Mater 31, 554, **2009**.

[4] Smokal, V., Kolendo, A., Krupka, O. Molecular Crystals and Liquid Crystals New Methacrylic Oxazolone and Thiazolidinone Containing Polymers for Nonlinear Optical Applications, Mol. Cryst. Liq. Cryst, 485, 263-270, **2012**.

[5] Avcı, D., Altürk, S., Sönmez, F., Tamer, Ö., Başoğlu, A., Atalay, Y., Zengin Kurt, B., Dege N. A novel series of M(II) complexes of 6-methylpyridine-2-carboxylic acid with 4(5)methylimidazole: Synthesis, crystal structures, α -glucosidase activity, density functional theory calculations and molecular docking, Applied Organometallic Chemistry, 33(7), e4935, **2019**.

Chapitre I

*Généralités sur les composés
organométalliques
et optique non linéaire*

I.1. Introduction

La recherche de nouveaux matériaux possédant des propriétés optiques non linéaires élevées a suscité l'intérêt de la société d'optique non linéaire au cours des trois dernières décennies, car ces matériaux ont des applications photoniques possibles, tel que la commutation optique, la conjugaison de phase optique, le stockage de données optiques, limitation optique, traitement du signal optique, bis-stabilité optique, etc [1-5]. Ainsi, trouver de tels matériaux avec ces caractéristiques est devenu un objectif que les chercheurs cherchent à atteindre pour des applications photoniques appropriées pour ces matériaux.

Les complexes des métaux de transition ont été largement étudiés pour la recherche fondamentale et appliqués pour de nombreuses applications, en particulier pour applications énergétiques, par exemple le photovoltaïque, les batteries, les supercondensateurs et les piles à combustible [6].

Ce chapitre a pour but de donner des notions sur les composés organométalliques et l'optique non linéaire (ONL). Premièrement, les composés organométalliques seront détaillés, deuxièmement, l'ONL et ses applications seront décrit, ensuite, la proline et ses utilisations fonctionnelles seront donnés.

I.2. Composés organométalliques

Le développement de la chimie organométallique des éléments de transition est beaucoup plus récent, bien que quelques composés organométalliques soient connus depuis plus d'un siècle.

L'étude des composés organométalliques a souvent contribué d'une façon notable au développement à la fois pratique et théorique de la chimie.

Les composés organométalliques sont des composés dans lesquels les atomes métalliques centraux sont directement liés aux atomes de carbone du radical ou de la molécule d'hydrocarbure. Un composé organométallique est défini comme un composé qui possède une liaison métal-carbone. Le terme « organométallique » désigne généralement un composé dans lequel des groupements organiques sont directement liés au métal par au moins un atome de carbone. La liaison est ionique ou covalente ou délocalisée entre des groupes organiques et un atome métallique.

Les composés organométalliques mixtes sont ceux dans lesquels un atome de métal est lié à plus d'une entité de constituant organique ou inorganique.

I.3. Classification des composés organométalliques

En se basant sur la nature de la liaison métallique, les composés organométalliques peuvent être classés en plusieurs catégories :

1. Composés organométalliques à liaison ionique
2. Composés organométalliques à liaison covalente
 - Composés organométalliques à liaison σ
 - Composés organométalliques à liaison π
 - Composés organométalliques multicentriques liés

I.4. La proline

La proline est un acide aminé un peu particulier : son atome d'azote impliqué dans un cycle engendre des répercussions sur la structure du peptide qui l'héberge. En effet, dans les peptides naturels la liaison peptidique est d'ordinaire plane, de part son caractère partiel de double liaison. Celle-ci peut alors adopter une conformation cis ou une conformation trans, la position des deux carbones α , par rapport au lien amide unissant les deux aminoacides, détermine la nature cis ou Trans de la liaison. La conformation Trans est toutefois majoritaire, pour tous les acides aminés naturels, par rapport à la conformation cis, dans laquelle une gêne stérique entre les chaînes latérales des deux aminoacides est observée (Figure I.1). La structure finale de la proline est représentée sur la figure I.2.

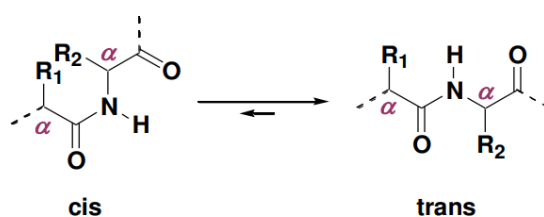


Figure I.1. Isomérisation cis/trans de la proline.



Figure I.2. Structure de la proline.

I.5. Les métaux de transition

Les métaux lourds sont définis comme étant les éléments métalliques ayant une densité supérieure à 5 g/cm^3 . Les métaux lourds que l'on retrouve le plus souvent dans le sol sont : le cadmium, le manganèse, le cobalt, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc. Dans ce travail, on s'intéresse beaucoup plus au cadmium pour la complexation de la proline.

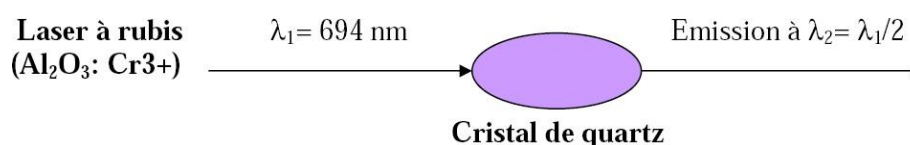
I.5.1. Le cadmium

Le cadmium est un métal blanc argenté appartenant à la famille des métaux de transition, avec un numéro atomique de 48 et une masse atomique de $112,4 \text{ g/mol}$. Il n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du zinc et du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus [7].

I.6. Optique non linéaire

Le domaine de l'optique consiste au traitement de l'interaction de la lumière avec la matière. En général, lorsque l'intensité de la lumière est faible on observe une réponse linéaire. Mais lorsque la lumière devient de plus en plus intense, on constate d'autres types de réponse. Les propriétés optiques du matériau commencent à dépendre de l'intensité de la lumière incidente et on observe de nouvelles propriétés. On entre dans le domaine d'optique non linéaire (ONL). L'origine physique de cette propriété dépend principalement des caractéristiques microscopiques du matériau qui est en interaction avec la lumière, comme la nature des atomes qui forment la molécule et la structure cristalline. On peut observer un très grand nombre de réponses et des processus ONL différents vu la diversité des propriétés microscopiques des matériaux.

L'optique non linéaire étudie la réponse non linéaire de certains milieux à des champs électriques ou magnétiques dont l'un au moins est situé dans le domaine des fréquences optiques. Ce phénomène découvert par Franken et coll en 1961 après la découverte du laser à rubis:



Le champ magnétique lumineux est très faible sa contribution est généralement négligeable. Par contre le champ électrique peut être très important avec les sources lasers actuelles.

Sous l'effet de tel champ, les électrons d'un atome effectuent un mouvement de vibration non plus sinusoïdal, mais distordu. Les distorsions engendrent des harmoniques et des battements. Ainsi une onde intense peut augmenter l'indice du milieu qu'elle traverse et par conséquent modifier sa fréquence.

Avant de plonger dans les détails de la non-linéarité, on parle d'abord des notions de dipôle et polarisation.

L'interaction d'un champ électrique externe avec un matériau se traduit par une polarisation induite qui peut se résumer avec l'expression :

$$P = P_0 + \chi_1 E$$

E = Champ électrique appliqué

P_0 = polarisation statique éventuelle en l'absence de champ électrique incident.

χ_1 = Susceptibilité linéaire.

Si le champ incident est fort, les dipôles ne croissent plus linéairement avec le champ appliqué. La polarisation P du milieu est alors:

$$P = P_0 + \chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots$$

Au niveau moléculaire l'équation précédente est écrite comme suit :

$$P = \sum \alpha_{ij} E^\omega + \sum \beta_{ijk} E^{\omega^2} + \sum \gamma_{ijkl} E^{\omega^3} + \dots$$

Où,

α_{ij} = polarisabilités linéaires

β_{ijk} = Première hyperpolarisabilité (effets de second ordre)

γ_{ijkl} = Deuxième hyperpolarisabilité (effets de troisième ordre)

i, j, k, l correspondent aux coordonnées moléculaires.

Les non-linéarités des molécules et des matériaux dépendent de leur symétrie. Si les molécules ou les matériaux sont centrosymétriques, alors leur réponse ONL quadratique s'annule comme c'est le cas pour toute propriété physique quadratique.

I.7. 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 [8].

Dans le cas d'un champ électrique de forte intensité généré par un Laser. Le mécanisme conduisant à la polarisation du milieu est le suivant : Le rayonnement électromagnétique incident induit dans le milieu, un dipôle électrique oscillant qui conduit à l'émission d'un rayonnement électromagnétique secondaire (négligeable en champ faible). Il se combine avec l'onde incidente pour donner naissance à des nouveaux champs modifiés en fréquence, ces champs contribuent également à la polarisation de la matière. Ce nouveau champ de polarisation \vec{P} est localisé dans le milieu diélectrique et peut avoir plusieurs origines, dont les principales sont citées ci-dessous [9].

Il existe trois mécanismes de polarisation :

- Polarisation électronique : ce type de polarisation concerne la distribution des charges internes sur chaque atome ou ion.
- Polarisation atomique : celle-ci concerne les déplacements des atomes ou des ions dans leurs matrices ou molécules par rapport à leurs positions initiales.
- Polarisation d'orientation : apparaît lorsque le matériau comporte des entités polaires, dont le moment dipolaire est susceptible d'être réorienté sous l'action du champ électrique [10].

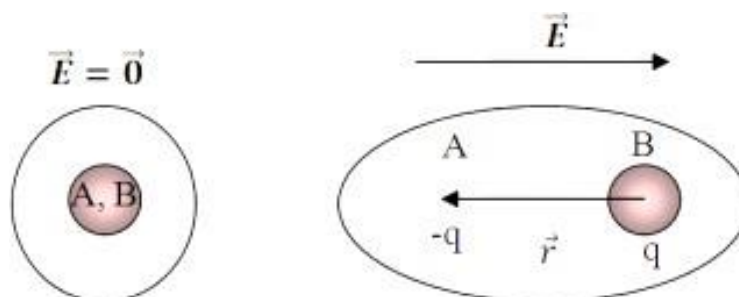


Figure I.3. Polarisation induite microscopique, A étant le barycentre du nuage électronique, B celui de la charge positive et la distance r entre A et B.

Le moment et la polarisabilité sont des grandeurs microscopiques. Mais on peut les appliquer à l'échelle macroscopique. Pour une quantité de matière constituée de N atomes ou molécules par unité de volume, le moment dipolaire macroscopique est nommé polarisation et est défini par :

$$Np = \chi_e \epsilon_0 E$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide.

I.8. Propriétés optiques non-linéaires

Les propriétés non-linéaires trouvent leur origine dans la délocalisation du système d'électrons π , qui permet au composé d'accommoder toute perturbation de ce système (déplacement de charge sous l'effet d'un champ électrique) par une modification de la géométrie. C'est ce couplage structure électronique-géométrie qui est à la base de phénomène observé [11]. Les molécules efficaces en optique non linéaire doivent avoir une structure non-centrosymétrique pour posséder une hyperpolarisabilité β non nulle. Un type de composés correspondant à cette définition sont les molécules à transfert de charge intramoléculaire, dénommées « push-pull », figure I.4, car constituées d'un groupement donneur (D) et d'un groupement accepteur d'électron (A) placés en positions conjuguées aux extrémités d'un système transmetteur (T).

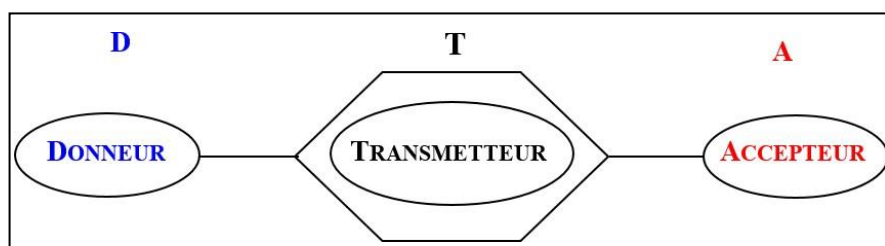


Figure I.4. Forme d'une molécule de type « Push - Pull »

L'approximation linéaire n'est plus valable lorsque le champ électromagnétique devient élevé au point de modifier la force de rappel exercée par l'électron sur le noyau. Ceci explique pourquoi la notion de non-linéarité en optique ne soit apparue qu'après la mise au point des premiers lasers. On montre que la polarisation induite P dans un milieu en présence d'un champ électrique F s'écrit sous forme d'un développement en puissance du champ considéré :

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

P_0 : polarisation intrinsèque

$\chi^{(1)}$: susceptibilité linéaire

$\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$: susceptibilités non linéaires d'ordre deux et trois respectivement.

Les considérations ci-dessus, valables pour les systèmes macroscopiques, s'appliquent également aux entités microscopiques : liaisons, molécules ..., et en utilisant l'expression relative au moment dipolaire induit, on écrit pour le cas de la molécule :

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2!} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{3!} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots$$

Dans cette équation, on retrouve le moment dipolaire permanent μ_i^0 , les éléments des tenseurs de polarisabilité linéaire α_{ij} , et ceux des tenseurs d'hyperpolarisabilité d'ordre 1 et d'ordre 2, β_{ijk} et γ_{ijkl} respectivement. En tenant compte des symétries de la molécule et du fait que dans la zone de transparence les indices $ijkl$ sont permutable, le nombre d'éléments des tenseurs α , β et γ est fortement réduit. En particulier le tenseur α comportera 6 composantes et le tenseur β 10 composantes, au lieu de 9 et 27 respectivement.

L'énergie de la molécule est donnée par une expression analogue à celle du moment dipolaire, soit :

$$E(F) = E(0) - \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l$$

$E(0)$ étant l'énergie de la molécule en absence du champ électrique F dont les composantes sont notées F_i .

Références bibliographiques

- [1] Al-Mudhaffer, M. F., Al-ahmad, A. Y., Ali Hassan, Q. M. and Emshary, C. A. *Optik (Stuttg)*, 127, 1160–1166, **2016**.
- [2] Badran, H. A., Abul-Hail, R. C., Shaker, H. S., Musa, A. I. and Hassan, Q. M. A. *Appl. Phys. B*, 123, 31, **2017**.
- [3] Al-nasir, E., Al-ahmad, A. Y., Hussein, A., Ali, Q. M. and Sultan, A. **3**, 18–26, **2013**.
- [4] Hassan, Q. M. A. *Opt. Laser Technol.*, 106, 366–371, **2018**.
- [5] Chen, H. L., Gao, D. L. and Gao, L. *Opt. Express*, 24, 5334, **2016**.
- [6] Khalid, S., Malik, M.A., Ahmed, E., Khan, Y., and Ahmed, W. in *Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy*, Elsevier, **2021**.
- [7] Zorrig, W. Recherche et caractérisation de déterminants contrôlant l'accumulation de cadmium chez la laitue "Lactuca sativa". Thèse de doctorat. Université Montpellier II /SupAgro (France) et Université Tunis El Manar (Tunisie), **2010**.
- [8] Boulanger, B., Zyss, J. Chapter 1.7: Nonlinear optical properties, in *International table for crystallography*, **2003**.
- [9] Benhalima, N. Modélisation de la structure cristalline d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem, **2013**.
- [10] Chniti, M. Propriétés optiques non linéaires des composés porphyriniques à base de cobalt et de zinc de type push-pull. Milieux fluides et réactifs. Université d'Angers, France, **2016**.
- [11] Chouaih, A. Etude par diffraction des rayons X des propriétés structurales de molécules d'intérêt industriel, thèse de doctorant, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, **2006**

Chapitre II

*Méthodes de détermination
de la structure des matériaux*

II.1. Introduction

Les méthodes de détermination des structures des matériaux cristallins sont de deux catégories, expérimentales et théoriques. Les méthodes expérimentales sont basées principalement sur la diffraction des rayons X qui reste une technique très efficace vu le développement de l'outil informatique. En plus, elle est la seule technique qui peut produire l'arrangement des atomes tridimensionnelle d'un cristal. Pour les méthodes de modélisation moléculaire, la méthode la plus utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans ce chapitre, nous allons présenter les deux méthodes (expérimentale et théorique) utilisées pour la réalisation de ce travail.

II.2. Diffraction des rayons X

II.2.1. Interaction des rayons X avec la matière

L'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes. Cette vibration, qui due au champ électrique associé au faisceau incident, elle est caractérisée par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde. Les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions spécifiques.

L'intensité diffractée (I) par un cristal dans une direction \vec{k} s'écrit sous la forme :

$$I(\vec{x}) = I_0 \cdot q^2 \cdot LP \cdot |F(\vec{x})|^2 \cdot |G(\vec{x})|^2$$

Où \vec{x} est le vecteur de diffusion :

$$\vec{x} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda}, \quad |\vec{x}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

\vec{k}_0 est le vecteur unitaire du faisceau incident.

\vec{k} est le vecteur unitaire du faisceau diffusé.

I_0 l'intensité de l'onde incidente.

L est la longueur de diffusion.

P est le facteur de Lorentz.

$F(\vec{x})$ est le facteur de structure.

$G(\vec{x})$ est la fonction d'interférence, généralement, elle prend une valeur égale à N (N étant le nombre de maille dans le cristal).

II.2.2. Loi de Bragg

Le faisceau des rayons X est diffracté par une famille de plans réticulaires (h,k,l) . Cette réflexion de lumière se fait sous un angle θ appelé « angle de Bragg ». Supposant deux plans réticulaires P_1 et P_2 parallèles (Figure II.1), d est la distance minimale entre eux, θ est l'angle d'incidence, la différence de marche entre les deux ondes réfléchies est égale à $2AC$ et donc la différence de marche est égale à un entier de longueur d'onde λ .

Soit :

$$2AC = n\lambda \quad \text{et} \quad \frac{AC}{d} = \sin \theta$$

Où :

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Cette expression la loi de Bragg disant qu'un faisceau diffracté fait un angle 2θ par rapport au faisceau incident et le plan en position de réflexion est bissecteur de l'angle entre le faisceau incident et celui diffracté.

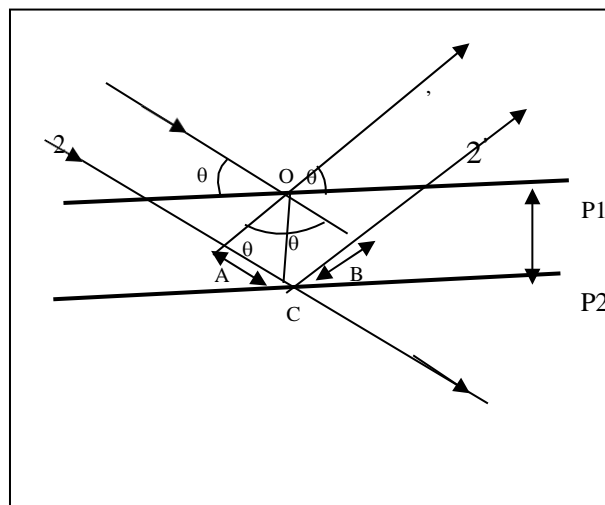


Figure II.1 : Loi de Bragg

II.2.3. Facteur de structure

Le facteur de structure constitue le concept fondamental des théories de diffraction. Il est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage ϕ_j dépendant directement de la position de l'atome j dans la maille.

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\varphi_j)$$

N est Le nombre d'atome par maille.

f_j est Le facteur de diffusion de l'atome j .

φ_j est Le déphasage entre les différents atomes de la maille formulé par :

$$\varphi_j = 2(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)$$

Cette somme des contributions de chaque atome peut se représenter dans le plan complexe par des vecteurs.

Le facteur de structure s'écrit :

$$(hkl) = \sum_j f_j \exp i2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)$$

Ou encore :

$$(hkl) = \sum_j f_j [\cos 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) + i \sin 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)]$$

$$(hkl) = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

On a alors :

$$\tan \varphi_j = \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \quad \text{et} \quad |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$$

On peut également écrire le facteur de structure sous la forme exponentielle, soit :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\varphi_{hkl}}$$

II.2.4. Facteur de diffusion atomique

L'interaction des photons avec la matière se fait essentiellement avec les électrons ; ainsi, pour une intensité incidente I_i , l'intensité diffusée I_{diff} par un électron par unité d'angle solide peut s'écrire :

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P$$

Où $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2}$ est le rayon classique de l'électron, m et e étant la masse et charge de l'électron, respectivement, et c la vitesse de la lumière ;

P est un facteur de polarisation dépendant de la polarisation de l'onde incidente et de la direction de diffusion, relativement à la polarisation.

Pour calculer la diffusion en provenance d'un atome, il faut tenir compte des interférences entre les ondes diffusées par tous les électrons. Lorsque deux diffuseurs interfèrent (figure II.2), la différence de phase entre les deux intensités diffusées s'écrit :

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}$$

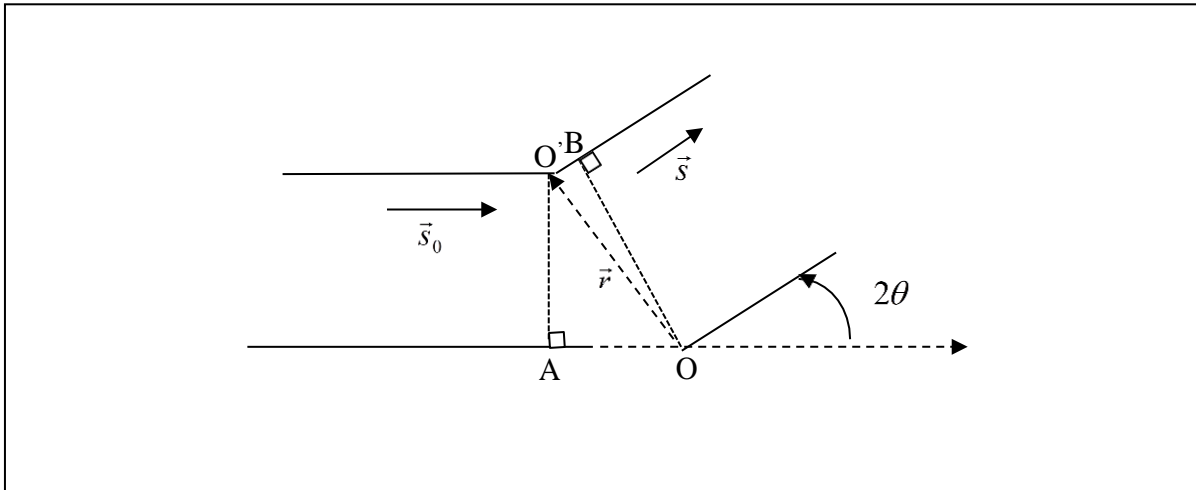


Figure II.2 : Interférence entre deux ondes diffusées en O et en O'.

Les \mathbf{s} et \mathbf{s}_0 sont respectivement les vecteurs unitaires définissant les ondes incidentes et diffusées et $\mathbf{r} = x_j \mathbf{a}^* + y_j \mathbf{b}^* + z_j \mathbf{c}^*$ est un vecteur de position de O'.

Le vecteur de diffusion, qui indique dans l'espace réciproque la direction de diffusion, est alors défini par $\mathbf{S} = \frac{1}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$ et nous pouvons donc écrire :

$$\phi = 2\pi \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}$$

L'intensité totale diffusée dans la direction \mathbf{S} peut donc s'écrire sous la forme d'une intégrale sur l'ensemble des électrons par exemple sur la densité électronique.

$$I_{diff} = I_i r^2 P \int_0 (\mathbf{r}) e^{i\phi} d\mathbf{r} = I_i r^2 P \int_0 \rho(\mathbf{r}) e^{2i\pi \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Cette expression montre que l'intensité diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique, en fonction du vecteur \mathbf{S} de l'espace réciproque considérée. Dans le cas d'un atome, une première approximation peut s'établir pour la densité électronique grâce à sa symétrie et l'intensité diffusée par un atome est appelée facteur de diffusion atomique f . Ce dernier ne dépend que de $\frac{\sin}{\lambda}$.

II.2.5. Résolution de la structure

La détermination de la structure d'un cristal est la recherche de la densité électronique en tout point de la maille. Or la densité électronique en tout point de coordonnées (x, y, z) peut se calculer à partir de synthèses de Fourier. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier et les coefficients du développement sont les facteurs de structure [1] :

$$\rho(hkl) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)]$$

$$\rho(hkl) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \exp[\varphi(hkl) - i2\pi(hx + ky + lz)]$$

On sait que le facteur de structure d'un plan (hkl) est une grandeur complexe :

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

$$F_{hkl} = \sum_k f_k \exp(i2\pi(hx_k + ky_k + lz_k))$$

$$A_{hkl} = \sum_k f_k \cos 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)$$

$$B_{hkl} = \sum_k f_k \sin 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)$$

Le nombre complexe F peut aussi se mettre sous la forme :

$$F = |F| \cdot \exp i\varphi$$

$$A = |F| \cdot \cos\varphi$$

$$B = |F| \cdot \sin\varphi$$

$$\Rightarrow |F|^2 = A^2 + B^2$$

$$\text{et } \operatorname{tg}\varphi = \frac{B}{A}$$

L'angle φ est la phase du facteur de structure F.

Après réduction des données on dispose des intensités expérimentales I_{hkl} et des facteurs de structure observés $F_o(hkl)$. Cependant les informations sur les facteurs de structure ne sont que partielles. En effet, la mesure des intensités $I(hkl)$ ne peut fournir que la valeur absolue $|F|$ du facteur de structure $F = |F| \exp i\Phi$ car :

$$F \cdot F^* = |F| \cdot \exp i\Phi \cdot |F| \exp -i\Phi = |F|^2 \text{ quelque soit } \Phi.$$

Or la connaissance des phases est indispensable au calcul des synthèses de Fourier. Cette connaissance des phases est le problème crucial de la détermination des structures cristallines. Les méthodes de résolution des structures sont donc des méthodes de contournement du problème, qui ont pour but la détermination des phases puis la construction de la distribution électronique $\rho(x, y, z)$, les maxima de cette distribution correspondent bien évidemment aux positions des différents atomes dans la maille.

Le choix de la méthode dépend beaucoup plus de la nature des éléments qui constituent ces molécules. Les méthodes directes sont couramment utilisées aujourd'hui mais leur efficacité demeure limitée à la résolution de structures dans lesquelles les éléments présentent des facteurs de diffusion atomique "pas trop différents". Elles sont donc particulièrement bien adaptées à la résolution des structures organiques. L'alternative, pour les structures inorganiques contenant des éléments lourds est de faire appel aux méthodes basées sur les techniques de Patterson.

Pour tester la plausibilité de l'hypothèse de départ, vérifier s'il y a convergence et déterminer la limite de celle-ci, on utilise un coefficient qui mesure l'erreur relative moyenne sur l'ensemble des facteurs de structure appelé facteur de reliabilité :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \left| |F_{0i}| - k|F_{0i}| \right|}{\sum_{i=1}^N \omega_i |F_{0i}|}$$

Où ω_i est la pondération affectée à la réflexion i . En général cette pondération est inversement proportionnelle à l'erreur commise sur l'estimation de l'intensité de la réflexion i . Ce facteur exprime l'écart entre les facteurs de structure observés et calculés à partir des paramètres affinés.

II.2.6. Affinement de la structure

L'affinement de la structure se fait par la méthode des moindres carrés qui est utilisée pour ajuster un modèle sur un ensemble d'observations. Dans notre cas, nous faisons face à un système à p inconnues et n équations avec n supérieur à p . selon le principe de Legendre, la solution la plus adéquate est celle qui minimise la somme des carrés des erreurs à savoir :

$$s = \sum_i \omega_i \left[|F_{0i}| - k |F_{ci}| \right]^2$$

Où ω_i est le poids affecté à la réflexion i , F_{0i} et F_{ci} sont le facteur de structure observé et calculé respectivement. k étant le facteur permettant la mise des facteurs de structure observé et calculé à la même échelle.

Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structural de prendre comme pondération le rapport $\frac{1}{\sigma^2(F)}$.

Où $\sigma(F)$ est l'erreur commise sur la valeur $|F|$. On note alors que plus $\sigma(F)$ sera petite et plus le rapport $\frac{1}{\sigma^2(F)}$ sera grand, donc plus on donne d'importance dans l'affinement à la réflexion considérée.

En pratique, lorsqu'on a mesuré n facteurs de structure F_i qui sont en fonction des p paramètres (x_j, y_j, z_j, \dots) chaque mesure i ayant une erreur e_i alors le facteur de structure s'écrit comme une combinaison linéaire des p paramètres. On forme le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} F_1 + e_1 &= a_1 \cdot x + b_1 \cdot y + c_1 \cdot z + \dots \\ &\vdots \\ F_i + e_i &= a_i \cdot x + b_i \cdot y + c_i \cdot z + \dots \\ &\vdots \\ F_n + e_n &= a_n \cdot x + b_n \cdot y + c_n \cdot z + \dots \end{aligned}$$

D'après le principe des moindres carrés, les meilleures valeurs du x, y, z, \dots Sont celles qui minimisent la somme des carrés des erreurs :

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i x + b_i y + c_i z + \dots - F_i)^2$$

Cette dernière somme doit avoir une valeur minimum, ce qui revient à annuler la dérivée de cette expression, soit :

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial x} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial y} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial z} = \dots = 0$$

Développons $\sum_1^N e_i^2$:

$$\sum_1^N e_i^2 = \sum_1^N \left(a_i^2 x^2 + 2a_i b_i xy + 2a_i c_i xz + \dots - 2a_i F_i x + \dots \right)$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial x} &= \sum_1^N \left(2a_i^2 x^2 + 2a_i b_i y + 2a_i c_i z + \dots - 2a_i F_i + \dots \right) = 0 \\ &= \left(\sum_1^N a_i^2 \right) x + \left(\sum_1^N a_i \cdot b_i \right) y + \left(\sum_1^N a_i \cdot c_i \right) z \\ &= \sum_1^N a_i \cdot F_i \end{aligned}$$

De la même façon pour y, z,

On obtient p équations linéaires à p inconnues dont la résolution conduit aux paramètres recherchés. Cette méthode ne peut pas être appliquée directement au facteur de structure puisque F_{hkl} n'est pas une fonction linéaire des coordonnées x_j, y_j, z_j des atomes. Par contre F_{hkl} peut être développé en série de Taylor.

Pour chacune des variables on obtient une relation linéaire entre F_{hkl} et les écarts $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, entre les positions calculées et les positions réelles [2].

II.3. Méthodes de calcul théorique

II.3.1. Théorie de la fonctionnelle densité (DFT)

Les premières bases de cette méthode de la chimie quantique ont été posées par Thomas et Fermi en 1927 qui ont calculé l'énergie d'un atome en exprimant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [3]. Cette théorie vient compléter les méthodes HF et Post HF et leur utilisation dans la chimie des matériaux présente plusieurs avantages qui la rendent un peu moins difficile que les méthodes précédentes. Parmi ses avantages :

- Elle inclut une grande partie de la corrélation dans son formalisme.
- Elle peut être appliquée aux systèmes différents que les matériaux covalents et ioniques.
- L'aspect mono-électronique permet de donner une interprétation chimique de la fonction d'onde.

Elle utilise aussi la fonctionnelle de la densité électronique ρ du système comme variable fondamentale définissant l'énergie. Cependant, dans le cas des méthodes HF, l'énergie du système est exprimée en fonction de fonction d'onde Ψ [4].

II.3.2. Densité électronique

Nous avons considéré précédemment les électrons comme étant des particules indissociables. Or, en tant que particule isolée, l'électron ne peut pas être localisé : nous devons parler plutôt de sa probabilité de présence dans un élément de volume, définissant ainsi la densité électronique. Les électrons sont considérés dans leur ensemble (nuage électronique) et la densité électronique localisera les régions de l'espace où les électrons sont les plus probables. Cette probabilité de présence sera définie comme étant l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde.

Il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales (x, y, z). Cette quantité s'annule à l'infini ; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons N : $(r \rightarrow \infty) = 0$ et $\int (r) = N$.

De plus, c'est une observable physique mesurable par diffraction des rayons X. L'énergie y apparaît maintenant comme une fonctionnelle (une fonction de fonction) de la densité électronique et s'écrit $[\rho]$.

Après la mise en place de ces bases en 1927 par Thomas et Fermi, la DFT s'est développée en deux fois : en 1964 et 1965 par les théorèmes de Hohenberg, Kohn et Sham. Ces théorèmes qui relient des systèmes à n électrons sans interaction dans un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ à la densité électronique du système réel. Ce système qui est caractérisé par l'Hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + V_{ext}(\vec{r})$$

II.3.3. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Ce théorème dit que si on connaît la densité électronique d'un système dans un potentiel externe V_{ext} également connu, alors nous arrivons à déterminer l'Hamiltonien de ce système et donc accéder à l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental. Autrement dit, l'énergie ainsi que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si on connaît la densité de l'état fondamental et donc l'énergie devient une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho(r)]$$

Hohenberg et Kohn décrivent cette fonctionnelle d'énergie totale par l'expression suivante :

$$E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

Où :

$F_H[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg indépendante du potentiel externe V_{ext} est définie comme ceci :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho]$$

$T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique.

$V_{e-e}[\rho]$ est la fonctionnelle de répulsion électron-électron.

II.3.4. Second théorème de Hohenberg-Kohn

Ce théorème dit que l'énergie de l'état fondamental d'un système E_0 est la borne inférieure de toutes les valeurs d'énergies qui peuvent être calculées. Hohenberg et Kohn ont pu montrer que toute valeur d'énergie qui obéit aux limites nécessaires de la densité ($r \geq 0$ et $\int(r)dr = N$ et qui est soumise sous un potentiel V_{ext} est supérieure ou égale à celle de l'état fondamental $E^n[\rho(r)] \geq E^0[\rho(r)]$.

II.3.5. Théorème de Kohn-Sham

Cette solution ne permet pas de résoudre l'énergie exacte E_0 , car les fonctionnelles $[\rho]$ et $V_{e-}[\rho]$ ne sont pas connues explicitement, du coup nous ne pouvons pas calculer la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$. Walter Kohn et Lu Jeu Sham ont pensé à un système fictif de N électrons non interagissant qui ont la même densité électronique qu'un système à N électrons interagissant entre eux. Ils ont passé de la description d'une fonction d'onde à N électrons à N fonctions d'onde mono-électronique. Et après la reformulation de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, ils ont remplacé les deux fonctionnelles $[\rho]$ et $V_{e-e}[\rho]$ par une nouvelle fonctionnelle appelée « fonctionnelle d'échange corrélation » noté $E_x[\rho]$ [5].

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Où

$$T[\rho] = \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle$$

$T[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons qui n'interagissent pas, une approximation de l'énergie cinétique réelle.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$J[\rho]$ est l'interaction coulombienne classique entre deux électrons appelée aussi « potentiel de Hartree ».

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{e-e}[\rho] - J[\rho])$$

$E_x[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation non classique qui contient l'écart de $T_s[\rho]$ par rapport à $T[\rho]$.

L'expression de l'énergie devient donc :

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{N-e}[\rho] + J[\rho]$$

$E_{N-}[\rho]$ est l'énergie d'interaction d'électron avec le noyau.

II.3.6. Approximation en DFT

La théorie de la fonctionnelle densité est devenue plus utilisée après les approximations qui ont été faites afin de rendre les résultats plus logique et proche du réel. Les approximations les plus connues sont la LDA, GGA et les formules hybrides.

- **Approximation locale de la densité (LDA) :**

Le terme $E_x[\rho]$ représentant la fonctionnelle d'échange corrélation, est une grandeur qui dépend de la densité électronique et l'énergie cinétique ainsi que d'autres paramètres. Pour obtenir une bonne approximation de cette fonctionnelle, elle doit reproduire au mieux les caractéristiques physiques du trou d'échange-corrélation [6]. Dans cette approximation, la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_x[\rho(R)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(r) d^3r$$

Où ε_{xc} représente la densité d'énergie d'échange corrélation par quasi-particule. Cette approximation utilise l'énergie d'échange de Dirac pour le gaz d'électrons homogène :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}$$

Il est devenu possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en basant sur les résultats d'un gaz homogène ayant la même densité. Cette approximation présente aussi des inconvénients : elle sous-estime certaines grandeurs comme les énergies de liaison et surestime d'autres comme les énergies de cohésion. Selon la littérature elle présente de bons résultats que pour les systèmes à faibles variations dans l'espace.

- **Approximation du gradient généralisé (GGA) :**

Une deuxième génération de fonctionnelles qui pris en compte l'inhomogénéité de la densité électronique dites non-locales. Elles prennent la densité électronique et son gradient d'où le nom « Generalised gradient Approximation ».

- **Fonctionnelles hybrides :**

Les fonctionnelles les plus utilisées maintenant sont des fonctionnels hybrides : on ajoute un certain pourcentage de l'énergie d'échange Hartree-Fock à l'énergie d'échange du gradient généralisé. La fonctionnelle la plus utilisée par les chimistes est B3LYP, pour ses résultats qui sont plus au moins logique.

Références bibliographiques

- [1] Rousseau, J. J. Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Dunod, Paris, 2000.
- [2] Clegg, W. Crystal Structure Determination, OCP, **1998**.
- [3] Boulakoud, M. Etude structurale des composés organiques à transfert de charges : Approche expérimentale et modélisation moléculaire. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem, **2016**.
- [4] Kabalan, L. Approches modélisatrices des propriétés magnétiques, spectroscopiques et de commutation de complexes moléculaires. Matériaux. Université Sciences et Technologies Bordeaux-I, **2010**.
- [5] Onofrio, N. Modélisation de l'interaction d'échange par théorie de la fonctionnelle de la densité couplée au formalisme de la symétrie brisée. Application aux dimères de cuivre. Chimie inorganique. Université de Grenoble, **2011**.
- [6] Benaissi, H. Analyse structurale d'un composé organique à propriétés optiques non linéaires. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem **2019**.

Chapitre III

*Détermination de la structure
du composé bis (L-proline)
cadmium iodide*

III.1. Introduction

Déterminer une structure tridimensionnelle d'un composé revient à déterminer les positions des atomes constituant le composé. Actuellement, deux méthodes sont utilisées pour la géométrie à trois dimensions, le calcul théorique effectué sur des molécules isolées sans tenir compte des effets du milieu et la diffraction des rayons X qui est une technique expérimentale car elle prend en considération toutes les molécules qui constituent le cristal.

Dans cette partie importante de mémoire, nous rappelons la stratégie de détermination structurale par les deux méthodes suscitées. Nous allons montrer aussi que la détermination de la structure n'est pas directe et que plusieurs paramètres doivent être pris en considération.

Par la suite, nous allons détailler la détermination de la structure du composé organométallique bis (L-proline) cadmium iodide (BLPC) par diffraction des rayons X sur monocristal et par modélisation moléculaire. La structure tridimensionnelle de BLPC sera décrite par les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion. Les résultats de ces deux méthodes seront comparés.

III.2. Détermination de la structure par diffraction des rayons X

III.2.1. Présentation de la molécule

La molécule de bis (L-proline) cadmium iodide (BLPC) est obtenue selon le schéma ci-dessous. Le composé BLPC a été synthétisé par la réaction entre la L-proline (C_5H_9NO) et l'iodure de cadmium (CdI_2) [1]. La figure III.1 montre le schéma réactionnel du composé BLPC. La solution préparée a été évaporée à température ambiante pour donner le sel cristallin en poudre de BLPC (figure III.2) nécessaire pour l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal.

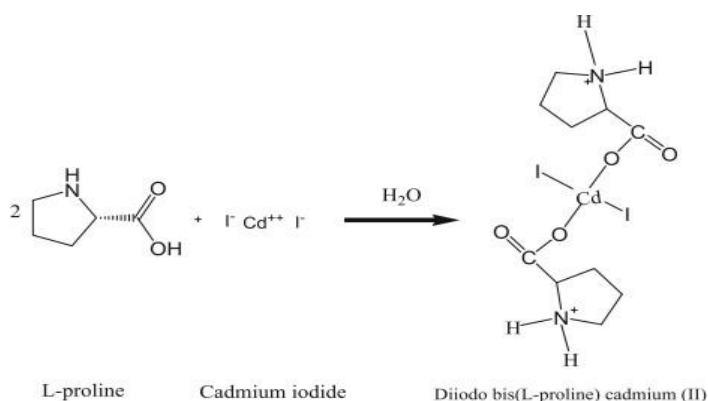


Figure III.1. Schéma de réaction donnant le BLPC.

Formule chimique : $C_{10}H_{18}I_2CdN_2O_4$

Masse molaire : 596,481 g/mol

Masse volumique : 2.370 g/cm³

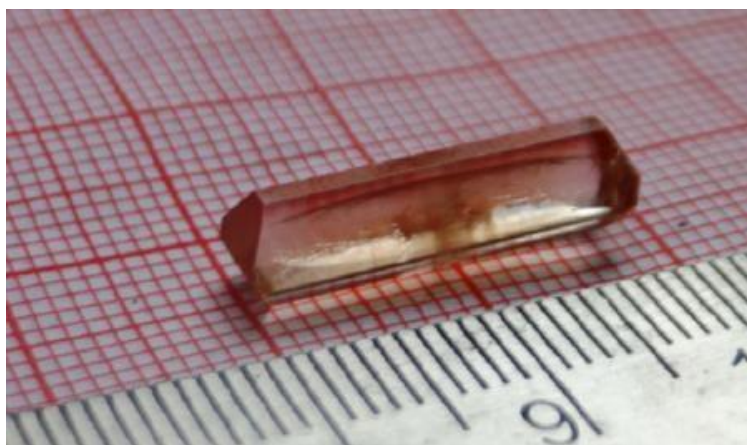


Figure III.2. Monocristal de BLPC

III.2.2. Enregistrement des données

L'enregistrement des données de diffraction des rayons X sur monocristal de BLPC a été effectué sur un Diffractomètre Bruker AXS APEX II Kappa CCD équipé d'un monochromateur de graphite de rayonnement $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ à température ambiante. Un monocristal de taille $0,3 \times 0,2 \times 0,25 \text{ mm}^3$ a été utilisé pour l'étude.

A ce niveau, on peut procéder à la recherche de la maille en se disposant d'un programme "SEARCH" qui permet au système de chercher dans le réseau réciproque les 25 réflexions à partir desquelles et par un traitement approprié, on remonte aux paramètres de la maille.

La maille ainsi trouvée est *orthorhombique* avec les paramètres :

$$\begin{array}{lll} a = 6.7903(3) \text{ \AA} & b = 14.9522(6) \text{ \AA} & c = 16.4644(6) \text{ \AA} \\ \alpha = 90,000^\circ & \beta = 90,000^\circ & \gamma = 90,000^\circ \end{array}$$

III.2.3. Calcul du nombre de molécules par maille (Z)

Le nombre de molécules par maille est calculé à partir de la formule suivante :

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}}$$

Aussi nous avons :
$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N}{M}$$

où

M : la masse moléculaire,

V : le volume de la maille,

N : le nombre d'Avogadro,

ρ : la masse volumique.

On calcul avant le volume de la maille en s'inspirant de la formule suivante :

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 \left(1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma \right)$$

Sachant que :

$$a = 6.7903(3) \text{ \AA}$$

$$b = 14.9522(6) \text{ \AA}$$

$$c = 16.4644(6) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90,000^\circ$$

$$\beta = 90,000^\circ$$

$$\gamma = 90,000^\circ$$

On trouve $V = 1671.63(12) \text{ \AA}^3$

La masse moléculaire du composé est $M = 596,481 \text{ g/mole}$. Après les calculs on trouve :

$$Z = 4$$

III.2.4. Détermination du groupe d'espace

On procède à l'examen systématique du fichier des réflexions afin de trouver d'éventuelles conditions d'extinction. Cet examen a révélé l'existence de trois conditions d'extinction :

$$\begin{array}{ll} h00 & h = 2n \\ 0k0 & k = 2n \\ 00l & l = 2n \end{array}$$

Le groupe d'espace étant alors $P2_12_12_1$

Nous avons ainsi, quatre positions générales [2] :

1. x, y, z
2. $x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2}$
3. $x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
4. $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$

Le tableau III.1 regroupe les données cristallographiques du composé BLPC.

Tableau III.1 : Données cristallographiques du composé BLPC et conditions expérimentales.

Formule chimique	$C_{10}H_{18}I_2CdN_2O_4$
Masse moléculaire (g/mol)	596,46
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$
Paramètres de la maille	
$a/\text{Å}$	6.7903
$b/\text{Å}$	14.9522
$c/\text{Å}$	16.4644
α°	90
β°	90
γ°	90
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Volume (Å ³)	1671.63
Z	4
Densité calculée (g/cm ³)	2.370

III.2.5. Stratégie de la résolution structurale

La résolution structurale du composé BLPC est effectuée en utilisant le programme SHELXS [3]. L'exécution de ce programme se fait par la commande SHELXS suivi du nom des fichiers d'entrée qui sont "BLPC.ins" et "BLPC.hkl". Après l'exécution du programme, on obtient deux autres fichiers de sortie : "nom.res" et "BLPC.lst" présenté dans la figure III.3.

Ces fichiers sont tels que :

- **le fichier "BLPC.ins"** contient les instructions d'exécution, les paramètres de maille et les symboles des atomes intervenant dans la formule brute du composé.
- **le fichier "BLPC.hkl"** contient les réflexions hkl, les facteurs de structure observés et leurs écart-types.
- **le fichier "BLPC.lst"** donne les différentes étapes des calculs de résolution effectués ainsi qu'un bref résumé de la résolution de la structure et les coordonnées atomiques.
- **le fichier "BLPC.res"** est un fichier résumé contenant les données cristallines.

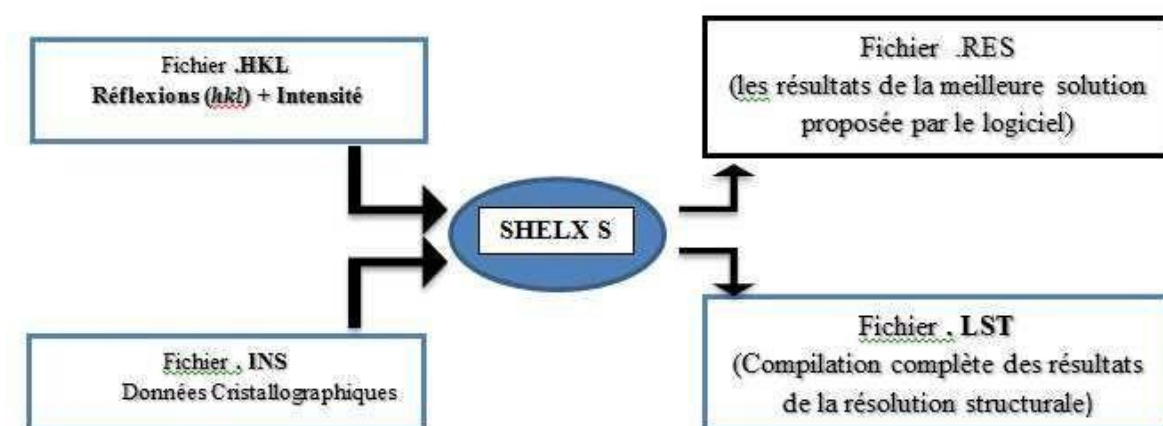


Figure III.3. Schéma d'exécution du programme SHELXS

A la fin de cette étape, nous avons pu trouver les différents atomes par simple examen des pics générés au fichier de sortie en s'inspirant de la formule développée proposée précédemment.

Nous procédons ensuite à l'identification des pics. Chaque pic représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute. Les différentes positions atomiques sont regroupées dans le tableau III.2.

La figure III.4 représente la structure tridimensionnelle du composé BLPC après résolution sans tenir compte des atomes hydrogène.

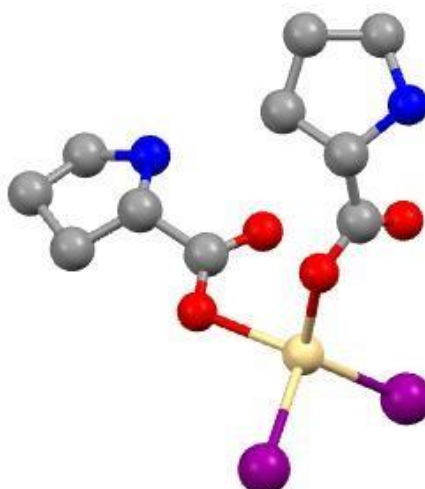


Figure III.4. Structure tridimensionnelle du composé BLPC après résolution

Tableau III.2 : Positions équivalentes des atomes non hydrogène

Atome	X	Y	Z	Ueq
C1	0.6715(4)	0.1818(2)	0.75620(19)	0.0303(7)
C2	0.7807(4)	0.2456(2)	0.70036(18)	0.0289(7)
C3	0.8289(6)	0.2126(3)	0.6156(2)	0.0464(9)
C4	1.0105(6)	0.2655(3)	0.5930(2)	0.0576(11)
C5	1.1279(5)	0.2683(3)	0.6704(2)	0.0529(10)
C6	0.3076(4)	0.2388(2)	0.92147(19)	0.0266(6)
C7	0.2780(4)	0.3391(2)	0.92614(18)	0.0279(6)
C8	0.4245(5)	0.3918(2)	0.8748(2)	0.0412(8)
C9	0.4641(6)	0.4758(2)	0.9246(2)	0.0505(9)
C10	0.4715(5)	0.4414(2)	1.0099(2)	0.0407(8)
N1	0.9762(4)	0.27233(19)	0.73594(17)	0.0337(6)
N2	0.3175(5)	0.3707(2)	1.01162(17)	0.0383(7)
O1	0.5339(3)	0.13897(17)	0.72335(15)	0.0448(6)
O2	0.7180(3)	0.17896(17)	0.82811(14)	0.0441(6)
O3	0.2346(3)	0.20237(15)	0.85846(14)	0.0377(5)
O4	0.4015(3)	0.20134(16)	0.97476(14)	0.0420(6)
Cd1	0.36999(3)	0.072322(15)	0.821618(14)	0.03333(6)
I1	0.05783(3)	0.002451(16)	0.730866(16)	0.04727(7)
I2	0.48943(3)	0.055363(15)	0.927802(15)	0.04321(7)

III.2.6. Stratégie de l'affinement structural

La résolution de la structure fournie de manière approchée les positions des atomes constituant la maille. L'étape suivante est l'affinement de la structure de la molécule BLPC « $C_{10}H_{18}I_2CdN_2O_4$, groupe d'espace $P2_12_12_1$, $Z = 4$ ».

L'affinement de la structure a pour objet de rechercher les meilleures positions des atomes et sa description consiste à donner les coordonnées fractionnelles des atomes, leurs distances et les angles de valence.

L'ajustement des paramètres du modèle à affiner, est effectué par la méthode des moindres carrés. Le principe est de faire varier les paramètres afin de minimiser la quantité suivante :

$$\sum w \left\| |F_{o_i}| - |F_{c_i}| \right\|^2$$

Le programme utilisé pour cet affinement est le SHELXL [4]. La figure III.5 montre le schéma d'exécution du programme SHELXL, seulement deux fichiers sont exigés :

- Fichier *.hkl*
- Fichier *.ins*

Dans le fichier *.hkl* on trouve les données des réflexions, les coordonnées des atomes et les instructions d'affinement sont rassemblées dans le fichier *.ins*. La figure ci-après montre les fichiers d'entrée et les fichiers de sortie du programme d'affinement Shelxl.

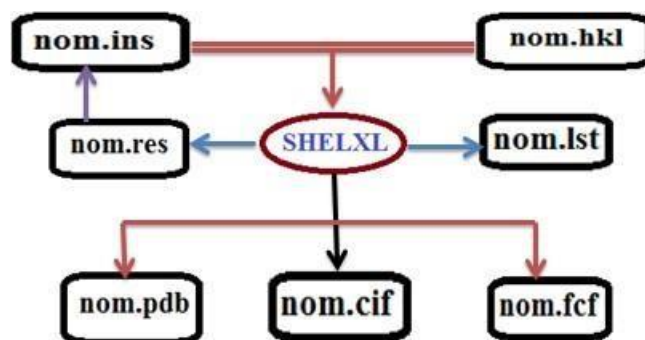


Figure III.5. Schéma d'exécution du programme SHELXL

L'affinement est réalisé en utilisant 3789 réflexions observées au moyen du programme Shelxl. La formule donnant l'expression du facteur de structure est :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left[-2\pi^2 \begin{pmatrix} \beta_{11} h^2 + \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl \\ \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl \\ \beta_{13} hl + \beta_{23} kl \end{pmatrix}\right]$$

Cette formule montre qu'elle se présente comme une équation à 9N variables. Chacun des N atomes a 9 paramètres. En principe 9N équations suffisent pour résoudre le problème, on doit affiner successivement et séparément :

- Le facteur d'échelle
- Les positions atomiques
- Les paramètres d'agitation thermique

Les premiers cycles d'affinement sont relatifs au facteur d'échelle. Ceci permet de ramener les facteurs de structure observés et calculés à la même échelle. Les positions atomiques sont fixées par l'instruction « AFIX ».

Avec l'introduction de l'anisotropie (six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes), le nombre de paramètres affinables est amené à 9N, chacun des N atomes ayant trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique. Ceci conduit à une diminution du facteur R. On peut facilement constater que l'agitation thermique anisotrope a contribué de façon appréciable à faire chuter le facteur R.

La carte HFIX nous a permis de positionner les atomes hydrogènes sans aucune difficulté. Ces atomes sont introduits directement à leurs positions théoriques par considération de l'hybridation de l'atome porteur de ces hydrogènes. Ces derniers sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope identique pour l'ensemble de ces atomes.

Il est difficile de concevoir l'affinement des paramètres des atomes d'hydrogènes du fait qu'ils sont très pauvres en électrons.

Ceci termine la procédure d'affinement avec la convergence du facteur R à une valeur finale faible. Les résultats d'affinement de la structure sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Résultats d'affinement de structure

Méthode d'affinement	Moindres carrées sur F ²
Réflexions utilisées dans l'affinement	3789
Paramètres d'affinement	189
R final	0,02

Nous remarquons qu'au cours de la procédure d'affinement la décroissance de R, au fur et à mesure qu'on avance vers la solution, est imprévisible.

Cependant, ce facteur ne peut pas augmenter lorsqu'on fait croître le nombre de paramètres affinaibles. D'autre part, la stabilité des différents paramètres variables au cours des cycles d'affinement permet de juger la validité de la structure retenue.

Les paramètres d'agitation thermique des atomes ainsi que les positions des atomes hydrogène avec leur facteur de température isotrope sont donnés dans les tableaux ci-dessous. La figure III.5 montre la molécule après l'affinement.

Tableau III.4 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope des différents atomes de la molécule étudiée.

Atomes	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	0.0293	0.0271	0.0345	0.0011	0.0051	0.0036
C2	0.0307	0.0277	0.0284	0.0054	-0.0031	0.0018
C3	0.064	0.049	0.0264	0.0051	0.0009	-0.0083
C4	0.073	0.057	0.042	0.012	0.0197	-0.007
C5	0.0361	0.061	0.062	0.013	0.0131	-0.0014
C6	0.0245	0.0261	0.0294	-0.0004	0.0025	-0.0017
C7	0.0285	0.031	0.0242	0.0011	0.0001	0.0016
C8	0.0519	0.041	0.0309	0.0048	0.0088	-0.0069
C9	0.056	0.037	0.058	0.0044	0.0044	-0.0091
C10	0.0424	0.0342	0.0456	-0.0035	-0.0075	-0.0006
N1	0.0368	0.0306	0.0337	0.0062	-0.0037	-0.0037
N2	0.0548	0.0308	0.0292	-0.006	0.0129	-0.0025
O1	0.0399	0.0491	0.0453	0.0011	0.0031	-0.0115
O2	0.0537	0.0508	0.0279	0.0086	0.0037	-0.0021
O3	0.039	0.0328	0.0414	-0.0085	-0.0091	0.0036
O4	0.0523	0.0331	0.0407	0.0022	-0.011	0.0075
Cd1	0.03505	0.02933	0.03562	0.00077	-0.00021	0.00034
I1	0.04492	0.03315	0.06375	0.00013	-0.0186	-0.00477
I2	0.04895	0.02994	0.05074	0.00487	-0.01146	0.00078

Tableau III.5 : Les positions des atomes hydrogène avec leur facteur de température isotrope

Atomes	X	Y	Z	Ueq
H2	0,7007	0,2999	0,6949	0,035
H3A	0,8559	0,1489	0,6156	0,056
H3B	0,7216	0,2247	0,5783	0,056
H4A	1,0836	0,2359	0,5501	0,069
H4B	0,9758	0,3253	0,5753	0,069
H5A	1,2088	0,2151	0,6759	0,063
H5B	1,2123	0,3206	0,6718	0,063
H7	0,143	0,3544	0,9103	0,033
H8A	0,5447	0,3579	0,8665	0,049
H8B	0,3686	0,4068	0,8223	0,049
H9A	0,5881	0,5032	0,9092	0,061
H9B	0,359	0,5192	0,9179	0,061
H10A	0,6001	0,4167	1,0223	0,049
H10B	0,4419	0,4885	1,0485	0,049
H1A	1,01	0,236	0,7778	0,056
H1B	0,965	0,3292	0,752	0,075
H2A	0,217	0,397	1,036	0,065
H2B	0,35	0,3199	1,037	0,069

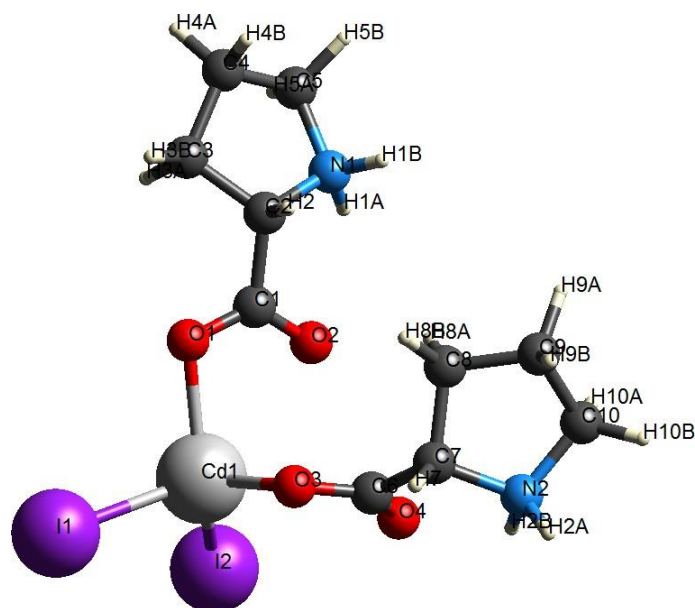


Figure III.6. Structure expérimentale du composé BLPC avec la numérotation des atomes obtenue après l'affinement.

III.3. Détermination de la structure par modélisation moléculaire

III.3.1. Détails de calcul

Les calculs théoriques de chimie quantique à l'état fondamental ont été effectués à l'aide du programme Gaussien 09 [5]. Les fichiers de sortie ont été visualisés via le logiciel Gauss View 5 [6]. Les propriétés structurales du composé BLPC ont été déterminées en appliquant la fonctionnelle hybride à trois paramètres de Becke (B3) pour la partie d'échange et la fonction de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP) [7] avec la base de calcul 6-31G(d,p) afin d'obtenir les paramètres géométriques optimisés. La méthode DFT avec les fonctionnels B3LYP et LANL2DZ sont utilisés pour obtenir la structure moléculaire optimisée des complexes, en générale, dans l'état fondamental et pour calculer les paramètres moléculaires. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et les énergies HOMO-LUMO ont été calculées au même niveau. De plus, le moment dipolaire (μ), la polarisabilité moyenne (α), et l'hyperpolarisabilité statique de premier ordre (β) ont tous été calculés afin d'évaluer les propriétés optiques non linéaires du composé BLPC. La structure optimisée de la molécule de BLPC est représentée sur la figure III.7.

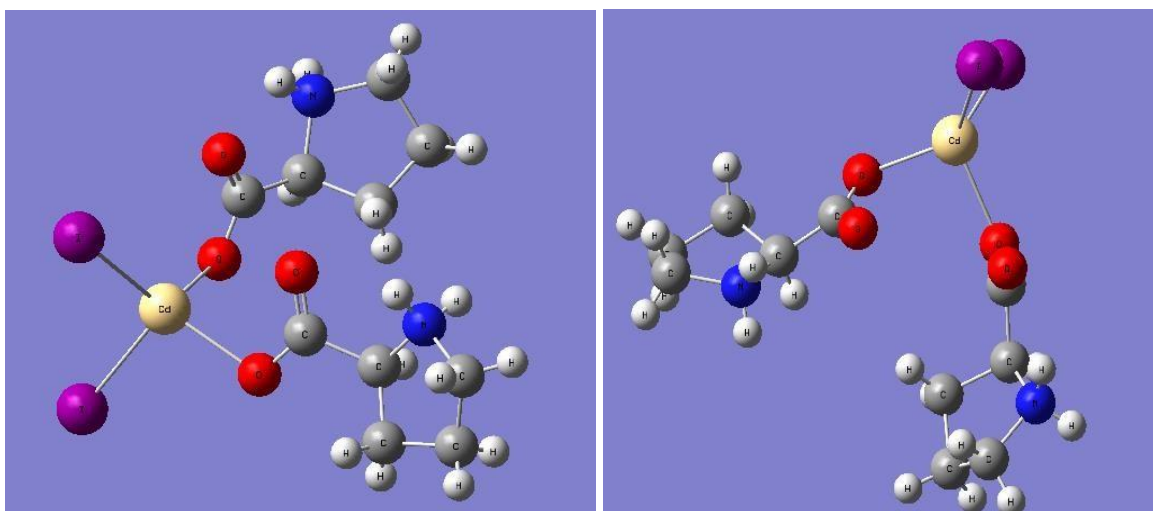


Figure III.7. Structure 3D optimisée de la molécule de BLPC

III.4. Analyse structurale

Lorsque l'analyse de la structure est complète, nous devons exprimer nos résultats en termes de géométrie moléculaire et disposition des atomes les uns par rapport aux autres. La présente partie de l'analyse inclut la détermination des longueurs de liaison, angles de valence, et les angles de torsion [8, 9].

La diffraction X sur le monocristal a montré que le BLPC se cristallise dans le système orthorhombique, avec un groupe d'espace $P2_12_12_1$. Les paramètres de la maille BLPC sont $a=6.7903 \text{ \AA}$, $b=14.9522 \text{ \AA}$, $c=16.4644 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$ et le volume de la maille $V=1671.63 \text{ \AA}^3$. Les paramètres géométriques (longueurs de liaisons, angle de valence et angle de torsion) entre les différents atomes du BLPC sont donnés dans les tableaux III.6, III.7 et III.9 en parallèle avec ceux obtenus théoriquement.

Tableau III.6 : Longueur de liaisons (Å) obtenues par DRX et par DFT

Liaison	DRX	DFT
C1–O2	1.226(4)	1.25713
C1–O1	1.255(4)	1.25210
C1–C2	1.519(4)	1.56462
C2–N1	1.505(4)	1.51889
C2–C3	1.517(4)	1.54483
C3–C4	1.511(5)	1.54365
C4–C5	1.504(6)	1.52838
C5–N1	1.494(4)	1.50824
C6–O4	1.220(4)	1.25237
C6–O3	1.272(4)	1.25689
C6–C7	1.514(4)	1.56394
C7–N2	1.509(4)	1.51664
C7–C8	1.525(4)	1.54415
C8–C9	1.524(5)	1.54797
C9–C10	1.498(5)	1.52911
C10–N2	1.487(4)	1.50838
O1–Cd1	2.202(2)	2.27903
O3–Cd1	2.235(2)	2.25513
Cd1–I2	2.7128(3)	2.77963
Cd1–I1	2.7959(3)	2.96428

Tableau III.7 : Angles de valence (°) obtenus par DRX et par DFT

Angle	DRX	DFT
O2-C1-O1	126.2(3)	130.41054
O2-C1-C2	118.7(3)	114.10789
O1-C1-C2	115.0(3)	115.46965
N1-C2-C3	104.7(2)	106.10126
N1-C2-C1	111.2(2)	102.89789
C3-C2-C1	117.2(3)	115.11881
C4-C3-C2	103.4(3)	105.33121
C5-C4-C3	103.8(3)	103.52903
N1-C5-C4	104.3(3)	103.37639
O4-C6-O3	126.4(3)	129.63845
O4-C6-C7	119.2(3)	114.41349
O3-C6-C7	114.4(3)	115.90986
N2-C7-C6	109.5(3)	102.18630
N2-C7-C8	103.8(2)	106.47654
C6-C7-C8	113.4(3)	115.05248
C9-C8-C7	104.1(3)	105.51702
C10-C9-C8	103.1(3)	104.46121
N2-C10-C9	103.8(3)	103.70909
C5-N1-C2	108.4(3)	106.47034
C10 N2 C7	109.3(3)	105.95834
C1-O1-Cd1	106.9(2)	124.51453
C6-O3-Cd1	115.70(19)	116.24043
O1-Cd1-O3	90.77(9)	97.23472
O1-Cd1-I2	129.86(6)	109.36673
O3-Cd1-I2	124.08(6)	122.34367
O1-Cd1-I1	99.19(6)	94.28766
O3-Cd1-I1	99.11(6)	100.03700
I2-Cd1-I1	107.944(11)	126.55302

Ces résultats sont proches et comparables entre les deux méthodes. Dans cette comparaison, les angles de liaisons des atomes d'hydrogène n'ont pas été pris en compte.

Les résultats des angles de torsion, montrent que la molécule est non plane. On peut clairement voir des valeurs positives et d'autre complètement négatives montrant que les angles ne sont pas dans le même plan. La longueur de la liaison carbone-hydrogène a été fixée à la valeur théorique 0.95 Å.

Tableau III.8 : Valeurs des angles de torsion (°) obtenues par DRX et par DFT

Angle	DRX	DFT
O2-C1-C2-N1	20.2(4)	13.55876
O1-C1-C2-N1	-162.7(3)	-165.31810
O2-C1-C2-C3	140.6(3)	128.49381
O1-C1-C2-C3	-42.3(4)	-50.38305
N1-C2-C3-C4	-29.1(4)	-7.73720
C1-C2-C3-C4	-152.9(3)	-120.81167
C2-C3-C4-C5	39.4(4)	28.76442
C3-C4-C5-N1	-34.2(4)	-39.03847
O4-C6-C7-N2	-18.1(4)	16.08753
O3-C6-C7-N2	164.3(2)	161.88392
O4-C6-C7-C8	97.3(3)	131.00029
O3-C6-C7-C8	-80.3(3)	-46.97115
N2-C7-C8-C9	-25.6(3)	-11.00852
C6-C7-C8-C9	-144.4(3)	-113.41904
C7-C8-C9-C10	39.3(3)	22.78937
C8-C9-C10-N2	-37.1(3)	-36.12577
C4-C5-N1-C2	16.0(4)	34.78504
C3-C2-N1-C5	8.2(4)	-16.68809
C1-C2-N1-C5	135.8(3)	104.60157
C9-C10-N2-C7	21.6(4)	35.94585
C6-C7-N2-C10	124.1(3)	99.42246
C8-C7-N2-C10	2.7(3)	-21.61741
O2-C1-O1-Cd1	7.1(4)	-51.13877
C2-C1-O1-Cd1	-169.7(2)	157.51479
O4-C6-O3-Cd1	-21.3(4)	-40.89393
C7-C6-O3-Cd1	156.16(19)	136.70721
C1-O1-Cd1-O3	74.3(2)	69.12595
C1-O1-Cd1-I2	-63.5(2)	-62.83071
C1-O1-Cd1-I1	173.71(19)	-31.57561
C6-O3-Cd1-O1	-103.0(2)	-142.60039
C6-O3-Cd1-I2	38.6(2)	98.97210
C6-O3-Cd1-I1	157.6(2)	-146.91860

Nous pouvons constater aussi que la structure de la molécule de BLPC est symétrique par rapport à l'atome de Cadmium mais dans sa totalité elle est non centrosymétrique. Autrement dit, le centre de symétrie ne se situe pas au milieu de la molécule mais trop écarté. Cette structure conduit à la création d'un moment dipolaire permanent de la molécule qui sera l'origine de ses propriétés optiques non linéaires.

III.4.1. Liaison hydrogène

La liaison d'hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène [10]. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. Pour qu'un atome A soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons π polarisables. La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de Van Der Waals. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente et une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction.

- La distance donneur-hydrogène : D-H
- L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A.

Il y a une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogènes dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles.

Les interactions intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes sont présentées dans le tableau III.9. Empilement moléculaire dans la maille élémentaire est représenté sur la figure III.8.

Tableau III.9 : les Liaisons d'hydrogène obtenues par DRX.

D-H...A	D...H	H...A	D...A	D-H...A	type
N1-H1A...O3	0,905	2,09	2,871	144	intermoléculaire
N1-H1B...I1	0,894	2,61	3,492	169	intermoléculaire
N2-H2A...I2	0,891	2,88	3,686	151	intermoléculaire
N2-H2B...O4	0,897	2,08	2,665	122	intermoléculaire

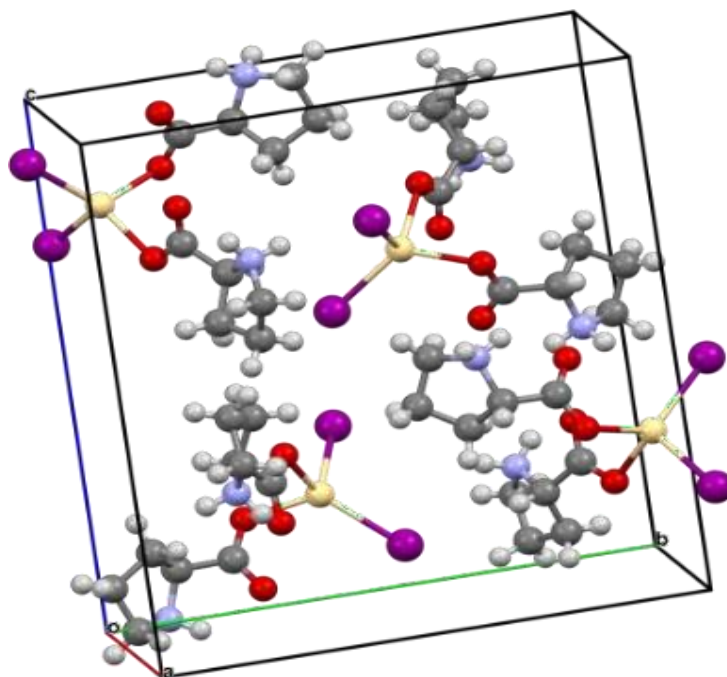


Figure III.8. Empilement moléculaire

III.4.2. Analyse de la surface d'Hirshfeld

La représentation de la surface d'Hirshfeld du organométallique BLPC permet de mettre en évidence les liaisons hydrogènes et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. La surface d'Hirshfeld en modes d_{norm} créée à l'aide du programme CrystalExplorer [11] est illustrée sur la Figure III.9. Les tâches rouges correspondent aux contacts rapprochés $O\cdots H/H\cdots O$ qui sont dus aux liaisons hydrogène $N-H\cdots O$. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme des rayons de van der Waals des atomes désignés, elles indiquent des interactions de type $H\cdots H$. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.

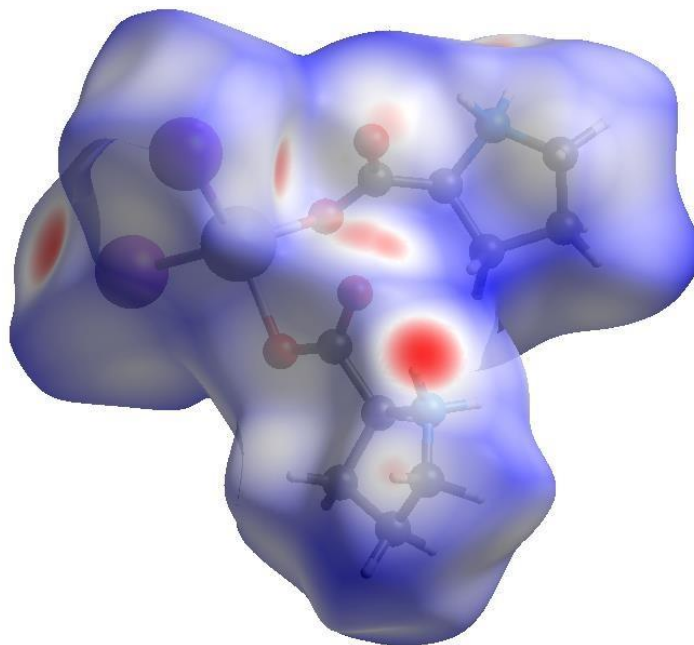


Figure III.9. Surface d'Hirshfeld du composé BLPC

Les empreintes digitales 2D de la surface d'Hirshfeld de la structure étudiée permettent de mettre en évidence les atomes participants à des contacts rapprochés [12]. La figure III.10-a illustre l'empreinte 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld. Le graphique exposé dans la Figure III.10-b représente les contacts $H\cdots O/O\cdots H$ entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques placées en haut et à gauche et en bas à droite avec $d_e + d_i = 2 \text{ \AA}$. Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène $N-H\cdots O$. Elles ont la contribution la plus importante à la surface d'Hirshfeld totale (73,3%).

Le graphique représenté dans la Figure III.10-c illustre l'empreinte 2D des points (d_i , d_e) associés aux atomes d'hydrogène ($r_{vdW} = 1,20 \text{ \AA}$). Il est caractérisé par une extrémité qui pointe vers l'origine selon la diagonale et qui correspond à $d_i \sim d_e \sim 1,2 \text{ \AA}$, ce qui révèle la présence de contacts rapprochés $H \cdots H$ au sein du composé combiné. Ces contacts $H \cdots H$ représentent 22,0% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires. La décomposition de l'empreinte digitale 2D montre aussi d'autres contacts comme $O \cdots O$ avec une contribution de 4,6 % (Figure III.10-d).

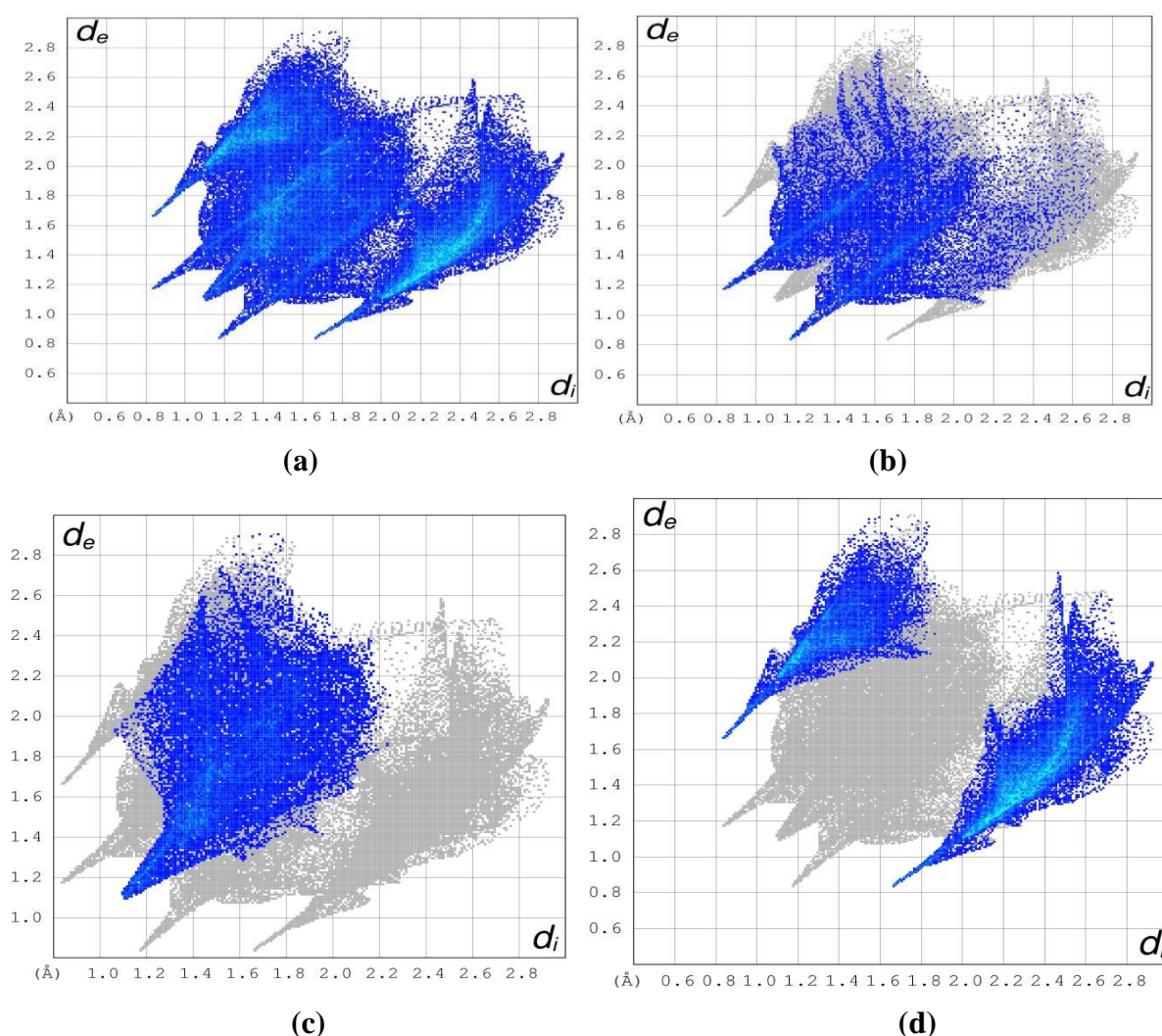


Figure III.10. Contributions des interactions intermoléculaires.

Références bibliographiques

- [1] K. Boopathi, R. Jagan, P. Ramasamy, Synthesis, crystal growth and characterizations of bis (L-proline) cadmium iodide: a new semi-organic nonlinear optical material, *Appl. Phys. A* 122, 689, **2016**.
- [2] International tables of crystallography, vol. III, second edition, Ed. A. J. C. Wilson, E. Prince, Kluwer Academic Publishers, **1999**.
- [3] Sheldrick, G. M. A. Short History of SHELX, *Acta Crystallogr. A* 64, 112–122, **2008**.
- [4] Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. A* 71, 3–8, **2015**.
- [5] Frisch, M. J. et al. Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [6] Frisch, E. et al. Gaussian, Inc. GaussView Version 5.0.8, **2009**.
- [7] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37, 785-789, **1988**.
- [8] Kier, L. B., Hall, L. H. Molecular structure description, **1999**.
- [9] Gershel, A. Liaisons intermoléculaires : les forces en jeu dans la matière condensée, EDP Sciences, **1995**.
- [10] Bahouassi, R.I. Etude structurale, thermique et vibrationnelle d'un nouveau composé organique, le C₁₈H₂₀O₃N₄S, thèse de doctorat en génie des procédés, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, **2017**.
- [11] Spackman, P. R., Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Jayatilaka, D., Spackman, M. A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *J. Appl. Cryst.* 54, 1006–1011, **2021**.
- [12] Djafri, A. Synthèse, étude structurale et propriétés physico-chimiques associées de quelques composés hétérocycliques, thèse de doctorat en chimie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, **2017**.

Chapitre IV

*Propriétés électroniques
et optiques-non-linéaires*

IV.1. Introduction

Des phénomènes optiques non linéaires peuvent être produits en appliquant des champs électromagnétiques dans divers systèmes matériels afin d'obtenir de nouveaux champs électromagnétiques modifiés en amplitude, phase, fréquence et autres propriétés physiques [1]. Dans ce contexte, les propriétés optiques non linéaires (ONL) telles que le moment dipolaire (μ), la polarisabilité (α), et l'hyperpolarisabilité du premier ordre (β) du composé étudié seront calculées. En plus de l'activité ONL, d'autres propriétés moléculaires seront présentées et discutées.

IV.2. Propriétés électroniques

IV.2.1. Energies des orbitales HOMO-LUMO et bande interdite

Comme les semi-conducteurs, les composés organiques ou hybrides ont aussi l'orbitale moléculaire la plus haute occupée appelée HOMO (highest occupied molecular orbital) dans la littérature et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée appelée LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). L'écart entre ces deux bandes d'énergie est la bande interdite (gap). Nous avons calculé ces énergies théoriquement par DFT (B3LYP) et les résultats sont montrés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Valeurs des énergies HOMO et LUMO de la molécule BLPC obtenues par la méthode DFT.

Paramètre	Energie
HOMO (eV)	-5,203230054
LUMO (eV)	-0,283263387
ΔE (eV)	4,91

La figure IV.1 montre la distribution de la densité des orbitales HOMO - LUMO dans la molécule BLPC et le gap énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité.

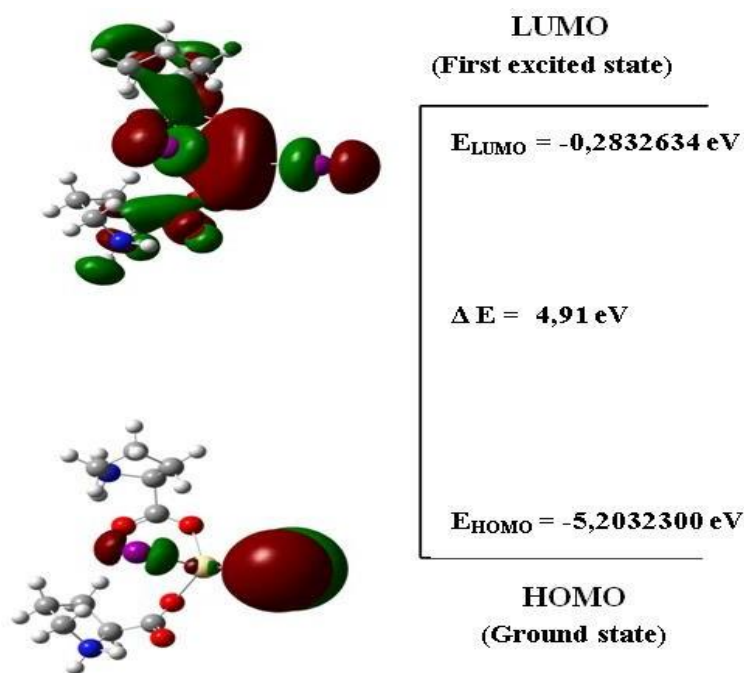


Figure IV.1. Représentation des orbitales HOMO - LUMO de la molécule de BLPC

IV.2.2. Indices de réactivité

Les calculs théoriques à l'aide de la DFT peuvent fournir plusieurs indices caractérisant la réactivité. Ces indices sont obtenus à partir des énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO (respectivement E_{HOMO} et E_{LUMO}).

Généralement les indices de réactivité d'un système moléculaire sont appelés descripteurs globaux de réactivité chimique (GCRD). Ces paramètres sont déterminés en utilisant la méthode de Koopmans [2], à partir des valeurs du potentiel d'ionisation (IP) et de l'affinité électronique (AE). D'autre part, les valeurs de IP et AE peuvent être déterminé en utilisant les énergies des orbitales moléculaires.

La réactivité et la stabilité du composé BLPC ont été déterminées par des paramètres chimiques globaux tels que le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité absolue, l'indice d'électrophilicité, la dureté et la mollesse absolue. Le potentiel d'ionisation représente la quantité d'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un atome ou d'une molécule isolé où l'affinité électronique se réfère à la capacité d'accepter un électron d'un donneur.

Le pouvoir d'un atome dans une molécule d'attirer des électrons sur lui-même décrit son électronégativité et l'électrophilicité est définie comme une mesure de la propension d'une espèce à accepter des électrons. L'indice d'électrophilicité a été calculé en utilisant le potentiel chimique électronique et la dureté chimique. Un bon nucléophile, plus réactif, est caractérisé par une valeur inférieure de potentiel chimique et d'indice d'électrophilicité, et inversement un bon électrophile est caractérisé par une valeur élevée de potentiel chimique et d'indice d'électrophilie.

En utilisant des méthodes de calcul, les paramètres GCRD ont été calculés au niveau de le niveau de calcul DFT/Lanl2dz-B3LYP/ 6-31G(d). Les paramètres GCRD sont obtenus à l'aide des équations suivantes :

$$\text{Dureté chimique } \eta = \frac{1}{2}(IP-AE)$$

$$\text{Potentiel chimique } P = -\left(\frac{IP+AE}{2}\right)$$

$$\text{Mollesse chimique } S = \frac{1}{2\eta}$$

$$\text{Electronégativité } \chi = \left(\frac{IP+AE}{2}\right)$$

$$\text{Electrophilicité } \omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

où $IP = -E_{HOMO}$ et $AE = -E_{LUMO}$ sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique. Les valeurs calculées des paramètres GCRD sont résumées dans le tableau IV.2. La valeur de la dureté chimique (η) pour le composé BLPC est de 2,459 eV.

D'après les résultats, le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité calculés à l'aide de la fonction Lanl2dz-B3LYP/6-31G(d) sont respectivement de 5,203, 0,283 et 2,743 eV. Selon ces paramètres chimiques quantiques, le composé étudié est un système chimiquement dur et peut être décrit comme un composé moins réactif. En outre, les valeurs négatives du potentiel chimique (P) indiquent également la stabilité moléculaire du complexe.

Tableau IV.2 : Indices globaux de réactivité de la molécule.

Paramètres	Energie
Potentiel d'ionisation (<i>IP</i>)	5,203
Affinité électronique (<i>AE</i>)	0,283
Électronégativité (χ)	2,743
Potentiel chimique (<i>P</i>)	-0,1008
Dureté chimique (η)	2,459
Mollesse chimique (<i>s</i>)	0,203
Electrophilicité (ω)	1,529

IV.2.3. Potentiel électrostatique moléculaire

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est en corrélation avec la réactivité chimique, l'électronégativité, le moment dipolaire et les charges partielles des molécules. L'analyse de surface du potentiel électrostatique moléculaire est un outil important pour l'étude des réactions électrophiles et nucléophiles ainsi que des interactions de liaisons hydrogène, car elle permet de déterminer les sites réactifs et de visualiser la polarité relative des systèmes moléculaires. La figure IV.2 présente le résultat du calcul de la surface MEP du complexe BLPC. Selon la surface MEP, la région à potentiel négatif le plus élevé est située autour des atomes d'iode et les atomes d'oxygène, tandis que la région à potentiel le plus positif se trouve autour des atomes d'Hydrogène. Le reste de la molécule est neutre.

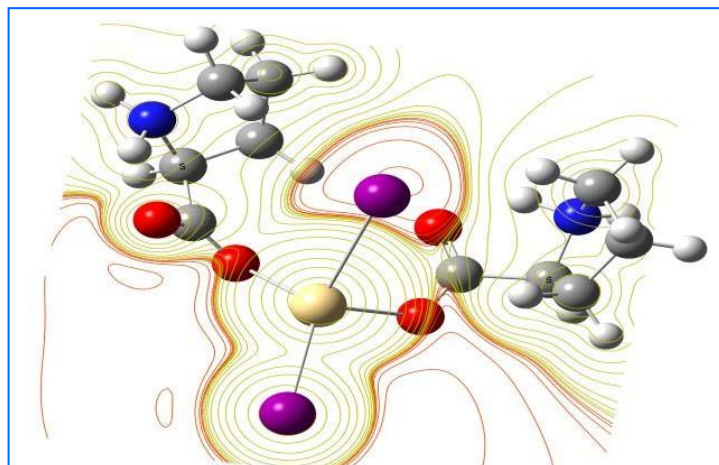


Figure IV.2. MEP du composé BLPC.

IV.3. Propriétés optiques non linéaires

IV.3.1. Moment dipolaire moléculaire

Le moment dipolaire repose sur l'existence de dipôles électrostatiques. Une répartition de charges électrique avec le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives comme c'est le cas de BLPC. Notre molécule est dissymétrique, la différence d'électronégativité entre les différents atomes crée une polarisation de liaison. L'atome le plus électronégatif attire les électrons vers lui. Le moment dipolaire s'écrit :

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$$

μ_x , μ_y et μ_z sont les composantes du moment dipolaire qui seront calculées théoriquement en utilisant la méthode DFT (et les directions des moments dipolaires obtenues sont illustrées dans le tableau IV.3. La molécule possède un moment dipolaire de **18.0396** Debye.

Ces résultats montrent clairement le caractère donneur-accepteur d'électrons dans la molécule et peuvent donner un aperçu pour synthétiser de nouveaux dérivés organométalliques.

Tableau IV.3 : Composantes du moment dipolaire (en Debye) de la molécule BLPC

Paramètres	Valeurs
μ_x	-17,1332
μ_y	3,8037
μ_z	-4,1729
$\mu(D)$	18,0396

IV.3.2. Polarisabilité et hyperpolarisabilité

Dans cette partie d'étude, on va calculer les tenseurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité. Le calcul théorique avec la méthode DFT (B3LYP) nous a fourni les composantes des deux tenseurs α et β . Le tableau IV.4 montre les valeurs des composantes des deux tenseurs.

La polarisabilité (α) est obtenue à l'aide de l'équation suivante:

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

Concernant l'hyperpolarisabilité du premier ordre, elle est obtenue en utilisant la relation suivante :

$$\beta_{tot} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{\frac{1}{2}}$$

Les résultats des différents calculs des propriétés ONL sont regroupés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Composantes des tenseurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité de la molécule BLPC.

Polarisabilité	Valeurs
α_{xx}	238.670858
α_{xy}	-2.0479138
α_{yy}	192.9103201
α_{xz}	-6.955033
α_{yz}	0.8960673
α_{zz}	153.611612
α_{tot} (a.u)	195,0642634
$\alpha_{tot} \cdot 10^{-23}$ (esu)	2,89
Hyperpolarisabilité	Valeurs
β_{xxx}	-883.3483748
β_{xxy}	12.643172
β_{xyy}	-453.5087223
β_{yyy}	170.6997603
β_{xxz}	-131.5402236
β_{xyz}	29.1617542
β_{yyz}	-235.1162132
β_{xzz}	-138.3556015
β_{yzz}	-6.8857096
β_{zzz}	-361.6452545
β_{tot} (a.u)	1654,6338
$\beta_{tot} \cdot 10^{-30}$ (esu)	14,2960

En général, les propriétés optiques non linéaires d'un matériau sont directement liées aux valeurs de la polarisabilité α et de l'hyperpolarisabilité β_{tot} . Pour le BLPC, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité ont pour valeurs $2,89 \times 10^{-23}$ esu et $14,296 \times 10^{-30}$ esu, respectivement.

L'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) est une molécule prototype considérée comme référence pour l'étude des propriétés ONL avec une valeur d'hyperpolarisabilité de $3,73 \cdot 10^{-31}$ esu [3].

L'hyperpolarisabilité du premier ordre de notre composé est largement supérieur à celle de l'urée, donc nous pouvons dire que le BLPC peut être un candidat promoteur parmi les d'autres molécules dans ce domaine de recherche.

Références bibliographiques

- [1] Shen, Y. R. The Principles of Nonlinear Optics, New York, Wiley, **1984**.
- [2] Koopmans, T. On the assignment of wave functions and eigenvalues to the individual electrons of atoms, Physica, 18, 104-113, **1933**.
- [3] Adant, C., Dupuis, M., Bredas, J.L. Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: electron correlation and dispersion effects, Int. J. Quant. Chem. 56, 497-507, **1995**.

Conclusion
générale

Conclusion générale

Ce travail portait sur la détermination des propriétés structurales et optiques non linéaires du composé organométallique bis (L-proline) cadmium iodide (BLPC). Deux aspects principaux ont été abordés : l'application pratique des méthodes expérimentales de diffraction des rayons X sur monocristaux pour déterminer la structure cristallographique de ce composé organométallique, ainsi que le calcul théorique par modélisation moléculaire en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec des résultats validés par les valeurs des paramètres de la diffraction X.

Le BLPC cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ du système cristallin orthorhombique. Il possède une structure non centrosymétrique.

L'analyse de la *surface d'Hirshfeld* de ce composé a permis de mener une étude détaillée afin de déterminer les différentes interactions intermoléculaires. Ainsi, la construction et la visualisation des différentes représentations et fonctions, caractéristiques de la *surface d'Hirshfeld* de ce matériau, ont révélé que ces derniers sont construits principalement d'interactions de type $H\cdots H$, $H\cdots C/C\cdots H$, $O\cdots H / H\cdots O$, $H\cdots I / I\cdots H$ et $H\cdots N / N\cdots H$.

Le calcul des descripteurs chimiques quantiques du composé étudié nous a permis de prédire que le système est chimiquement dur et peut être décrit comme un composé moins réactif.

Les calculs théoriques ont montré que le composé BLPC possède un moment dipolaire égale à **18,0396** Debye, une valeur de polarisabilité α_{tot} égale à **2,89** $\times 10^{-23}$ esu, et une hyperpolarisabilité très importante qui est égale à **14,29** $\times 10^{-30}$ esu. Le gap énergétique est de **4,91** eV situé entre deux orbitales HOMO (-5,20 eV) et LUMO (-0,28 eV).

Enfin et vu les valeurs très importantes du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité, nous pouvons dire que le composé BLPC peut être un candidat promoteur parmi d'autres molécules dans ce domaine de recherche de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire.