



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : D/2012

Thèse

Présenté pour obtenir le

DIPLOME DE DOCTORAT

En

Cristallographie

Par

M^{elle} BENHALIMA Nadia

Modélisation de la structure cristalline d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires

Date de Soutenance : 09/04/2013

Membres du jury :

Président :	Mostefa Belhakem	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur :	Ali Rahmouni	Pr.	Université de Saida
Examinatrice :	Fatiha Djafri	Pr.	Université d'Es-Sénia – Oran
Examineur :	Samir Bentata	Pr.	Université de Mostaganem
Encadreur :	Abdelkader Chouaih	MCA	Université de Mostaganem
Co-Encadreur :	Abdelouahab Zanoun	Pr.	ENSET – Oran

Dédicace

A mes très chers parents

A mes frères Farid et abdenacer

A mes sœurs Amina, Samira

A tout mes ami(e)s, surtout Khadidja, Fatima, Kalima et Nora

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse, dirigé par Monsieur Abdelkader Chouaih Maître de Conférences classe A à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, a été réalisé au Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires SEA2M (Département de Génie des Procédés Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem).

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Abdelkader Chouaih, qui, en tant que directeur de thèse, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de cette thèse, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer.

Je tiens à exprimer ma grande gratitude au Pr. Abdelouahab ZANOUN, Professeur à l'ENSET – Oran pour avoir co-dirigé très judicieusement ce travail.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur Mostefa Belhakem, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Monsieur Ali Rahmouni, Professeur à l'Université Dr Tahar Moulay de Saïda et Madame Fatiha Djafri, Professeur à l'Université d'Oran Es-Sénia pour l'honneur qu'il m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et de faire le déplacement de Saïda et d'Oran pour participer au jury.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à Monsieur Samir Bentata, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de juger notre travail.

Mes vifs et sincères remerciements vont également aux Professeurs Abdou Boucekkine (Université de Rennes I, France) et Ali Rahmouni (l'Université Dr Tahar Moulay de Saïda) pour leur aide précieuse dans la mise en œuvre de cette thèse et pour leurs conseils judicieux apportés tout au long de cette étude, et pour l'intérêt qui ont donné à ce travail.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les collègues de l'équipe du laboratoire de recherche «Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires» de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem et mes collègues au «Laboratoire de Modélisation et Méthode de Calcul» de l'Université Dr Tahar Moulay de Saïda sous la direction de Monsieur Ali Rahmouni.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Théorie de la détermination de la structure par modélisation moléculaire

1. Introduction	8
2. Théorie quantique	8
3. Théorie de la fonctionnelle de densité	27
4. Méthodes semi-empiriques	36
5. Conclusion	37
6. Bibliographie	39

Chapitre II : Théorie de la détermination de la structure par diffraction des rayons X

1. Introduction	42
2. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X	43
3. Conditions générales de diffraction	44
4. Mesure des intensités	46
5. Détermination de structure	51
6. Quelques notions théoriques sur la Résolution structurale	58
7. Affinement de la structure	61
8. Conclusion	64
9. Bibliographie	65

Chapitre III : Détermination de la structure du composé $C_{18}H_{14}N_2O_4S_2$

1. Différents logiciels utilisés pour l'étude des structures cristallines	67
2. Thiazoles	75
3. Détermination de la structure de la molécule $C_{18}H_{14}N_2O_4S_2$ par diffraction RX	75
4. Résolution structural	77
5. Affinement structural de la molécule	82
6. Bibliographie	84

Chapitre IV : Analyse structurale du composé $C_{18}H_{14}N_2O_4S_2$

1. Introduction	85
2. Longueurs des liaisons chimiques	86
3. Angles de valence	90
4. Angles de torsion	96
5. Empilement moléculaire cristallin	98
6. Conclusion	100
7. Bibliographie	101

Chapitre V : Propriétés optiques non linéaires

1. Introduction	102
2. méthodes de calcul des propriétés optiques non linéaires	115
3. Etude des propriétés optiques non linéaires d'ARNO	123
4. Effet des substituants (donneur DI et accepteur AI) sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires	134
5. Effet des substituants (donneur DII et accepteur AII) sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires	147
6. Conclusion	157
7. Bibliographie	158

Conclusion générale et perspectives

Liste des figures

Figure. II.1. Condition général de diffraction	44
Figure. II.2. Représentation et géométrie du diffractomètre automatique à 4-cercles	47
Figure. II.3. DIFFÉRENTES rotations pour amener un vecteur en position de réflexion	50
Figure. II.4. Trièdre attaché au cristal	50
Figure. II.5. Trajet des rayons X dans le cristal	56
Figure. II.6. Extinction primaire	57
Figure. III.1. formule développée de la molécule ARNO	75
Figure. III.2. Pics de la densité électronique	79
Figure. III.3. Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule	80
Figure. III.4. .Structure finale de la molécule après la résolution	82
Figure. III.5. Structure finale de la molécule ARNO d'après l'affinement	83
Figure. IV.1. Représentation des distances interatomiques.	86
Figure. IV.2. Représentation des distances interatomiques d'ARNO obtenu par DRX	88
Figure. IV.3. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d'ARNO au niveau HF /6-31G*	89
Figure. IV.4. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d'ARNO au niveau DFT /6-31G*	89
Figure. IV.5. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d'ARNO au niveau PM6	90
Figure. IV.6. Représentation des angles de valence	91
Figure. IV.7. Représentation des angles de valence d'ARNO obtenu par DRX	94
Figure. IV.8. Valeurs des angles (°) d'ARNO au niveau HF/6-31G*	94
Figure. IV.9. Valeurs des angles (°) d'ARNO au niveau DFT/6-31G*	95
Figure. IV.10. Valeurs des angles (°) d'ARNO au niveau PM6	95
Figure. IV.11. Schéma descriptif d'un angle de torsion	96
Figure IV.12. Superposition entre les deux structure obtenus par DRX (rouge) et l'optimisé par la méthode HF et la DFT avec même base 6-31+G**(Noire)	98
Figure IV.13 Empilement de la molécule ARNO dans la maille cristalline	99
Figure. V.1. Moment dipolaire électrique de deux charges unitaires distantes de 1 Å°	105
Figure. V.2. Polarisation induite microscopique, A étant le barycentre du nuage électronique, B celui de la charge positive et r la distance entre A et B	106
Figure. V.3. Principe de la génération de second harmonique	111
Figure. V.4. Principe de la génération de troisième harmonique	112

Figure. V.5. Variation du moment dipolaire d'ARNO obtenus au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.	124
Figure. V.6. Variation de polarisabilité d'ARNO obtenus au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.	125
Figure. V.7. Variation de l' hyperpolarisabilités d'ARNO obtenus au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.	126
Figure. V.8. Variation de l' hyperpolarisabilités de second ordre d'ARNO obtenus au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.	127
Figure. V.9. Variation de gap énergétique d'ARNO obtenus au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.	127
Figure. V.10. Représentation de l'angle dièdre Φ	130
Figure. V.11. Variation de moment dipolaire en fonction de l'angle dièdre Φ obtenus au niveau d'HF et la DFT.	133
Figure. V.12. Variation de polarisabilité en fonction de l'angle dièdre Φ obtenus au niveau d'HF et la DFT.	133
Figure. V.13. Variation de l'hyperpolarisabilité en fonction de l'angle dièdre Φ obtenus au niveau d'HF et la DFT.	133
Figure. V.14. Variation de gap énergétique en fonction de l'angle dièdre Φ obtenus au niveau d'HF et la DFT.	134
Figure. V.15. squelette de la molécule étudiée avec $R_1 =$ (DI) NMe ₂ , SMe, NH ₂ , OH, OMe, Me et $R_1 =$ (AI) NO ₂ , CN, CF ₃ , Br, Cl, F	137
Figure. V.16. Variation de moment dipolaire en fonction de donneur (DI) et Acceptor (AI) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6	139
Figure. V.17. Variation de polarisabilité en fonction de donneur (DI) et Acceptor (AI) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6	140
Figure. V.18. Variation de hyperpolarisabilité en fonction de donneur (DI) et Acceptor (AI) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6	141
Figure. V.19. Variation du gap en fonction de donneur (DI) et Acceptor (AI) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6	142
Figure. V.20. Représentation de $R_1 =$ (DII) NMe ₂ , SMe, NH ₂ , OH, OMe, Me et $R_1 =$ (AII) NO ₂ , CN, CF ₃ , Br, Cl, F	147
Figure. V.21. Variation de moment dipolaire en fonction de donneur (DII) et Acceptor (AII) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6	149

Figure. V.22. Variation de polarisabilité en fonction de donneur (DII) et Acceptor (AII) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6	150
Figure. V.23. Variation de hyperpolarisabilité en fonction de donneur (DII) et Acceptor (AII) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6	151
Figure. V.24. Variation du gap en fonction de donneur (DII) et Acceptor (AII) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6	152

Tab. III.1. Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule	77
Tab. IV.1. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d'ARNO obtenues par DRX, HF, DFT et calculs semi-empiriques.	87
Tab IV.2. Angles de valence en (°) d'ARNO obtenus par DRX, HF, DFT et calculs semi-empiriques.	92
Tab IV.2. (suite)	93
Tab IV.3. Angles de torsion en (°) d'ARNO obtenus par DRX.	97
Tab. V.1. Exemples des effets ONL quadratiques et de leurs applications	111
Tab. V.2: Propriétés ONL de différentes familles de cristaux. Les exemples choisis sont les plus représentatifs de chaque famille de cristaux	113
Tab. V.3. valeurs de μ , α , β du premier ordre de la molécule ARNO obtenus au niveau d'HF et de la DFT/B3LYP	128
Tab. V.4. Valeurs de μ , α , β et γ de la molécule ARNO obtenus au niveau des méthodes semi-empiriques.	129
Tab. V.5. Variations des propriétés ONL en fonction de l'angle dièdre pour la molécule ARNO obtenus au niveau d'HF.	131
Tab. V.6. Variations des propriétés ONL en fonction de l'angle dièdre pour la molécule ARNO obtenus au niveau de la DFT.	132
Tab.V.7. Valeurs d' Hyperpolarisabilité quadratique β mesurée en solution par la méthode EFISH/THG	135
Tab. V.8. Les formules brutes, structures géométriques et nomenclature des molécules étudiées (DI) et (AI)	138
Tab. V.9. Effet de substitution (DI) et (AI) sur les propriétés optique linéaires et non linéaires obtenus au niveau d'HF-6-31G**.	143
Tab. V.10. Effet de substituant (DI) et (AI) sur les propriétés optique linéaire et non linéaire obtenus au niveau de DFT/6-31G**	144
Tab. V.11. Effet de substituant (DI) et (AI) sur les propriétés optique linéaire et non linéaire obtenus au niveau de la méthode semi-empirique PM3	145
Tab. V.12. Effet de substituant (DI) et (AI) sur les propriétés optique linéaire et non linéaire obtenus au niveau de la méthode semi-empirique PM6	146
Tab. V.13. Les formules brutes, structures géométriques et nomenclature des molécules étudiées (DII) et (AII)	148

Tab. V.14. Effet de substitution (DII) et (AII) sur les propriétés optique linéaires et non linéaires obtenus au niveau d'HF-6-31G**.	153
Tab. V.15. Effet de substitution (DII) et (AII) sur les propriétés optique linéaires et non linéaires obtenus au niveau de la DFT-6-31G**.	154
Tab. V.16. Effet de substitution (DII) et (AII) sur les propriétés optique linéaire et non linéaire obtenus au niveau de la méthode semi-empirique PM3	155
Tab. V.17. Effet de substitution (DII) et (AII) sur les propriétés optique linéaire et non linéaire obtenus au niveau de la méthode semi-empirique PM6	156

Publication :

- ❖ **Nadia Benhalima**, Khaled Toubal, Abdelkader Chouaih, Giuseppe Chita and Sabino Maggi, Ayada Djafri & Fodil Hamzaoui "Synthesis and Molecular Structure Investigation by DFT and X-Ray Diffraction of ARNO" *Journal of Chemical Crystallography*, Volume 41, Number 11 :pp. 1729-1736 , **2011**

Communications Internationales:

- ❖ **Benhalima Nadia**, Abd-el-Kader Chouaih, Fodil Hamzaoui X-Ray diffraction and functional theory studies, of geometry and vibrational spectrum of ARNO ", Colloque international de chimie [CIC-2] Université Hadj Lakhdar Batna, 01-03 Décembre **2009**.
- ❖ Chouaih, N. Boubegra, **N. Benhalima**, M. Drissi and F. Hamzaoui" The molecular dipole moment of a nonlinear optical compound 4,4-dimethylcyanobiphenyl (DMACB): theoretical and X-ray diffraction study" *Acta Cryst.* (2010). **A66**, s232-s233 ; European Crystallographic Meeting (ECM26), 29 August – 2 September **2010**, Darmstadt, Germany
- ❖ Chouaih, **N. Benhalima**, N. Boubegra, F. Hamzaoui" *Theoretical calculation and X-ray diffraction study on a new nonlinear optical material*" First North African Crystallographic Conference – NACC 1, 23 – 26 November **2010**, Casablanca, Morocco
- ❖ A. Chouaih, **N. Benhalima**, N. Boubegra, F. Hamzaoui
"A comparative X-ray diffraction study and theoretical calculation on a nonlinear optical material" North African Conference on Computational Physics and Chemistry, December, 12 – 14, **2010**, Sidi Bel – Abbes, Algeria

Communications nationales

- ❖ Nadia Benhalima, Abd-el-Kader Chouaih, F.Hamzaoui " Ab initio and DFT methods for calculation of dipole moment (μ), polarizability (α) and the hyperpolarizability (β) of new organic material " Séminaire national sur la chimie appliquée et technologie des matériaux Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi, 19-20 octobre **2010**.

Nadia Benhalima, Abd-el-Kader Chouaih "Ab initio and DFT methods for calculation of dipole moment (μ), polarizability (α) and the hyperpolarizability (β) ARNO", Neuvième Journées de Chimie Théorique et Computationnelle Université Mentouri de Constantine, le 7-9 novembre **2010**.

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

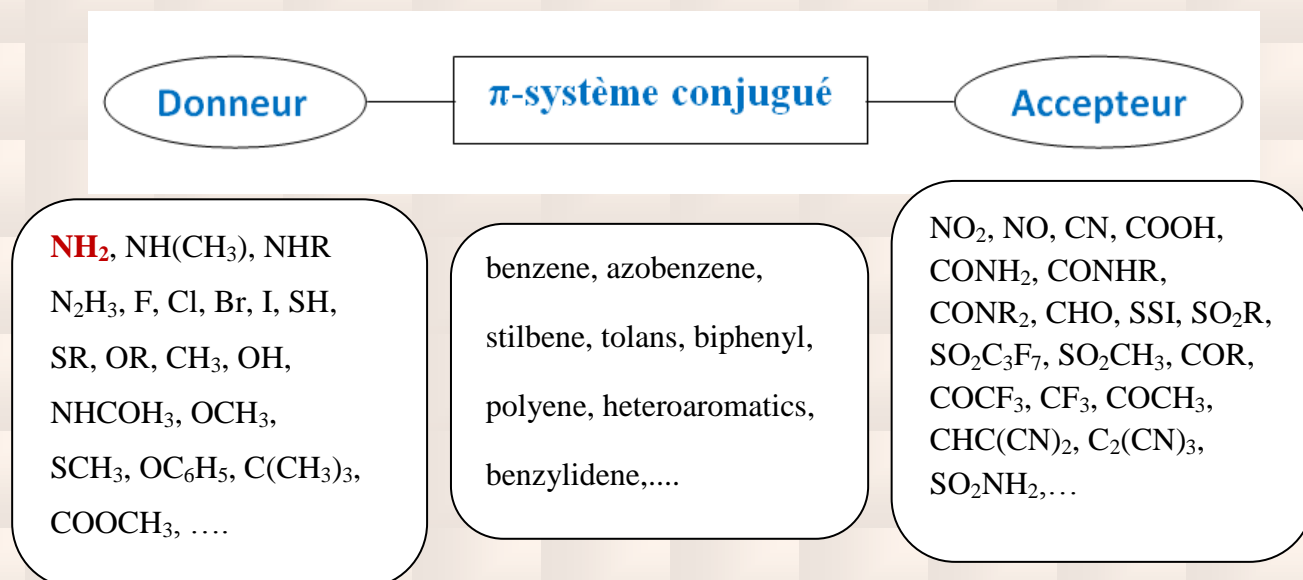
Parmi les matériaux anisotropes qui donnent lieu à ces phénomènes optiques non linéaires, ceux du second ordre ont trouvé récemment un vaste domaine d'application comme convertisseurs de fréquence. Cela a permis, entre autre, le développement des sources lasers accordables sur des larges plages spectrales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

La première observation d'un phénomène optique non linéaire (ONL) a été faite par Franken en 1961 [1] juste après l'invention du laser. Il s'agissait du doublement de fréquence d'une onde après qu'elle ait traversé un cristal de quartz. Depuis lors, les propriétés ONL sont très étudiées pour leurs multiples applications en photonique (équivalent optique de l'électronique) [2-4].

Bien que les composés ferroélectriques tels que LiNbO_3 [5, 6] constituent la quasi-totalité des matériaux disponibles commercialement, les systèmes moléculaires apparaissent très prometteurs du fait de leurs réponses ONL élevées [7] et de leur capacité à faire coexister plusieurs propriétés sur une même entité [8, 9] ce qui pourrait conduire à une commutation de l'une des propriétés par l'intermédiaire de l'autre, et amener à de nouvelles applications [10-13].

Les molécules dipolaires « push-pull » représentent la première famille de molécules qui présentent de fortes propriétés ONL quadratiques [14-18]. Ce sont en fait des molécules constituées d'un groupe électro-accepteur (A) et d'un groupe électro-donneur (D) reliés par un pont π -conjugué polarisable. Le schéma classique des molécules push-pull avec des exemples de groupes (D, A) et de ponts conjugués représenté au dessous. Les propriétés ONL de ce type de molécule sont caractérisées par un fort transfert de charge intramoléculaire

(TCI) de faible énergie. Ces molécules sont également appelées molécules en forme de bâtonnet, fortement unidimensionnelles et dipolaires moléculaires.



Dans les années 1990, J. Zyss a développé des molécules octupolaires [19-22] pour l'ONL. Ces molécules se caractérisent par une structure non-centrosymétrique tout en présentant un moment dipolaire nul à l'état fondamental et à l'état excité. Leurs principaux avantages sont leur facilité à cristalliser dans des configurations non-centrosymétriques ainsi que leur absence d'interaction dipolaire évitant ainsi la formation d'agrégats. Leur structure peut être à une, deux ou trois dimensions. Du fait de l'absence de moment dipolaire, l'orientation des chromophores par application d'un champ électrique statique n'est pas possible. La méthode utilisée est alors celle de l'orientation tout-optique [23, 24]. Cette orientation par voie optique consiste à illuminer à l'aide d'un laser à impulsion courte (une dizaine de picosecondes ou moins) un chromophore azoïque ou de type octupolaire par la superposition de deux ondes : l'une fondamentale et l'autre de second harmonique. Cette technique s'applique particulièrement aux matériaux ne présentant pas d'absorption aux fréquences excitatrices. L'orientation des chromophores se fait par excitation sélective de la polarisation [25].

Le cycle thiazole depuis sa découverte en 1887 par Hantzsch continue à occuper une place importante dans la chimie des hétérocycles. Ce cycle ne cesse de livrer de secret du port de vue synthèse et application dans le domaine pharmaceutique et industriel. [26-29].

Thiazolydène et Thiazolidinones possédant une activité biologique très importante : anti-convulsante, antibactérienne, antivirale, antidiabétique, anti H.I.V, antifongique. [30-34].

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mises en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [35], telles que les électrons, les noyaux... Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits :

- ♣ la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes.
- ♣ l'essor formidable des moyens informatiques.

La chimie assistée par ordinateur ("Computational Chemistry" en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [36]. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger. L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale. Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années : des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible

l'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calcul et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [37].

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

- ♣ les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes.
- ♣ les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi = E\Psi$, où H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

Notre étude a pour objet la détermination de la structure cristalline tridimensionnelle d'un composé hétérocyclique appartenant à la famille des thiazoles de formule chimique $C_{18}H_{14}N_2S_2O_4$ connu sous l'acronyme ARNO ((Z)-5-(4-nitro-benzyliden)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one). Les thiazoles ont fait l'objet de plusieurs études pour leurs potentielles applications dans le domaine de l'optoélectronique. L'objectif principal de ce travail consiste à étudier théoriquement les propriétés optiques non linéaires d'ARNO et les dérivés thiazolidinone. Vu l'importance de ce sujet, nous souhaitons donner une contribution dans le domaine de la recherche de nouveaux composés organiques à propriétés optiques non linéaires.

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

Dans le deuxième chapitre nous présenterons des notions théoriques relatives à la détermination de structures à partir des données de diffraction des rayons X indispensables à la compréhension de ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous avons entamé la résolution et l'affinement de la structure cristalline du composé étudié.

Dans le quatrième chapitre nous présenterons successivement :

- ❖ les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X relatifs à la résolution structurale d'ARNO à la température ambiante. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $p\bar{1}$ avec 2 molécules par maille,
- ❖ le calcul de la chimie théorique de la structure d'ARNO, nous avons utilisé la chaîne des programmes Gaussian(09) pour les calculs, et une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés.

Quelques notions théoriques d'optique non linéaire font l'objet de la première partie de cinquième chapitre, nous présentons un rappel général des propriétés optiques non linéaires dans les matériaux, nous présentons aussi une mise au point sur la détermination expérimentale et théorique de la polarisabilité linéaire et l'hyperpolarisabilité du premier ordre. La deuxième partie sera consacrée au développement des méthodes de calcul des éléments du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre. Deux techniques sont prises en considération: la théorie des perturbations couplées de Hartree-Fock CPHF, et la théorie des perturbations finies FF. Dans la troisième partie nous abordons l'étude des propriétés optiques non linéaires d'ARNO et les dérivés de thiazolidinone. On s'intéresse à l'influence de différents facteurs tels que la géométrie moléculaire, et l'effet du substituant donneur et accepteur d'électrons sur les grandeurs électriques calculables. Les résultats de cette étude peuvent servir aux chimistes expérimentateurs, soit à confirmer certaines caractéristiques expérimentales d'optique non linéaire, soit à obtenir de nouvelles informations sur des propriétés non linéaires difficilement accessibles pour les chimistes ou les physiciens dans le domaine de l'optique non linéaire.

Cette étude a permis d'aboutir à quelques conclusions que nous avons regroupées dans la dernière partie de ce mémoire, en même temps que quelques perspectives.

- [1] **Franken, P.A.**, Hill, A.E., Peters, C.W., Weinreich, G. Physical Review Letters 7 (4), pp. 118-119 (1961)
- [2] **Zyss, J.**, Chemla, D. S., Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. Academic Press: Orlando, FL (1987)
- [3] **Zyss, J.**, Molecular Nonlinear Optics. Academic Press: San Diego, CA, (1994)
- [4] **Nalwa, H. S.**, Miyata, S., Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers. CRC Press: Boca Raton, FL, (1996)
- [5] **Harper, P.**; Wherrett, B., Nonlinear Optics. Academic Press: New York, (1977)
- [6] **Saleh, B. E. A.**; Teich, M. C., Fundamentals of Photonics. Wiley: New York, (1991)
- [7] **Cheng, L. T.**, Tam, W. Stevenson, S. H. Meredith, G. R. Rikken, G. Marder, S. R., Journal of Physical Chemistry 95 (26), pp. 10631-10643(1991)
- [8] **Bousseksou, A.**, Molnár, G., Matouzenko, G., European Journal of Inorganic Chemistry (22), pp. 4353-4369(2004)
- [9] **Lacroix, P. G.**, Chemistry of Materials 13 (10), pp. 3495-3506 (2001)
- [10] **Lehn, J. M.**, Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives. VCH: Weinheim, (1995)
- [11] **Coe, B. J.**, Chemistry - A European Journal 5 (9), pp. 2464-2471(1999)
- [12] **Coe, B. J.**, Accounts of Chemical Research 39 (6), pp. 383-393(2006)
- [13] **Ward, M. D.**, Chemical Society Reviews 24 (2), pp. 121-134(1995)
- [14] **Singer, K.D.**, Sohn, J.E., King, L.A., Gordon, H.M., Katz, H.E., and Dirk, C.W., 2nd-Order Nonlinear-Optical Properties of Donor-Substituted and Acceptor-Substituted Aromatic-Compounds. Journal of the Optical Society of America B Optical Physics. 6(7): pp. 1339-1350(1989)
- [15] **Ledoux, I.** and Zyss, J., Multipolar engineering of molecules and materials for quadratic nonlinear optics. Comptes Rendus Physique,3(4): pp. 407-427(2002)
- [16] **Rentzepis, P. M.** and Pao, Y. H., Applied Physics Letters 5 (8), pp. 156-158(1964)
- [17] **G. M. Heilmer**, N. Ockman, R. Braunstein and D. A. Karner, Physical Review 134 (2A), pp. 499-507(1964)
- [18] **Orlov, R.**, Sov. Phys. Crystallogr. 11, 410(1966)
- [19] **Zyss, J.**, et Ledoux, I., Nonlinear optics in multipolar media : Theory and experiments. Chem. Rev., 94:pp.77-105(1994)

- [20] **Bredas, J.L.**, Meyers, F., Pierces, B.M., et Zyss, J., On the second-order polarizability of conjugated π -electron molecules with octupolar symmetry : The case of triaminotrinitrobenzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:pp.4928–4929(1992)
- [21] **Joffre, M.**, Yaron, D., Silbey, R.J., et Zyss, J., Second order optical nonlinearity in octupolar aromatic systems. *J. Chem. Phys.*, 97(8):pp.5607–5615(1992)
- [22] **Zyss, J.**, Ledoux, J., et Nicoud, J.F., *Molecular Nonlinear Optics*, chapitre 4., Academic press; pp. pp.129–200 (1994)
- [23] **Charra, F.**, Kajzar, F., Nunzi, J.M., Raimond, P. et Idiart, E., Light-induced second harmonic generation in azo-dye polymers. *Opt. Lett.*, 18:pp.941–943(1993)
- [24] **Fiorini, C.**, Charra, F., Nunzi, J.M., Samuel, I.D.W. et Zyss, J., Light-induced second harmonic generation in an octupolar dye. *Opt. Lett.*, 20(24):pp.2469–2471(1995)
- [25] **Fiorini, C.**, Charra, F., Raimond, P., Lorin, A. et Nunzi, J.M., All-optical induction of noncentrosymmetry in a transparent nonlinear polymer rod. *Optics Letters* 22 (24), pp. 1846-1848 (1997)
- [26] **Hui-ling, L.**; Li, I., Anthorsen T; *Molécules*, 5 :pp.1055-1061(2000)
- [27] **Martin, L.M.**; Hu, B-H. ; *Tetrahedron Letters*, 40:pp.7951-7953 (1999)
- [28] **Zhang, W.** ;Lui, H-M. ;Li C-B.,et ,ZhangW-Q. ; *Acta Cryst*, E59 :pp.26-27(2003)
- [29] **Gauzy, L.**; Merrer, Y.Le .; Depezay. J-C. ; *Tetrahedron Letters*, :pp.3705-3708(1999)
- [30] **Misra, V.S.**; Saxena, A .J. *Indian. chem. Soc.* 23(1970)
- [31] **El Rashood, K.A.**; Bayoni. S.M; *Sulfur*. 13,4, 151 (1991)
- [32] **Dash, B.C.**; Mahapatra. G.N.; *J.Proc. Ins. chemist India*, 34. 178(1967)
- [33] **Tripathy, H.**; Das, M. K.; Sahu. B; Mahapatra. G.N; *J Indian; Chem. Soc.* , 50, 417(1973)
- [34] **Kadam, S.S** ,Mahadik, K. R, Bothhara ,K.G. *Princips of Medicinal Chemistry*, v25(1997)
- [35] **Heisenberg, W.**, *Z. Physics*, 43,172(1927)
- [36] **Doucet, J.P.**; Weber, J. *Computer-aided molecular design: Theory and applications*, Academic Press, London, 266 (1996)
- [37] **Rivail, J.L.** *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Deuxième édition, Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions (1994).

I.1. Introduction

Alors qu'à la fin du XIX semblait pouvoir bientôt répondre à toutes les questions, quelques expériences comme la radiation des corps noirs ou l'effet photoélectrique (et plus tard, en 1923, l'effet **Compton**¹) étaient encore sources de phénomènes mal expliqués. Les déviations observées par rapport à la physique en place s'avérèrent fatales pour les tenants de la *fin de la physique* puisque un champ totalement novateur de la compréhension de la nature en a émergé: la mécanique quantique. Alors que la physique dite *classique* observe une continuité des grandeurs d'espace ou d'énergie, la mécanique quantique reflète le comportement discontinu de la nature à l'échelle des atomes. Une nouvelle physique a ainsi dû être développée pour tenir compte d'un monde où les électrons sont à la fois des ondes et des particules, où la position d'un atome en mouvement ne peut pas être parfaitement connue ou encore où les chats sont à la fois **morts et vivants**². Ce chapitre présente une petite partie de cette nouvelle physique en s'attachant plus particulièrement aux outils théoriques permettant de décrire des systèmes chimiques.

I.2. Théorie quantique

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

Les méthodes quantiques qui décrivent le système étudié par résolution (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron) de l'équation de Schrödinger. Parmi ces méthodes il faut distinguer celles de type Hartree-Fock (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique) qui seront employées ici. Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes post-Hartree-Fock soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contient la corrélation dynamique des électrons. Ces modèles nécessitent d'importants temps de calcul,

¹ **Arthur Holly Compton** (1892 -1962) était un physicien américain. Il est lauréat de la moitié du prix Nobel de physique de 1927 (l'autre moitié a été remise à Charles Wilson) « pour la découverte de l'effet nommé en son nom

² En référence à une image proposée par Schrödinger pour illustrer que l'état des objets quantiques est une combinaison de probabilités jusqu'à ce que l'acte d'observation détermine une des issues possibles de cet état.

ce qui limite leur domaine d'application actuellement à des systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes.

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

Les méthodes de mécanique moléculaire, qui décrivent les atomes comme des particules classiques (sans expliciter les électrons) et qui utilisent des champs de force paramétrisés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions. Cette technique offre l'avantage de pouvoir modéliser de grands systèmes tels que les protéines, mais le désagrément de n'être applicable que dans les conditions pour lesquelles la paramétrisation a été effectuée. En outre ces méthodes ne peuvent rendre compte des phénomènes impliquant des ruptures de liaisons.

I.2.1. Schrödinger, la fameuse équation

Dans l'interprétation standard de la mécanique quantique, l'état quantique, encore appelé fonction d'onde, est la description la plus complète d'un système physique. L'équation de Schrödinger [1] est une équation qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système physique dans le temps. Cette équation porte le nom de son père, **Erwin Schrödinger**³, qui l'a découverte en 1926.

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

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

Ou

³ *Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger* (1887 –1961) est un physicien autrichien. En imaginant l'équation d'évolution de la fonction d'onde associée à l'état d'une particule, il a permis le développement du formalisme théorique de la mécanique quantique. Cette équation d'onde qui tient compte à la fois de la quantification et de l'énergie non relativiste a été appelée par la suite équation de Schrödinger (pour laquelle il a reçu, en commun avec Paul Dirac, le prix Nobel de physique de 1933).

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

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

\hat{H} Est l'opérateur Hamiltonien

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

i Est l'unité imaginaire

\hbar Est la constante de Planck⁴ réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

∇^2 Est l'opérateur Laplacien⁵, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

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

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

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

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

Où E est un scalaire, appelé *valeur propre* [2] de \hat{H} . C'est l'énergie totale du système. Cette forme est souvent suffisante en chimie théorique et elle sera utilisée dans le cadre de notre étude. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système.

Citation de Schrödinger: "if we can solve this equation we know everything about the system"

⁴ *Max Karl Ernst Ludwig Planck* (1858 - 1947) est un physicien allemand. Il est lauréat du prix Nobel de physique de 1918 pour ses travaux en théorie des quanta. Il a reçu la médaille Lorentz en 1927 et le prix Goethe en 1945.

⁵ *L'opérateur laplacien*, ou simplement le laplacien, est l'opérateur différentiel défini par l'application de l'opérateur gradient suivie de l'application de l'opérateur divergence. Il apparaît dans la formulation mathématique de nombreuses disciplines théoriques, comme la géophysique, l'électrostatique, la thermodynamique, la mécanique classique et quantique. On le retrouve systématiquement dans les expressions de l'équation de Laplace, de l'équation de Poisson, de l'équation de la chaleur et l'équation d'onde..

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

L'approximation de **Born⁶-Oppenheimer⁷** [3], permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en se basant sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers et qu'ils bougent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux. Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique.

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

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

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

⁶ **Max Born** (1882 - 1970) est un physicien allemand, puis britannique. Il est lauréat de la moitié du prix Nobel de physique de 1954 pour ses travaux sur la théorie quantique.

⁷ **Julius Robert Oppenheimer** (1904 - 1967) est un physicien américain., il est considéré comme le père de la bombe atomique américaine. La communauté scientifique lui reconnaît également de nombreuses thèses concernant la naissance des trous noirs, thèses confortées par les dernières analyses astronomiques. En raison de ses prises de positions sur les risques d'une course à l'armement nucléaire, il est une des victimes du maccarthisme et il voit son certificat de sécurité révoqué. Il faut attendre 1963 pour qu'il soit réhabilité politiquement lorsque le gouvernement des États-Unis lui décerne le Prix Enrico Fermi

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

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

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

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

- ♣ Structures et énergies moléculaires
- ♣ Energies et structures des états de transition
- ♣ Fréquences de vibration
- ♣ Spectres IR et Raman
- ♣ Propriétés thermochimiques
- ♣ Energies de liaison
- ♣ Chemins réactionnels
- ♣ Orbitales moléculaires
- ♣ Charges atomiques
- ♣ Moments multipolaires
- ♣ Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques
- ♣ Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- ♣ Polarisabilités et hyperpolarisabilités
- ♣ Potentiels électrostatiques et densités électroniques
- ♣ etc.

I.2.2. Fonction d'onde et orbitales moléculaires

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

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

$$\int \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n = 1 \quad (\text{I.7})$$

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

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

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j x_i, \dots, x_n) \quad (\text{I.8})$$

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

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_j, \dots, x_n)|^2 = |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j x_i, \dots, x_n)|^2 \quad (\text{I.9})$$

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde polyélectronique respecte en même temps le principe d'exclusion de **Wolfgang Ernest Pauli**⁸ [4]. Celui-ci interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_i, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_i, \dots, x_n) \quad (\text{I.10})$$

Cette égalité n'est possible que si $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_i, \dots, x_n) = 0$. L'écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction d'onde qui tient compte de cette propriété est celle du

⁸ **Wolfgang Ernst Pauli** (1900 - 1958) était un physicien autrichien connu pour sa définition du principe d'exclusion en mécanique quantique, ce qui lui valut le prix Nobel de physique de 1945. Il est également lauréat de la Médaille Franklin en 1952.

déterminant de **John Clark Slater**⁹ [5]. Celui-ci utilise l'approximation orbitalaire dont le principe est d'écrire la fonction d'onde polyélectronique à l'aide de ce que l'on appelle "orbitale moléculaire" :

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_n(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_n) & \psi_2(x_n) & \dots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.11})$$

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

Lorsque les orbitales atomiques de plusieurs atomes interagissent, on parle d'orbitales moléculaires. Donc, tout comme la fonction d'onde, une orbitale atomique indique la probabilité de présence d'un électron autour du noyau d'un atome isolé. Cette façon d'écrire la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant est très astucieuse. On tient implicitement compte de toutes les permutations possibles pour les électrons et les spin-orbitales. D'autre part, les propriétés d'un déterminant sont exactement celles que l'on recherche pour être en adéquation avec le principe d'exclusion de Pauli. Si on permute deux lignes ou deux colonnes, un déterminant change de signe.

Permuter deux lignes revient à changer les coordonnées de spin et d'espace de deux électrons. On a donc la propriété d'antisymétrie par rapport à cet échange. De plus, un déterminant avec deux lignes ou deux colonnes identiques est nul. Si une spin-orbitale est occupée deux fois, deux colonnes seront identiques, ce qui annule la fonction d'onde.

I.2.3. Méthodes de résolution approchées

Pour la présentation des différentes méthodes de résolution approchées de l'équation de Schrödinger, nous utiliserons la notation particulière du physicien et mathématicien britannique **Paul Adrien Maurice Dirac**¹⁰ dans le but de faciliter l'écriture des équations de la mécanique quantique. Il est donc nécessaire de la définir. Celle-ci est porte le nom anglais de

⁹ **John Clark Slater** (1900 - 1976) fut un physicien et chimiste théoricien américain.

¹⁰ **Paul Adrien Maurice Dirac** (1902 - 1984) est un physicien et mathématicien britannique. Il est l'un des « pères » de la mécanique quantique et a prévu l'existence de l'antimatière. Il est co-lauréat avec Erwin Schrödinger du prix Nobel de physique de 1933 « pour la découverte de formes nouvelles et utiles de la théorie atomique ».

bracket qui signifie *crochet de parenthèse*, en l'occurrence le bra-ket $\langle \Psi | \Psi \rangle$ est composé du *bra* $\langle \Psi |$ et du *ket* $|\Psi\rangle$.

Cette notation souligne en fait l'aspect vectoriel de la fonction d'onde. Prenons par exemple une fonction d'onde totale $\Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n)$ qui est composée des orbitales $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. Le ket $|\Psi\rangle$. Définit alors un vecteur :

$$|\Psi\rangle = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_n \end{bmatrix} \quad (\text{I.12})$$

Le bra $\langle \Psi |$ est lui le complexe conjugué du vecteur $|\Psi\rangle$ (i.e. la transposition horizontale du vecteur correspondant) :

$$\langle \Psi | = [\psi_1^* \ \psi_2^* \ \dots \ \psi_n^*] \quad (\text{I.13})$$

De cette façon :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = [\psi_1^* \ \psi_2^* \ \dots \ \psi_n^*] \cdot \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_n \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^n \psi_i^* \cdot \psi_i \quad (\text{I.14})$$

La somme continue donnera :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^* \Psi \, dr \quad (\text{I.15})$$

Où : Ψ^* est la notation algébrique du complexe conjugué de Ψ .

I.2.3.1. Principe variationnel

Dans le cas idéal, un système moléculaire pour lequel on définit un opérateur Hamiltonien \hat{H} exact, admet plusieurs fonctions propres avec comme valeurs propres les énergies des différents états électroniques de la molécule. L'énergie la plus basse E_0 , correspond à l'état fondamental de la molécule dont la fonction d'onde est Ψ_0 .

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \quad (\text{I.16})$$

Dans la pratique, on ne connaît pas cette fonction d'onde exacte Ψ_0 . Même si on impose une forme particulière, comme par exemple un déterminant de Slater, il n'est pas certain qu'on ne puisse jamais la trouver ! Donc si on prend n'importe quelle fonction d'onde Ψ_{essai} valide (normalisée, son carré intégrable et satisfaisant la condition d'antisymétrie), on est certain de cette inégalité :

$$\langle \Psi_{\text{essai}} | \hat{H} | \Psi_{\text{essai}} \rangle \geq E_0 \quad (\text{I.17})$$

Ce qui veut dire que la fonction d'onde Ψ_{essai} qui donnera l'énergie E_{essai} la plus faible

(Se rapprochant donc de l'énergie exacte E_0) sera la fonction d'onde la plus proche de la fonction d'onde exacte. C'est ce qu'on appelle *le Principe variationnel* [6].

Rappelons que la façon la plus simple d'approximer la fonction d'onde poly-électronique est de l'écrire sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Cependant afin de simplifier les calculs, il est d'usage courant de remplacer ces orbitales atomiques par des fonctions mathématiques plus familières comme par exemple des fonctions *gaussiennes* contenant un certain nombre de coefficients $\{c_i\}$. L'ensemble de ces nouvelles fonctions est appelé *Base atomique*. Pour se rapprocher le plus possible de la fonction d'onde exacte, il suffira alors de faire varier les coefficients $\{c_i\}$ dans l'équation (I.4) jusqu'à obtenir l'énergie la plus basse. C'est l'approximation variationnelle de l'énergie.

I.2.3.2. Méthode du champ auto-cohérent de Hartree et Fock

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

Pour résoudre l'équation aux valeurs propres (I.4), l'idée de **Douglas Rayner Hartree**¹¹ et de **Vladimir Alexandrovitch Fock**¹² consiste d'abord à approximer la fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n spin-orbitales ψ_i . Ensuite, une deuxième approximation est faite au niveau de l'hamiltonien électronique qui est écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques appelés opérateurs de Fock $\hat{f}(i)$. Chacun de ces opérateurs $\hat{f}(i)$ représente l'influence moyenne du champ électrostatique de tous les autres électrons.

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

¹¹ **Douglas Rayner Hartree** (1897 –1958) était un mathématicien et physicien anglais. Il est connu pour son développement de l'analyse numérique et son application à la physique atomique.

¹² **Vladimir Aleksandrovich Fock** (1898 - 1974), est un physicien théoricien russo-soviétique.

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

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}}_{\sum_{i=1}^n \hat{h}_i} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{interaction } e-e} \quad (\text{I.18})$$

$$\hat{H}_{HF} = \sum_i \hat{f}(i) \quad (\text{I.19})$$

$$\hat{f}(i) = \hat{h}_i + \sum_b [\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)] \quad (\text{I.20})$$

et \hat{K}_j sont des opérateurs particuliers. \hat{J}_j est l'opérateur coulombien qui représente l'interaction de Coulomb pour un électron avec la distribution moyenne des charges des autres électrons. Lui est associée l'intégrale de Coulomb. Par exemple pour des intégrales à deux électrons, donc deux spin-orbitales occupées :

$$\hat{J}_j(x_1) \psi_i(x_1) = \left[\int \frac{|\psi_j(x_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dx_2 \right] \psi_i(x_1) \quad (\text{I.21})$$

\hat{K}_j est l'opérateur d'échange. Sans signification physique, il est simplement la conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater. Lui est associée l'intégrale d'échange :

$$\hat{K}_j(x_1) \psi_i(x_1) = \left[\int \frac{\psi_j^*(x_2) \psi_i(x_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dx_2 \right] \psi_j(x_1) \quad (\text{I.22})$$

En appliquant l'opérateur de Fock à l'orbitale atomique ψ_i on obtient l'énergie correspondante :

$$\langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \varepsilon_i \langle \psi(i) | \psi(i) \rangle \quad (\text{I.23})$$

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

$$\sum_{i,j} \langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \sum_{i,j} \varepsilon_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (\text{I.24})$$

Lorsque $i = j$, $\langle \psi(i) | \psi(i) \rangle = 1$ (caractéristique d'une fonction normalisée).

L'entité $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ est le recouvrement (partage) électronique entre les orbitales i et j qu'on notera s_{ij} .

Nous introduisons également le terme :

$$F_{ij} = \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_j \rangle \quad (\text{I.25})$$

En remplaçant (I.25) dans l'équation (I.24) on arrive alors aux équations de **Clemens Roothan**¹³ [7] :

$$\sum_{i,j} F_{ij} = \sum_{i,j} \varepsilon_i s_{ij} \Rightarrow \sum_{i,j} (F_{ij} - \varepsilon_i s_{ij}) = 0 \quad (\text{I.26})$$

L'équation (I.26) peut être exprimée par la notation matricielle suivante :

$$[F] - [\varepsilon][s] = 0 \quad (\text{I.27})$$

Où :

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

[ε] Est la matrice constituée par les énergies ε_i .

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

Comme l'équation matricielle (I.27) représente un système d'équation non-linéaire, elle ne peut être résolue que par une méthode itérative. Chaque solution à l'itération m dépendra ainsi de celle à l'itération $m - 1$.

Le calcul se poursuivra jusqu'à ce que la différence entre celles-ci soit suffisamment faible. (i.e. jusqu'à ce que le champ électrostatique provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales ressenti par un électron soit stationnaire). C'est le critère de convergence.

Cette procédure est la méthode du champ auto-cohérent notée SCF (pour l'anglais *Self Consistent Field*).

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

$$\langle \Psi | \hat{H}_{HF} | \Psi \rangle = E_{HF} = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (\text{I.28})$$

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais Restricted Hartee-Fock et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais Unrestricted Hartee-Fock [8,9]. Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites *fermées* contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites *ouvertes* et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin α et β . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

Il faut également remarquer que, dans le cadre de la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée

¹³ **Clemens C.J. Roothaan** (1918) est un physicien néerlandais.

électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation.

I.2.3.3. Bases d'orbitales atomiques

Les méthodes *ab initio* permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètre de lissage ou de données expérimentales. Cependant, une des approximations inhérentes à ces méthodes consiste en l'introduction d'un ensemble de fonctions de base.

Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies d'après l'équation (I.21 et I.22) comme des combinaisons linéaires de fonctions mono-électroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs.

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

- ♣ Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais Slater Type Orbitals [10]
- ♣ Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais Gaussian Type Orbitals [11]
- ♣ Les fonctions de base numérique
- ♣ Les ondes planes

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

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

où N est un facteur de normalisation, χ est l'exposant orbitalaire, n,l,m sont les nombres quantiques et Y_{lm} , est une fonction harmonique sphérique usuelle.

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

Les orbitales de type Gaussienne peuvent être formulées comme suit :

$$\chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_A) = P(\vec{r} - \vec{R}_A) \sum_p d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |\vec{r} - \vec{R}_A|) \quad (\text{I.30})$$

Où g_p et $P(\vec{r})$ sont définies par :

$$\begin{cases} g_p(\alpha, \vec{r}) = e^{-\alpha r^2} \\ P(\vec{r}) = Cx^n y^m z^l \end{cases} \quad (\text{I.31})$$

Chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position \vec{R}_A . Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitaux atomiques correspondants aux solutions des équations HF pour les atomes isolés. La partie angulaire $P(r)$ de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. En fonction du degré de ce polynôme 0,1,2, ..., *ect*, il sera possible de définir des gaussiennes de type s, p, d, etc. La partie radiale de la fonction est définie, pour sa part, comme une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, g_p . Les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO (les coefficients et exposants du polynôme, les coefficients $d_{p\mu}$ et les exposants $\alpha_{p\mu}$ de la contraction) sont fixés et définissent la base de travail.

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale, les primitives à petit exposant - qui sont diffuses - ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les STO [12].

En pratique les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO).

La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

Si cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r \rightarrow \infty$), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$), est assez mauvaise. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées. Ces dernières diffèrent par le nombre des fonctions contractées et les coefficients de contraction. On appelle une fonction gaussienne contractée (CGTO) une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTOs) :

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO}$$

d_λ étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive g_λ . k est le degré de contraction.

On peut ainsi définir les bases suivantes :

- ♣ La base single- ζ ou SZ dans le cas d'une seule contraction
- ♣ La base double- ζ ou DZ dans le cas de 2 contractions
- ♣ La base triple- ζ ou TZ dans le cas de 3 contractions
- ♣ etc...

Par exemple, une base DZ est construite en doublant le nombre de fonctions de base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision.

On peut également privilégier les orbitales de valence avec des bases Split-Valence – SV – qui sont construites en augmentant uniquement le nombre de fonctions de la couche de valence et en ne conservant qu'une seule fonction de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur.

Au final, l'ajout de fonctions de polarisation permettra d'accroître la qualité des résultats ; ces fonctions décrivant la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

A partir de là, les bases dites de Pople [13,14] sont de type Split Valence et définies par :

- ♣ n-ijG pour les bases DZ (pour la valence),
- ♣ n-ijkG pour les bases TZ (pour la valence),

où n est le nombre de primitives pour les orbitales internes et i, j, k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. L'adjonction de fonction de polarisation amènera à une notation du type n-ijG**.

Par exemple, la base 3-21G est une Split Valence-Double Zeta (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives.

Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes : les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive. La base 6-311G est une Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ) dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

D'autres bases gaussiennes ont été proposées par Dunning et Huzinaga [55,56]. Malgré les divers perfectionnements apportés à la base gaussienne, l'utilisation de ces bases présente

plusieurs inconvénients [57]. Pour cette raison, la recherche d'une base plus fiable et plus pratique reste toujours un centre d'intérêt de première importance des chimistes théoriciens, et on assiste ces dernières années à un retour, même s'il est un peu timide, vers les orbitales de Slater de qualité supérieure à celle des GTOs [58]. On note également que plusieurs programmes moléculaires utilisant les STOs commencent à faire leur apparition. A titre d'exemple, nous citons les programmes ALCHEMY [57], STOP [59] et ADF (Amsterdam Functional Theory) [60].

Le code de calcul GAUSSIAN09 [61] dispose d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation, les fonctionnelles hybrides γ sont présentes, d'autre part, il est possible d'ajuster la B3LYP en la transformant en B3LYP** par l'ajout des mots clés correspondants. C'est avec ce code de calcul que nous avons pu optimiser les structures et calculer ainsi les propriétés ONL à partir de ce code de calcul.

a. Base minimale, fonction de polarisation, fonction diffuse

Les plus petites bases utilisées sont appelées bases minimales, et sont typiquement constituées du nombre minimum d'orbitales atomiques requis pour représenter tous les électrons de chaque atome. Les résultats obtenus avec une telle base peuvent cependant parfois mal simuler les données expérimentales.

L'utilisation des bases de fonctions provenant d'un calcul atomique dans le traitement des molécules reste insatisfaisante, même si les exposants sont réoptimisés. En effet, il faut tenir compte du fait que dans la molécule, les atomes subissent une déformation du nuage électronique, et des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut être pris en compte par l'introduction de fonctions supplémentaires dans la base atomique, dit de polarisation. L'ajout de ces fonctions est très utile dans le but d'avoir une bonne description des grandeurs telles que l'énergie de dissociation, les moments dipolaires et multipolaires,...etc. Ces fonctions nous permettent d'augmenter la flexibilité de la base en tenant compte de la déformation des orbitales de valence lors de la déformation de la molécule. Ces orbitales sont de type p, d pour l'hydrogène ; d, f et g pour les atomes de la 2^{ème} et 3^{ème} période, ..., etc. Les orbitales de polarisation, qui sont des OA de nombre quantique l plus élevé que celui des OA de valence, sont très utiles pour la localisation des

états de transitions. En effet, dans une réaction, des liaisons se coupent, d'autres se créent. Il est donc essentiel de pouvoir bien décrire les déformations du nuage électronique. Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitales atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe +, signifiant la présence d'orbitales diffuses, celle des orbitales de polarisation est notée par un astérisque (*). Par exemple la base 6-31+G* désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses, et de polarisation sur les atomes lourds ; 6-311++G* est une base SV-TZ 6-311G avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, et des orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds.

b. Pseudo-potentiels de cœur

Par ailleurs, tous les électrons d'un système ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes, les électrons de cœur, ne participent pas directement à la formation de liaisons chimiques. La réactivité chimique d'un atome dépend en effet principalement de ses électrons de valence. Pour faciliter les calculs, il est ainsi parfois plus commode de remplacer les électrons de cœur par un pseudo-potentiel. La dimension de la base est par conséquent réduite, puisque seuls les électrons de valence sont traités explicitement, et les temps de calcul diminués, tout en ne perdant quasiment pas d'information sur les propriétés physico-chimiques du système. Ceci est particulièrement utile lorsque le système étudié contient des atomes lourds. La base Lanl2DZ, utilisée dans ce travail, est de ce type.

I.2.3.4. Méthodes post-Hartree-Fock

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

Il existe un grand nombre de solutions post-HF [15]. On distingue essentiellement deux catégories :

- ♣ les méthodes perturbatives dont on citera la méthode Møller-Plesset (MP) ;
- ♣ les méthodes dites *multi-configurationnelles* dont on citera la méthode d'interaction de configurations (CI). Elles sont présentées ici à titre informatif afin de donner au lecteur une vue d'ensemble des méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger basées sur la fonction d'onde.

♣

a. Interaction de configurations (CI)

Cette méthode corrige celle de Hartree-Fock en introduisant la fonction d'onde totale de façon plus étendue, plus précise. L'idée est d'introduire l'interaction électronique en définissant de nouvelles orbitales fictives *virtuelles* et de les ajouter aux orbitales réelles occupées telles qu'elles sont définies dans la méthode HF. Ceci est la signification du terme *configuration*. Ensuite, On autorisera les électrons qui se trouvaient dans les orbitales réelles à occuper ces orbitales virtuelles. Ce qui veut dire, en fait, qu'on introduit des excitations. D'où le terme *interaction*.

Tout comme la fonction d'onde d'HF, ces nouveaux états seront eux aussi décrits par des déterminants de Slater. La nouvelle fonction d'onde sera alors la combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. En théorie une combinaison linéaire de tous les déterminants construits sur une base infinie d'orbitales donnerait lieu à la fonction d'onde exacte :

$$\Psi_{CI}^{exacte} = a_0 \Psi_{HF} + \sum_{i a} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij ab} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (I.32)$$

Où :

Ψ_{CI}^{exacte} est la fonction d'onde de l'état fondamental du système

Ψ_{HF} est le déterminant de HF

Ψ_i^a est le déterminant correspondant à l'excitation d'un électron de l'orbitale réelle i vers l'orbitale virtuelle a (simple excitation)

Ψ_{ij}^{ab} est le déterminant de l'excitation de deux électrons des orbitales réelles i ; j vers les orbitales virtuelles a ; b (double excitation)

Dans la pratique, la notion de l'infini est insaisissable. Le nombre de déterminants utilisé n'est jamais infini. Mais en prenant tous les déterminants possibles et en optimisant tous les coefficients de manière variationnelle on obtient l'énergie de corrélation la plus précise pour la base choisie. Ce calcul est appelé *CI complet* (pour l'anglais : full CI). Cependant, le

nombre de déterminants à définir dépend du nombre d'électrons que le système contient et du nombre des fonctions de base qui décrivent ces électrons. Chaque combinaison [électron, fonction de base] est définie par un déterminant. Dans le cas d'un système à n électrons, et N fonctions de bases atomiques, le nombre de déterminants pour un *full CI* est égal à $\frac{n!}{N!(N-n)!}$.

La limite est très vite atteinte rien qu'au niveau du stockage de ce nombre important de déterminants dans la mémoire de l'ordinateur. Ce qui est d'usage alors est de s'arrêter à la deuxième ou la troisième excitation dont le résultat est déjà très satisfaisant.

b. Méthode des perturbations Møller¹⁴-Plesset¹⁵ (MP)

Le principe de la méthode des perturbations est relativement simple. Il consiste à séparer un problème particulier en une partie connue que l'on sait exactement résoudre et une petite perturbation. **Christian Møller** et **Milton Spinoza Plesset** [16], en 1934, ont adapté ce principe à l'équation de Schrödinger. La partie connue du problème est l'Hamiltonien de Hartree-Fock qu'on sait maintenant résoudre, et que l'on notera \hat{H}_0 .

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

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda v \quad \text{avec } \lambda \text{ paramètre de perturbation} \quad (\text{I.33})$$

$$v = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_i \sum_j \frac{1}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} - (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (\text{I.34})$$

L'équation de Schrödinger perturbée s'écrit alors :

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda v)|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (\text{I.35})$$

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

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

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots \quad (\text{I.36})$$

¹⁴ **Christian Møller** (1904- 1980) était un chimiste et physicien danois qui a fait des contributions fondamentales à la théorie de la relativité, la théorie de la gravitation et de la chimie quantique.

¹⁵ **Milton Spinoza Plesset** (1908 - 1991) était un physicien américain qui a travaillé dans le domaine de la mécanique des fluides et de l'énergie nucléaire.

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \lambda^3 \Psi_i^{(3)} + \dots \quad (\text{I.37})$$

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

$$\begin{cases} \text{Ordre 0} \Rightarrow (H_0 - E_i^{(0)})\Psi_i^{(0)} = 0 \\ \text{Ordre 1} \Rightarrow (H_0 - E_i^{(0)})\Psi_i^{(1)} = (E_i^{(1)} - v)\Psi_i^{(0)} \\ \text{Ordre 2} \Rightarrow (H_0 - E_i^{(0)})\Psi_i^{(2)} = (E_i^{(1)} - v)\Psi_i^{(1)} + E_i^{(2)}\Psi_i^{(0)} \end{cases} \quad (\text{I.38})$$

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

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{I.39})$$

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

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | v | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{I.40})$$

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

$$E_i^{(2)} = \sum_{i,j} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | v | \Psi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (\text{I.41})$$

Le développement final de cette équation donne :

$$E_i^{(2)} = \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{\langle ia|jb \rangle - \langle ib|ja \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (\text{I.42})$$

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

L'énergie totale est la somme des énergies obtenues à l'ordre 0,1,2, ..., et n . Ce développement de l'énergie de corrélation en termes de perturbation a été d'abord énoncé par Rayleigh et Schrödinger. Møller-Plesset n'ont fait que l'adapter à l'Hamiltonien Hartree Fock et l'utiliser comme Hamiltonien à l'ordre zéro.

Remarque

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

remplaçant la fonction d'onde par une fonctionnelle qui est 'la densité électronique' $\rho(x, y, z)$ qui ne dépend de 3 variables seulement.

I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent **Thomas**¹⁶ (1927), **Fermi**¹⁷ (1927, 1928) et Dirac (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie. Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

I.3.1. Fondement de la théorie DFT :

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

La DFT s'appuie en effet sur un tout autre objet : la densité électronique (dans un système électronique le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelée la densité électronique pour cet état) [17]. Là est justement la révolution. Quoi de plus compliqué que la fonction d'onde ? Une fonction de n électrons avec chacun quatre variables

¹⁶ **Llewellyn Hilleth Thomas** (1903 - 1992) était un physicien et mathématicien britannique qui a fait des contributions à la physique atomique.

¹⁷ **Enrico Fermi** (1901 -1954) est un physicien italien. Ses recherches serviront de socle à l'exploitation de l'énergie nucléaire.

(une de spin s et trois spatiales \vec{r}). Pierre Hohenberg¹⁸ et Walter Kohn¹⁹, nous proposent une alternative : la seule et unique densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui n'a que trois variables quelque soit le nombre d'électrons. De plus, c'est une observable physique mesurable par diffraction des rayons X.

$$\rho(\vec{r}) = n \int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (\text{I.43})$$

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

La formulation de la DFT est justifiée par les deux théorèmes de **Hohenberg²⁰-Kohn** (H-K) qui relie des systèmes de n électrons sans interactions dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ à la densité électronique du système réel. Le système de n électrons est caractérisé par l'Hamiltonien suivant : $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + V_{ext}(\vec{r})$

I.3.2. Premier théorème H-K [18] nous dit que si nous connaissons la densité électronique du système dans un potentiel externe V_{ext} également connu, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Cela signifie que l'énergie ainsi que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental et deviennent alors une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.44})$$

Hohenberg et Kohn décrivent la fonctionnelle énergie totale comme ceci :

$$E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I.45})$$

Où $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn indépendante du potentiel externe V_{ext} et définie comme ceci :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (\text{I.46})$$

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

$V_{e-e}[\rho]$ La fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron

¹⁸ **Pierre C. Hohenberg** (1934) est un physicien théoricien français- américain, qui travaille principalement sur la mécanique statistique.

¹⁹ **Walter Kohn** (1923) est un physicien autrichien, naturalisé américain. Il est lauréat de la moitié du prix Nobel de chimie de 1998.

I.3.3. Second théorème H-K [18, 19] nous montre comment il est possible de déterminer $\rho(\vec{r})$ en incorporant le principe variationnel [20, 21] à l'énergie E_0 de l'état fondamental. La densité de l'état fondamental est celle qui donnera lieu à l'énergie la plus basse :

$$E[\rho] \geq E_0 \quad (\text{I.47})$$

Cependant l'existence de cette solution ne permet pas pour autant d'obtenir l'énergie exacte E_0 . La fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ ne peut malheureusement pas être calculée de façon exacte car les fonctionnelles $T[\rho]$ et $V_{e-e}[\rho]$ ne sont pas connues explicitement. En effet, les énergies cinétique et potentielle d'un gaz d'électrons en interaction sont inconnues.

Walter Kohn et Lu Jeu Sham ont alors reformulé l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn en extrayant des fonctionnelles $T[\rho]$ et $V_{e-e}[\rho]$ les parties non-classiques (quantiques) et en les rassemblant dans une seule et nouvelle fonctionnelle appelée *d'échange-corrélation* noté $E_{XC}[\rho]$. [22].

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{I.48})$$

Où

$$T_s[\rho] = \sum_i \langle \psi_i | \frac{-1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (\text{I.49})$$

est l'énergie cinétique des électrons qui n'interagissent pas (approximation de l'énergie cinétique réelle).

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{I.50})$$

Est l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons (également appelée potentiel de Hartree)

$E_{XC}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation [23, 24, 25] qui contient la partie non classique de l'énergie de répulsion, mais aussi l'écart de T_s par rapport à $T[\rho]$.

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{e-e}[\rho] - J[\rho]) \quad (\text{I.51})$$

L'intérêt de cette reformulation introduite par Kohn et Sham [18, 26] est que l'on peut maintenant appliquer ces équations pour chaque électron individuellement et ainsi définir un hamiltonien monoélectronique.

On arrive alors aux équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie au début de ce chapitre, peuvent être résolues $V_{XC} = \partial E_{XC}[\rho]/\partial \rho$ qui contient en plus de l'échange et la corrélation électronique les corrections de l'énergie cinétique [27, 28, 29] est connu :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho} + V_{\text{ext}}(r) + V_{XC} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I.52})$$

$\psi_i(r)$ Sont appelées les orbitales KS. Ce sont les plus bas états propres ayant ε_i comme valeurs propres. La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales $\psi_i(r)$ à la condition que la fonction d'onde correspondante $|\Psi\rangle = \sqrt{\frac{1}{N!}} |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n\rangle$ donne par minimisation la densité exacte de l'état fondamental.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n \sum_s |\psi_i(s, r)|^2 \quad (\text{I.53})$$

La solution de Kohn-Sham dépend d'elle-même. En effet, le potentiel de Kohn-Sham dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants. Ces dernières dépendent à leur tour du potentiel calculé à partir de la densité, etc ...

Cette approche conduit donc, comme avec la méthode de Hartree-Fock, à un traitement SCF. En partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stationnaire où ces différentes valeurs n'évoluent plus.

Le problème est qu'une forme exacte et utilisable de la fonctionnelle d'échange- corrélation $E_{XC}[\rho]$ n'est toujours pas connue à ce jour.

Il existe beaucoup d'approximations pour lesquelles les parties d'échanges et de corrélations sont souvent séparées.

Pour qu'une fonctionnelle soit valide, elle doit obéir à deux conditions. La première condition contraint la fonctionnelle à donner des résultats en accord avec l'expérience. Pour cela, sir John Anthony Pople (prix Nobel de chimie en 1998) à développé une procédure de validation nommée test "Gaussian-n" [30, 31, 32, 33].

La deuxième condition contraint la fonctionnelle à être en accord avec les caractéristique physiques et mathématiques du trou d'échange-corrélation. La notion de trou d'échange-corrélation n'est autre que les trous de Fermi et de Coulomb et est représentée par h_{XC} (pour l'anglais, exchange-correlation hole) :

$$h_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_2) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I.54})$$

Où :

$f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ Est la fonction de corrélation de paires tenant compte de la corrélation de Fermi et de Coulomb dans l'interaction entre deux électrons. Elle satisfait la relation suivante :

$$\int \rho(\vec{r}_2) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (\text{I.55})$$

Le trou de Fermi est l'endroit où deux électrons de même spin sont interdits. Il présente donc l'échange :

$$\int h_X \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (\text{I.56})$$

Le trou de coulomb correspond au point de rebroussement de deux électrons. Il présente donc la corrélation :

$$\int h_C \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0 \quad (\text{I.57})$$

Cependant le trou d'échange-corrélation ne contient aucune information sur la partie de l'énergie cinétique quantique qui se trouve dans E_{XC} . Un moyen simple de considérer cette contribution ainsi que les composants quantiques de l'interaction électronique est la connexion adiabatique [34, 25, 35, 24]. Par analogie avec le concept thermodynamique d'un processus adiabatique, il est possible de concevoir une connexion entre le système irréel non-interagissant et le système réel interagissant tout en gardant la densité fixe grâce au paramètre λ dit "force de couplage" variant de 0 à 1.

L'application de ce concept aboutit à l'utilisation de la moyenne sphérique du trou d'échange corrélation $\bar{h}_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ plutôt que le trou lui même h_{XC} .

$$\bar{h}_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_0^1 h_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\lambda \quad (\text{I.58})$$

Il existe plusieurs familles de fonctionnelles d'échange-corrélation dont l'objectif maintenant est de reproduire au mieux les caractéristiques physiques de \bar{h}_{XC} . Nous citerons dans ce manuscrit les plus usuelles.

I.3.4. Approximation de la densité locale LDA (pour l'anglais, Local Density Approximation)

La fonctionnelle LDA est définie par $E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$

Cette approximation se base sur le modèle du gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$, où ε_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation par particule. Dans ce terme il est possible de séparer la contribution d'échange ε_X de la contribution de corrélation ε_C

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I.59})$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" (symbolisé par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_{XC}^S(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.60})$$

La partie corrélation $\varepsilon_C(\rho(\vec{r}))$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [9] a obtenu le plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [36].

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant sur des portions infinitésimales les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique. Cependant, la LDA est étonnamment efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

Malgré que cette approximation apporte une grande amélioration par rapport aux résultats "Hartree-Fock", on reste encore imprécis.

I.3.5. Approximation du gradient généralisé GGA (pour l'anglais, Generalized Gradient Approximation)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un

premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{XC}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GEA}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int C_{XC}(\rho(\vec{r}))\frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})}d\vec{r} + \dots \quad (I.61)$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (I.62)$$

Où ε_{XC} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Ici encore les contributions d'échange et de corrélation sont séparées :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (I.63)$$

L'autre grand défaut de l'approximation LDA se situe dans la partie d'échange. Une formulation améliorée fut alors proposée :

$$\varepsilon_X = E_X^{LDA} - \int F(s(\vec{r}))\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})d\vec{r} \quad (I.64)$$

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})} \quad (I.65)$$

Nous pouvons ainsi citer les fonctions de Becke (B88) [37], celles de Perdew (PW86) [38] et celles de Handy et Cohen (OPTX) [39].

♣ B88

La fonctionnelle d'échange B88 est basée sur une analyse dimensionnelle et sur un comportement asymptotique correct de la densité d'énergie d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta s^2}{1+6\beta \sinh^{-1}(s)} \quad \text{avec } \beta = 0.042 \text{ ua} \quad (I.66)$$

β est un paramètre empirique déterminé par une analyse des moindres carrés des énergies d'échange des six atomes de gaz rares (de He à Rn).

La fonctionnelle de Perdew et Wang (PW91) [40] provient d'une modification de cette fonctionnelle pour qu'elle satisfasse à certaines conditions de mise à l'échelle.

♣ PW86

Cette fonctionnelle est basée sur une analyse de l'expansion du gradient du trou d'échange corrélation autour de sa forme LSDA.

$$F^{PW86}(s) = \left[1 + 1.296 \left(\frac{s}{p} \right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p} \right)^6 \right]^{\frac{1}{15}} \quad \text{avec } p = (24\pi^2)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.67})$$

La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [41] est une modification de cette fonctionnelle. Il est intéressant de remarquer que ni PW86, ni PBE ne contiennent de paramètres empiriques.

I.3.6. Fonctionnelles hybrides

Quand Kohn et Sham proposèrent leur approche en 1965, ils avaient mentionné l'intérêt d'avoir un terme d'échange exact. Ils avaient déjà formalisé une expression formelle pour l'énergie d'échange-corrélation, basée sur l'approximation de Hartree-Fock, alors que le terme de corrélation restait inchangé par rapport à celui de la LDA. L'utilisation de cette fonctionnelle permettait au potentiel effectif d'avoir un comportement asymptotique correct.

Bien que fonctionnant correctement sur les atomes, les résultats sont décevants pour les molécules. La GGA donne de meilleurs résultats. La raison en est le caractère artificiel de la séparation des termes d'échange et de corrélation : en combinant le terme d'échange non local provenant de l'équation HF, avec un trou de corrélation local (LDA), l'auto-cohérence de la description du trou local a été perdue. Pour cela, le choix de Becke était d'utiliser différemment l'échange exact, en incluant une partie de celle-ci dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation [42]. L'expression résultante se compose de trois paramètres ; par suite, elle est désignée par B3 [43] :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C \Delta E_C^{PW91} \quad (\text{I.68})$$

Les coefficients a_0 , a_X et a_C sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales. E_X^{exact} représente ici l'énergie d'échange exacte obtenue à partir d'un calcul HF. a_0 peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système. a_X et a_C aident à optimiser les corrections du gradient pour l'échange et pour la corrélation. Il s'agit donc dans l'équation ci-dessus de prendre en compte l'échange exact de la manière la plus simple et de retrouver la limite du gaz d'électrons uniforme. Un résultat intéressant de cette approximation est la précision améliorée sur les énergies, meilleure que celle obtenue en utilisant l'approximation GGA. A titre d'exemple, l'énergie d'échange-

corrélation dans le cas de la fonctionnelle hybride B3LYP [44, 45, 46] (constituée de la fonctionnelle B88 à trois paramètres et de la fonctionnelle de corrélation LYP de Lee, Yang et Parr [C. Lee, Yang W]) s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_{XC} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSDA} \quad (I.69)$$

avec $a = 0.2$, $b = 0.72$ et $c = 0.81$. Les paramètres a , b et c sont des quantités semi empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de systèmes [47]. Reiher a proposé une nouvelle paramétrisation de cette dernière fonction, appelée B3LYP*, diminuant la contribution d'échange de 0,20 à 0,15 [48]. Contrairement à la GGA, elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires à base de métaux de transition et de ligands. Notons qu'au cours de ce travail, nous avons utilisé essentiellement les fonctionnelles B3LYP.

Remarque

Il est fort intéressant de noter que n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une méthode peut être combinée avec n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une autre méthode. Par exemple, la notation BLYP/6-31G* indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, avec les orbitales de Kohn et Sham (KS) développées sur base gaussienne de type 6-31G*.

I.3.7. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, métaux de transition...) pour

de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou vander Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TD-DFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités.

I.4. Méthodes semi-empiriques

La plus grande partie du temps nécessaire aux méthodes *ab initio* est consacrée au calcul et à la manipulation des intégrales. Les méthodes semi-empiriques ont pour but de diminuer le temps imparti à ces calculs et notamment celui utilisé pour le calcul des intégrales bi-électroniques. Toutes les méthodes semi-empiriques se basent sur les mêmes principes. Tout d'abord, seuls les électrons de valence sont pris en compte. On tient compte des électrons de cœur soit en atténuant la charge du noyau soit en introduisant des fonctions supplémentaires afin de modéliser les effets de répulsion combinés du noyau et des électrons de cœur. Ensuite, une base minimale est utilisée pour décrire les électrons de valence.

Enfin, la principale approximation des méthodes semi-empiriques est l'approximation ZDO (Zero Differential Overlap). Elle consiste à négliger les produits de fonctions de base correspondant à un même électron localisé sur des atomes différents. Cette approximation a les conséquences suivantes :

- ♣ La matrice de recouvrement est égale à la matrice identité, donc
- ♣ Les intégrales mono-électroniques à trois centres sont nulles
- ♣ Les intégrales bi-électroniques à trois ou quatre centres sont négligées.

Pour ce travail, seules les méthodes AM1 (Austin Martin 1) et PM3 (Paramétrisation Model 3) ont été utilisées. Ces deux modèles se basent sur le modèle MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) dont ils sont des paramétrisations différentes.

Les méthodes semi-empiriques négligent un grand nombre des intégrales multicentriques du terme de répulsion électroniques. Cette réduction du nombre d'intégrale à calculer permet d'utiliser des fonctions de base de Slater pour développer les orbitales atomiques. En outre, seules les orbitales atomiques de la couche de valence sont utilisées. Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la procédure SCF, ainsi que toutes les intégrales biélectroniques à trois ou quatre centres. Suivant la méthode de calcul utilisée, certaines intégrales biélectroniques sont également négligées. Parmi les méthodes semi-empiriques existantes, nous pouvons citer les méthodes de type NDDO [49] (Neglect of Diatomic Differential Overlap) comme AM1 [50] ou PM3 [51, 52], dans lesquelles toutes les intégrales faisant intervenir le recouvrement différentiel de deux orbitales centrées sur deux atomes différents sont négligées, ou encore la méthode CNDO [53] (Complete Neglect of Differential Overlap) dans laquelle les recouvrements différentiels sont complètement négligés.

La méthode la plus récente proposée par James J. P. Stewart en 2007 [54] utilisée en chimie quantique, réécrite à partir de la base avec un nouveau paramétrage plus précis pour tous les principaux éléments et les métaux de transition. De plus de 9000 composés ont été utilisés pour développer la nouvelle méthode PM6 à partir de PM3 et PM5. Cela se compare à seulement 39 composés utilisés à MNDO, environ 200 composés utilisés à AM1, et d'environ 500 composés utilisés en PM3.

Au coût d'une précision moindre, les méthodes semi-empiriques permettent le traitement quantique des systèmes dont la taille est importante. Dans cette approximation on peut également envisager de mener des études nécessitant la répétition d'un grand nombre de calculs quantiques.

I. 5. Conclusion

Historiquement, la description de système chimique par la mécanique quantique a commencé par un formalisme très peu intuitif au début du XXème siècle. En effet, la fonction d'onde est un concept difficile à concevoir pour le cerveau humain habitué à des espaces à trois, voir quatre dimensions (la fonction d'onde en possède 4N). Pourtant, c'est dans ce cadre à priori peu propice que s'est développée une théorie puissante: le formalisme Hartree-Fock. Les équations de Hartree-Fock, ou *ab initio*, négligent l'énergie de corrélation mais peuvent être résolue d'une manière exacte au prix d'une coûteuse méthode de calcul de

l'énergie d'échange inter-électronique. Des variantes utilisant des paramètres expérimentaux, les méthodes semi-empiriques, permettent d'améliorer les résultats et d'alléger les calculs, mais malgré tout le concept de fonction d'onde reste difficile d'accès et les systèmes étudiés de taille moyenne voire petite (molécules organiques, complexes peu importants ou systèmes très symétriques). D'un autre côté, et malgré des tentatives infructueuses dans les années 20, une approche conceptuellement simple basée sur la densité électronique a été plus longue à émerger. En effet, il a fallu les théorèmes de Hohenberg et Kohn, en 1964, pour que la DFT prenne son essor. A titre de comparaison, les premières méthodes semi-empiriques ont été mises au point à partir des années 60.

La DFT stipule que la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental d'un système chimique revient à connaître l'équivalent de sa fonction d'onde et du potentiel de ses noyaux. Les équations de Kohn-Sham fournissent un outil de travail exact pour évaluer l'énergie d'un tel système chimique, mais l'exactitude en question est confrontée à un problème majeur: aucune expression exacte pour évaluer le potentiel d'échange-corrélation n'a été trouvée à ce jour. Néanmoins, des approximations satisfaisantes ont été proposées et permettent déjà d'obtenir des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes chimiques. L'approche locale ou "semi-locale" (le gradient de densité est techniquement estimé par l'exploration de la densité autour du point considéré) utilisée pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation permet de simplifier considérablement l'effort numérique par rapport au formalisme *ab initio*. Grâce à cette simplification dans la méthode de calcul, des systèmes bien plus importants peuvent être étudiés, et ce avec une précision parfois meilleure qu'avec les méthodes Hartree-Fock. Bien sûr, la DFT comporte encore des lacunes, notamment dans le cadre des états excités, mais elle a apporté une approche un champ très dynamique de la recherche actuelle en chimie théorique.

- [1] **Schrödinger ,E.**, Ann. Physik 84, 361 (1926)
- [2] **Atkins ,P. W.**, Physical Chemistry, Oxford university press, 1990, 4ème édition
- [3] **Born ,M. et Oppenheimer, J. R.**, Ann. Physik 84 (1927)
- [4] **Pauli ,W., Pauli, Z. x.**, 31, 765 (1925)
- [5] **J. C. Slater**, Phys. Rev. 34, 1293 (1929)
- [6] **Szabo ,A. et Ostlund, N. S.**, "Modern Quantum Chemistry". McGraw-Hill, New York (1982).
- [7] **Roothaan ,C.C.J.**, Rev. Mod. Phys., 23 :69 (1951)
- [8] **Slater ,J. C.**, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- [9] **Vosko ,S.H.**, Wilk, L., and Nusair, M., Can. J. Phys., 58 :1200 (1980)
- [10] **Slater ,J. C.**, Phys. Rev. 57, 57 (1930)
- [11] **Boys ,S. F.**, Proc. Roy. Soc. (London) A200, 542 (1950)
- [12] **Clementi ,E.**, IBM J. Res et Dev. 9, 2 (1965)
- [13] **Pople ,J. A.**, Ditchfield ,R., et Hehre ,W. J., J. Chem. Phys. 54, 724 (1971)
- [14] **Pople ,J. A.**, Ditchfield ,R., et Hehre, W. J., J. Chem. Phys. 56, 2257 (1972)
- [15] **Botschwina ,P.**, Schmatz ,S., "The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions", John Wiley and Sons Ltd, Edited by T. Baer, C.Y. Ng and I. Powis (1996)
- [16] **Møller, C. and Plesset ,M. S.** Phys.Rev, 46: 618 (1934)
- [17] **Parr ,R. G.**, Donnelly ,R.A., Levy ,M., Levy ,W.E. x, J. Chem. Phys., 68, 381(1978)
- [18] **Hohenberg ,P. and Kohn ,W.**, Phys. Rev., 136: B864 (1964)
- [19] **Parr ,R. G., Yang ,W.**, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press New-York (1989)
- [20] **Levy ,M.**, Proc. Natl. Acad. Sci. 76, 6062 (1979)
- [21] **Levy ,M.**, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982)
- [22] **Kohn ,W. et Sham, L. J.**, Phys. Rev. A 137, 1697 (1965)
- [23] **Harris ,J. et Jones ,R. O.**, J. Phys. F 4, 1170 (1974)
- [24] **Harris ,R. A.**, J. Chem. Phys. 81, 2403 (1984)
- [25] **Gunnarson ,O. et Lundqvist, B. I.**, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976)
- [26] **Ziegler ,T.**, Chem. Rev., 91, 651(1991)
- [27] **Becke ,A. D.**, J. Chem. Phys., 88, 1053 (1988)
- [28] **Thomas ,L. H.**, Proc. Camb. Phil. Soc., 23, 542 (1927)
- [29] **Fermi ,E.**, Rend. Accad. Lincei, 6, 602(1927)

- [30] Pople ,J .A., Pople, M. x, Fox ,D.J., Raghavachari ,K., and Curtiss, L.A., J. Chem. Phys., 90:5622)(1989)
- [31] Curtiss ,L. A., Jones, C., Trucks, G.W., Raghavachari ,K., and Pople ,J.A.; J. Chem. Phys., 93:2537 (1990)
- [32] Curtiss ,L. A., Raghavachari ,K., Trucks, G.W., and Pople, J.A.; J. Chem. Phys., 94 :7221 (1991)
- [33] Curtiss ,L. A., Raghavachar,K. i, Redfern ,P.C., and Rassolov, J.A., Pople V., J. Chem. Phys., 109:7764 (1998)
- [34] Harris ,J. and Jones ,R.O.. J. Phys., F 4:1170) (1970)
- [35] Langreth ,D.C. and Perdew ,J.P., Phys. Rev. B, 15:2884 (1977)
- [36] Ceperley ,D. M. et Alder ,B. J., Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [37] Alder ,A.D. x. Phys. Rev. A, 38 :3098, (1988)
- [38] Perdew ,J. P. et Wang, Y., Phys. Rev. B 33, 8800 (1986)
- [39] Handy ,N. C. et Cohen ,A. J., Mol. Phys. 99, 403 (2001)
- [40] Perdew ,J. P. et Wang, Y., Phys. Rev. B 45, 244 (1992)
- [41] Perdew ,J. P., Burke ,K., et Ernzerhof ,M., Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [42] Becke, A. D.. J. Chem. Phys., 98 : 5648 (1993)
- [43] Becke ,A. D., J. Chem. Phys., , 98, 1372(1993)
- [44] Lee, C., Yang ,W., and Parr , R. G.. Phys. Rev. B, 37 :785 (1988)
- [45] Stevens , P. J., Devlin ,J. F., Chabalowski ,C. F., and Frisch , M. J., J. Phys. Chem., 98:11623 (1994)
- [46] Miehlich ,B., Savin ,A., Stoll ,H., Preuss, H., Chem. Phys. Lett., 1989, 157, 200
- [47] V. Barone, Chem. Phys. Lett., 226, 392(1994)
- [48] Reiher ,M., Inorg. Chem., 41, 6928(2002)
- [49] Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A., Approximate Self-consistent Molecular orbital Theory I. Invariant Procedures. J. Chem. Phys, 43, 5129-5135(1965)
- [50] Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P., AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model. J. Am. Chem. Soc., 107, 3902-3909(1985)
- [51] Stewart, J. J. P., Optimisation of parameters for semiempirical methods II. Applications.J. Comput. Chem, 10, 221-264(1989)
- [52] Stewart, J. J. P., Optimisation of parameters for semiempirical methods I. Method. J. Comput. Chem, 10, 209-220(1989)

- [53] **Pople, J. A.**; Segal, G. A., Approximate Self-consistent Molecular Orbital Theory III. CNDO Results for AB₂ and AB₃. *J. Chem. Phys.*, 44, 3289-3296(1966)
- [54] **Stewart, J. J. P.**, Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Mol Model* 13, 1173(2007)
- [55] **Huzinaga, S.**, *J. Chem. Phys.*, 42 1293 (1965)
- [56] **Dunning, T. H.**, *J. Chem. Phys.*, 55 716 (1971)
- [57] **Yoshimine, M.**, Lengsfeld, B. H., Bagus, P. S., McLean, and Liu, B., Alchemy II(IBM, Inc., from MOTEC-90 (1990)
- [58] **Mekelleche, S. M.**, Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen, (2000)
- [59] **Bouferguène, A.**, M. Fares, and p. E. Hoggan, *Int. J. Quant. Chem.*, , 57 810 (1996)
- [60] **Van Lenthe, E.**, Van Leeuwen, R., Baerends, E. J., and Snijders, J. G., «in New challenges in Computational Quantum Chemistry», (Ed Bagus, Groningen, , 93 (1994)
- [61] Gaussian 09, Revision A.02, **M. J. Frisch**, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009)

II.1. Introduction

Les principales méthodes qui permettent de déterminer la géométrie d'une molécule sont les méthodes de diffraction et les méthodes spectroscopiques. Les informations que ces méthodes peuvent apporter concernant la structure moléculaire sont de deux sortes : qualitatives (forme générale et symétrie d'une molécule) et/ou quantitatives (positions relatives de tous les atomes dans une molécule, angles et longueurs de liaison et angles de torsion). Les méthodes de diffraction sont basées sur le phénomène de diffraction dans lequel une partie des radiations change de direction sans transfert d'énergie. Ces radiations peuvent être de nature électromagnétique rayons X ou corpusculaire (des petites particules rapides comme les électrons ou les neutrons).

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. Cette méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés.

Nous verrons plus loin que, l'analyse des cristaux aux rayons X fournit des cartes de la densité électronique, dans ces cristaux. Toutefois, ce n'est que très exceptionnellement que ces cartes ont une précision suffisante pour renseigner valablement sur les déformations de ces densités, consécutives à l'établissement des liens de valence : elles font apparaître les atomes de la structure comme des sphères de densité, un peu déformées par les mouvements atomiques; c'est en grande partie ces déformations provenant des mouvements qui masquent celles que doivent donner les sphères, qui sont les emplacements des noyaux, peuvent être trouvés avec des précisions mesurées par des écarts-type de l'ordre de 0,001 à 0,01 Å dans les analyses actuelles, sauf pour ce qui est de la position des noyaux d'hydrogène où la précision est nettement moins bonne, à partir des positions atomiques, on calcule aisément :

- ♣ Les distances inter atomiques.
- ♣ Les angles de valence entre liaisons.

- ♣ Les angles de torsion définissant la conformation de la molécule.

Le carbone est l'élément central autour duquel s'est organisée la chimie de la vie, l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et le soufre sont des éléments qui peuvent se lier au carbone pour former une molécule. La difficulté principale de l'utilisation des méthodes de diffraction des RX pour la détermination de structure des composés organiques est la localisation des atomes d'hydrogènes en raison de leur faible diffusion des intensités, et parce que la densité électronique correspondante à un électron est asymétrique, et n'est pas centré à la position du noyau .

II.2. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir et selon la nature du matériau, différentes méthodes d'analyses sont possibles:

L'équation de Bragg²¹ comporte trois paramètres $d_{(hkl)}$, θ et λ , dont le premier est déterminé par la nature du cristal. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres restants θ et λ peuvent être arbitrairement fixé, l'autre étant nécessairement variable; Le choix du paramètre variable déterminera deux groupes de méthodes de diffraction.

- ♣ θ fixé, λ variable: méthode de laüe²².
- ♣ λ fixé, θ variable: méthode des poudres et méthode du cristal tournant.

Les méthodes expérimentales classiques d'enregistrement sur films de la diffraction des rayons X par un monocristal, tels que: cristal tournant, weissenberg, précession pour déterminer des structures complexes ou affiner des structures déjà grossièrement établies [1,2,3] peuvent paraître dépassées devant les performances du diffractomètre automatique à monocristal (diffractomètre à quatre cercles).

²¹ Sir William Lawrence Bragg (1890 - 1971), est un physicien australien. Il a reçu conjointement avec son père, Sir William Henry Bragg, le prix Nobel de physique de 1915 « pour leurs travaux d'analyse des structures cristallines à l'aide des rayons X ».

²² Max Von Laue (1879 -avril 1960) était un physicien allemand. Il obtint le prix Nobel de physique de 1914 « pour sa découverte de la diffraction des rayons X par des cristaux ».

II.3. Conditions générales de diffraction

Considérons un réseau dont les nœuds sont occupés par des atomes et envoyons sur ce cristal une onde (dans notre cas un faisceau de rayon X) dont la direction de propagation est donnée par le vecteur d'onde \vec{k} et dont la longueur d'onde est λ . Ce faisceau va exciter les électrons de chaque atome qui, en retombant dans leur état initial, vont émettre une onde secondaire qui est le vecteur d'onde \vec{k}' .

Loi de Bragg

Toutes les réflexions de rayons X envisageables sont déterminées par l'ensemble des vecteurs \vec{G} du réseau réciproque. Sur la figure ci-dessous, la différence de phase entre les rayons diffusés par des volumes élémentaires situées à l'origine et en \vec{r} est égale à :

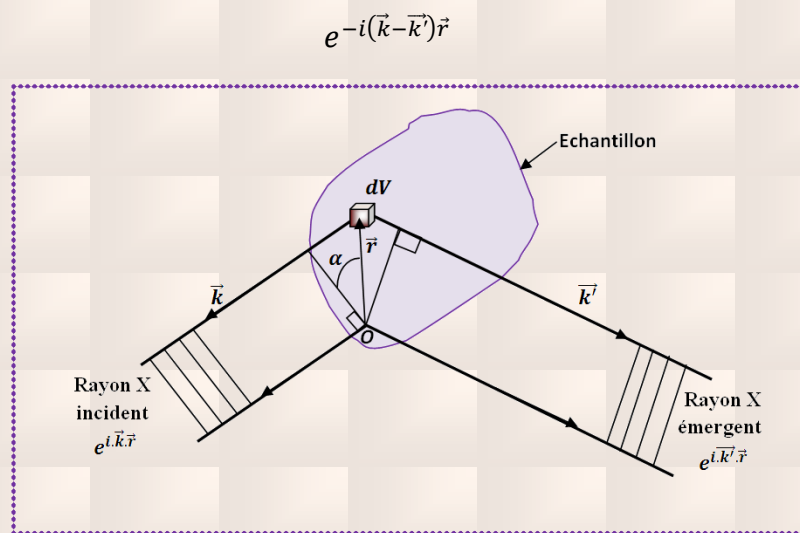


Figure II.1. Conditions générales de diffraction

L'amplitude de l'onde diffusée par un élément de volume est proportionnelle à la densité électronique local $n(\vec{r})$. Or, vu que cette dernière est une fonction périodique, on peut la développer en une série de **Fourier**²³ comme mentionné précédemment. L'amplitude de l'onde diffusée dans la direction \vec{k}' est proportionnelle à l'intégrale

²³ **Jean Baptiste Joseph Fourier** (1768 - 1830), est un mathématicien et physicien français, connu pour ses travaux sur la décomposition de fonctions périodiques en séries trigonométriques convergentes appelées séries de Fourier et leur application au problème de la propagation de la chaleur.

étendue à tout le cristal de la quantité $n(\vec{r}) dV$ multiplié par le facteur de phase. On obtient donc :

$$F = \int dV . n(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} = \int dV . n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\vec{r}} = \sum_G dV . n_G e^{-i(\vec{G}-\Delta\vec{k})\vec{r}} \quad (\text{II.1})$$

F est appelée amplitude diffusée. Cette intégrale n'est différente de zéro que si :

$$\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \quad (\text{II.2})$$

Donc uniquement lorsque le vecteur de diffusion $\Delta\vec{k}$ appartient au réseau réciproque. Lors d'une diffusion élastique l'énergie du photon est conservée, la fréquence reste inchangée ($E = h\nu$). Par conséquent le vecteur d'onde du rayon incident et du rayon diffracté. (\vec{k} et \vec{k}') Ont des amplitudes égales.

On obtient donc le système de deux équations suivant:

$$\begin{cases} 1. \Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G} \Rightarrow \vec{k} + \vec{G} = \vec{k}' \\ 2. |\vec{k}|^2 = |\vec{k}'|^2 \Rightarrow (\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2 \Rightarrow 2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0 \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

C'est le résultat central de la théorie de diffusion élastique par un réseau périodique. Remarquons que si \vec{G} appartient au réseau réciproque, $-\vec{G}$ fait également partie de ce même réseau. Par conséquent, on peut écrire l'expression ci-dessus sous la forme suivante :

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (\text{II.4})$$

Avec $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ et $d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}$ on peut maintenant aisément reconstruire la loi de Bragg.

$$2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{2\pi}{d} \cdot \sin(\theta) = \left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 \Rightarrow 2d \cdot \sin(\theta) = \lambda \quad (\text{II.5})$$

où θ est l'angle entre le faisceau incident et le plan du cristal. On peut généraliser l'expression ci-dessus en considérant le facteur entier n qui définit le vecteur \vec{G} . La loi de Bragg prend alors sa forme habituelle :

$$2d \cdot \sin(\theta) = \lambda \quad (\text{II.6})$$

C'est le résultat central de la théorie de diffusion élastique par un réseau périodique. Remarquons que si \vec{G} appartient au réseau réciproque, $-\vec{G}$ fait également partie de ce même réseau.

II.4. Mesures des intensités

II.4.1. Dispositif

Une résolution de structure sur un monocristal par diffraction RX permet de déterminer les positions des atomes constituant un cristal, de décrire la géométrie moléculaire (conformation, polyèdre de coordination de chaque atome, distance et angle interatomiques) ainsi que les empilements des atomes et des molécules. Ces résultats sont obtenus avec une excellente précision ($\sim 0.001 \text{ \AA}$). L'aboutissement de tels résultats ne peut se concevoir sans l'utilisation de moyens matériels sophistiqués et une logistique informatique performante.

L'instrument le plus précis pour la mesure des angles de diffraction et des intensités des rayons X diffractés est à l'heure actuelle le diffractomètre automatique à 4 cercles, où le diffractomètre automatique permet l'acquisition des intensités d'un maximum de réflexions, il paraît évident que le diffractomètre doit posséder un minimum de trois degrés de liberté parce que l'ensemble des réflexions diffractées par un cristal peut être enregistré sans manipulations particulières de l'opérateur.

L'avantage d'un diffractomètre automatique est de pouvoir mettre en position de diffraction les plans réticulaires d'un monocristal afin de mesurer les intensités diffractées. Ceci suppose la détermination de la géométrie du cristal et l'établissement d'une matrice d'orientation qui permet de relier cette géométrie à celle du goniomètre.

L'enregistrement des intensités diffractées s'effectue à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4 cercles lequel comprend :

- ♣ Une source de rayons X : générateur haut tension, tube de rayons X monochromateur.
- ♣ Un goniomètre : composé d'un parti mécanique, les 4 cercles et leurs moteurs correspondants.
- ♣ Un système de détection.
- ♣ Un ordinateur de contrôle et de pilotage du diffractomètre.
- ♣ Un logiciel.

II.4.2. La géométrie

Un diffractomètre à 4 cercles type ENRAF-NONIUS CAD4 typique complètement automatisé est montré schématiquement en figure (II.2). Le terme 4-cercle attribue au nombre des mouvements rationnels disponibles et dans l'instrument montre trois de ces mouvements, φ , ω , χ concernent 3 axes de rotation permettant la rotation du cristal pour un positionnement dans une direction quelconque [4] de l'espace et un quatrième 2θ au compteur qui peut ainsi former n'importe quel angle de 0 à 180 avec la direction d'incidence.

Une géométrie appelée EULERIENNE basée sur le fait que les 3 rotations, φ , ω , χ sont orthogonales et permettant la possibilité d'amener chaque nœud du réseau réciproque dans le plan équatorial de la sphère d'Ewald. Sur le cercle 2θ centré sur le cristal, le compteur tourne dans un plan horizontal pour intercepter le rayon diffracté, ainsi le recueil chaque rayon sauf si le cercle χ s'interpose entre le cristal et le compteur. Une autre géométrie suggérée par les cristallographes pour remédier cet inconvénient, est la géométrie KAPPA. Elle n'est pas orthogonale et résultante de l'intersection des deux axes χ et ω qui font entre eux un angle $\alpha = 50^\circ$ [5].

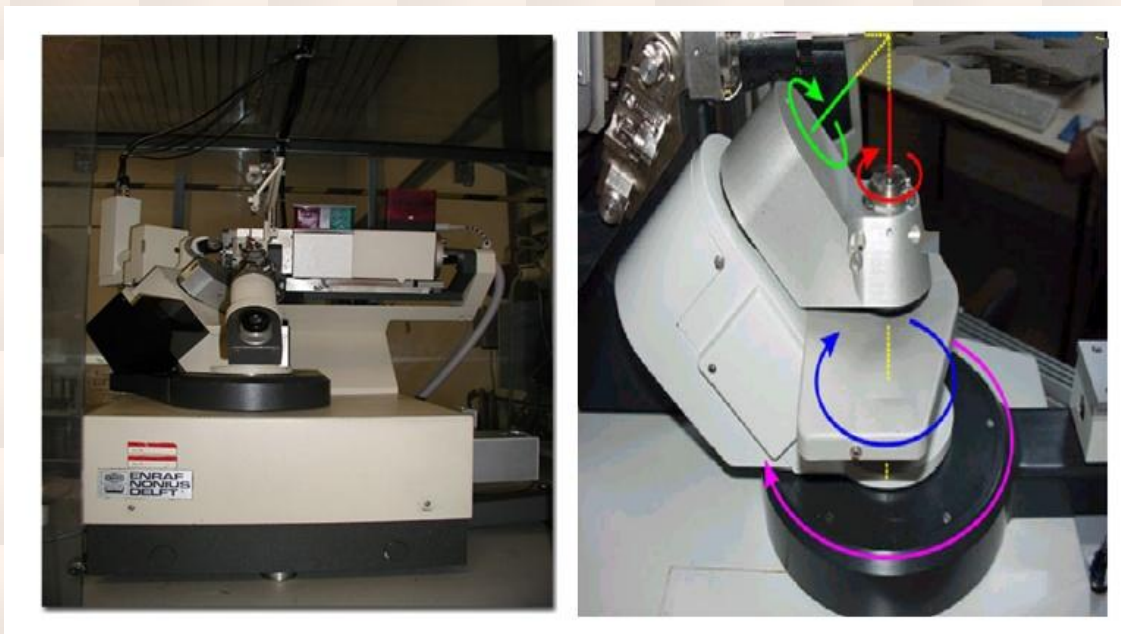


Figure II.2. Représentation et géométrie du diffractomètre automatique à 4-cercles.

II.4.3. Choix d'un monocristal

C'est le monocristal qui constitue l'élément de base pour la résolution des structures. Il permet en effet d'obtenir, sans ambiguïté, un grand nombre de réflexions et de les mesurer la meilleure façon de s'assurer du caractère monocristallin du cristal choisi consiste à l'examiner au microscope polarisant. Il doit être suffisamment gros pour que les intensités diffractées soient convenablement mesurées et suffisamment petit pour que l'absorption soit négligeable. Si l'on dispose des cristaux groupés en agrégats, on tentera d'en isoler un à l'aide d'une lame de rasoir ou d'une baguette de verre effilée. Donc un monocristal est choisi en fonction de sa dimension et de sa morphologie, il doit être relativement brillant et présente une forme régulière.

II.4.4. Stockage des résultats de la collection de données

La démarche suivie lors de l'étude d'un monocristal avec le diffractomètre automatique à quatre cercles comporte les étapes suivantes .

L'ordinateur muni d'un ensemble de programme (Software Enarf-Nonius) CAD 4-express [6] qui gouvernent toute les actions du diffractomètre. Le logiciel permet entre.

- ♣ Pilotage du goniomètre automatiquement [7].
- ♣ Contrôler la bonne marche de l'appareil.
- ♣ Montage de l'échantillon sur la tête goniométrique du diffractomètre et centrage optique dans le faisceau.
- ♣ Contrôle des intensités et du profil des raies; plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus la qualité du cristal est meilleure.
- ♣ Recherche automatique de la maille et détermination de la matrice d'orientation à partir des 25 réflexions de base.
- ♣ Affinement des paramètres de la maille.
- ♣ Mesure automatique des intensités diffractées par un monocristal dont les caractéristiques sont connue.
- ♣ Après la détermination d'une maille acceptable l'utilisateur du CAD4
- ♣ Le transfert des données collectées vers un fichier CAD4.DAT [7]. Ce fichier est crée pour ranger une liste spécifique des réflexions d'être mesurées successivement. Il contient deux lignes d'information pour

chaque réflexion. Dans ce fichier aussi sont stockés l'ensemble des renseignements cristallographiques de base: les dimensions de la maille cristalline et les écarts types associés, la matrice d'orientation et la longueur d'onde utilisée.

II.4.5. Détermination de la maille

Avant tout enregistrement des données, l'utilisateur de CAD4 fait un petit travail divisé en trois parties:

- ♣ a. Contrôler l'intensité et le profil des pics, plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus le cristal est bon.
- ♣ b. Après la certitude de la qualité du cristal, l'utilisateur doit faire ressortir la maille du réseau.
- ♣ c. Après la fixation de la maille acceptable, l'utilisateur lance l'enregistrement.

II.4.6. Matrice d'orientation

Une fois le cristal monté sur la tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident, un balayage « Peak-Hunting » permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par la donnée des limites angulaires ω , χ et φ . Considérons un vecteur de diffusion en position quelconque repéré \vec{M}_1 (figure II.3). La rotation ϕ amène ce vecteur de \vec{M}_1 à \vec{M}_2 . Celui-ci se trouve alors dans le plan χ perpendiculaire au faisceau incident. La rotation χ amène ce vecteur de \vec{M}_2 en \vec{M}_3 dans le plan d'incidence. Il reste maintenant à faire tourner \vec{M}_3 de l'angle ω pour amener son extrémité sur la sphère d'Ewald : soit \vec{M}_4 la position de réflexion. La rotation 2θ de même axe que ω permet de détecter le faisceau diffracté.

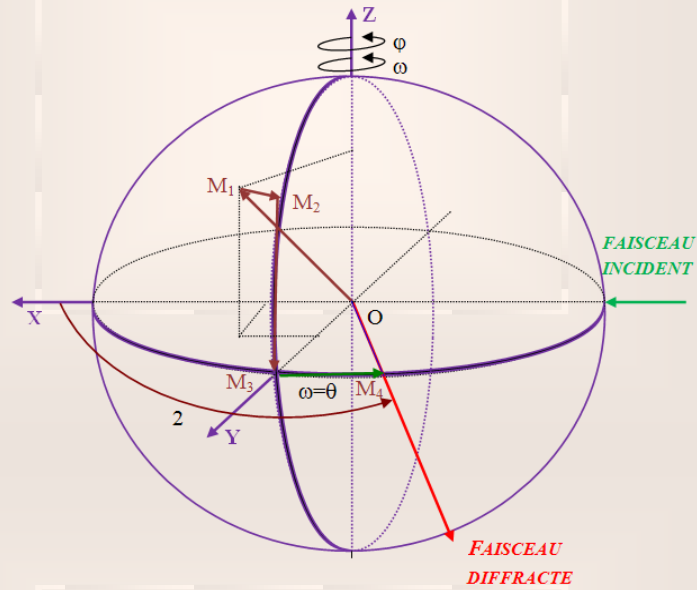


Figure. II.3. Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion.

Si on définit un système d'axes X, Y, Z représenté sur la figure II.4 tel que :

\vec{X} est suivant le faisceau incident, \vec{Y} est vertical au faisceau incident et \vec{Z} est tel que le trièdre X Y Z soit direct.

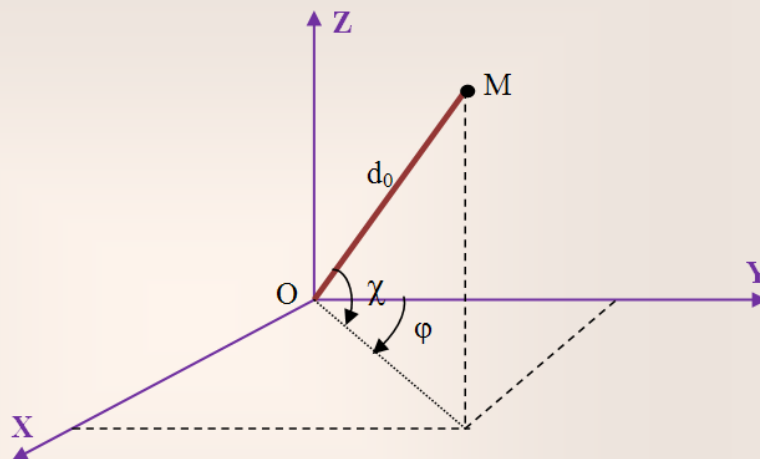


Figure II.4. Trièdre attaché au cristal

On déduit les coordonnées de $\vec{M}_4 = 2 \sin \theta_{bragg} = ha^* + kb^* + lc^*$ (en prenant λ comme unité).

$$\begin{cases} X = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \sin \varphi \\ Y = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \cos \varphi \\ Z = -2 \sin \theta \sin \chi \end{cases}$$

Pour un nombre limité de réflexions (généralement 25) l'ordinateur mesure X Y Z, et à partir de là, bâtit autour de l'origine le réseau réciproque du cristal. A partir de ces réflexions, il détermine la matrice d'orientation du cristal. Il choisit pour a^*, b^*, c^* les trois nœuds les plus proches de l'origine et linéairement indépendants.

Les coordonnées d'un vecteur de base du réseau réciproque correspondant sont :

$$\vec{a} \begin{cases} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{cases} \quad \vec{b} \begin{cases} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{cases} \quad \vec{c} \begin{cases} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{cases}$$

Plus généralement, les coordonnées d'un vecteur d^* s'écrivent :

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = UB \cdot \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

Avec $UB = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix}$ est la matrice d'orientation

La connaissance des angles ω, χ, φ et de la matrice UB définit alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions. La précision sur la matrice UB est d'une importance capitale dans la mesure où l'enregistrement des pics de diffraction se fait par balayage autour des positions données par cette matrice. L'examen des pics (profil et largeur des raies) ainsi que l'affinement de la maille permettent de tester les cristaux utilisés, donc de rejeter ceux dont la qualité est mauvaise.

II.5. Détermination de la structure

La détermination de structures cristallines aux rayons X nécessite deux grandes étapes. La première concerne le traitement des données cristallographiques et la deuxième étape est relative à la résolution et à l'affinement des structures.

II.5.1. Traitement des données cristallographiques

Les intensités diffractées sont enregistrées sur un diffractomètre automatique ENRAF- NONIUS CAD4 en utilisant une radiation $\text{MoK}\alpha$. Les résultats de l'enregistrement (Paramètre de la maille, matrice d'orientation et les intensités mesurées pour chaque réflexion (hkl) sont stockés dans le fichier CAD4.DAT.

Les intensités diffractées constituent la matière brute de la quelle dérive la structure cristalline. En effet ces intensités diffractées sont liées aux facteurs des structures observés par la relation:

$$I_{hkl} = |F_{obs_{hkl}}|^2 \quad (\text{II.7})$$

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont affectées de plusieurs erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction θ ; elles conduisent à deux types de corrections à savoir la correction de Lorentz et la correction de polarisation. Les autres sont liées à des propriétés physiques et à la nature du cristal qui se résument à :

- ♣ La correction de température.
- ♣ La correction d'absorption.
- ♣ La correction d'extinction.

II.5.2. Correction de Lorentz

La diffraction a lieu toutes les fois que les nœuds du réseau réciproque dont le volume est non-négligeable, croisent la sphère de réflexion. Tant qu'un nœud est en position de diffraction, l'intensité de la réflexion correspondante sera proportionnellement plus haute. L'importance de cet effet est relative à la méthode d'enregistrement des intensités intégrées. La méthode appropriée consiste à ramener tous les nœuds du réseau réciproque en position de diffraction pendant le même temps de traversée. Ceci n'est pas le cas car les temps exigés pour que différents nœuds croisent la sphère d'Ewald sont différents. La correction de Lorentz tient compte de ce fait.

Le temps, auquel un nœud est en position de diffraction, dépend de deux facteurs : la position du nœud et la vitesse avec laquelle il traverse la sphère de réflexion.

II.5.3. Correction de Polarisation

La correction de polarisation dépend de l'état de polarisation du faisceau incident des rayons X et de l'angle de diffusion du faisceau diffracté. Quand un faisceau non polarisé est diffracté par un cristal, l'intensité diffractée est affectée par un facteur, appelé facteur de polarisation, donné par :

$$p = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (\text{II.8})$$

où θ est l'angle de Bragg de la réflexion considérée. Notons que dans la théorie, ce facteur peut avoir des valeurs comprises entre 1,0 et 0,5 selon l'angle de diffusion, bien que dans la pratique cette variation soit moins substantielle.

La forme générale du facteur de polarisation est :

$$p = \frac{\cos^2 2\theta |\cos^n 2\theta_m| + 1}{1 + |\cos^n 2\theta_m|} \quad (\text{II.9})$$

L'exposant n dépend des caractéristiques du monochromateur. Si on suppose que le cristal est parfaitement mosaïque, n est égal à 2, alors que s'il est supposé être un cristal idéal, n est égal à 1. [8]. Pour une réflexion donnée l'intensité diffractée est sous la forme suivante :

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{II.10})$$

L'angle 2θ varie entre les valeurs 0 et π , (figure II.2) et par suite le facteur de polarisation P varie entre 1/2 et 1.

La correction de polarisation consiste à diviser l'intensité mesurée par le facteur P . En pratique la correction de polarisation est toujours associée à la correction de Lorentz. On parle couramment de la correction de « Lorentz-Polarisation » désignée par LP. Puisque l'intensité brute du faisceau diffracté est influencée par la polarisation partielle des rayons X incidents et que la vitesse de traversée de la sphère d'Ewald par les différents nœuds n'est pas la même, une correction systématique est réalisée. Elle se fait à l'aide du programme «XCAD4» [10] lequel utilise une correction combinée Lorentz-Polarisation [9] donné par l'expression :

$$LP = 1/2 \left[\frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos^2 2\theta_m} + \frac{1 + \cos 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos 2\theta_m} \right] \cdot \frac{1}{\sin 2\theta_c} \quad (\text{II.11})$$

où : θ_m : est l'angle de diffraction de Bragg sur le monochromateur $2\theta_m = 12.2^\circ$ pour la radiation ka du Mo.

θ_c : est l'angle de Bragg de réflexion considérée. L'expression de ce facteur LP dépend [11]:

- ♣ Des positions relatives du monochromateur et du tube.
- ♣ Du degré de mosaïcité du cristal de graphite.
- ♣ Du diffractomètre utilisé.

Une fois la correction de Lorentz-Polarisation effectuée, les intensités diffractées sont transformées en facteurs de structure par la relation :

$$F^2_{obs} = \frac{I_{raw}}{L_p} \quad (\text{II.12})$$

$$I_{raw} = \frac{A.(C-R.B)}{N_{pi}} \quad (\text{II.13})$$

Où,

A : coefficient d'atténuation (ATN), ATN dépend du filtre du compteur ; R : rapport du temps de comptage de la tâche avec le temps de comptage du fond continu (souvent pris égal à 2) ; B : Nombre de comptage total sur fond continu ; N_{pi} : vitesse de balayage.

II.5.4. Correction des intensités

Il est très important d'avoir des valeurs des intensités très correctes pour déterminer la position des atomes dans la maille cristalline. L'ensemble des intensités enregistrées à partir d'un diffractomètre constitue les données de base à l'état brut pour la résolution de la structure. Des corrections sur les intensités mesurées sont prises en considération avant le traitement des données.

II.5.5. Correction de température

Les atomes d'un cristal ne sont pas immobiles ; ils sont animés de vibration autour de leur position d'équilibre ; vibration dont l'amplitude croît avec la température de façon variable suivant les éléments ; c'est le phénomène d'agitation thermique. A cause de leurs déplacements, la densité électronique de chaque atome va être répartie dans un volume supérieur à son volume au repos, ainsi son facteur de diffusion atomique va diminuer.

D'après l'approximation de Debye²⁴-Waller [13], l'agitation thermique conduit l'atome à occuper une sphère, et le facteur de diffusion de cet atome est donné par la relation [14]

$$f = f_0 e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (\text{II.14})$$

La correction de température [12] associée est :

$$T = e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (\text{II.15})$$

où :

f_0 : Le facteur de diffusion de l'atome au repos ; B : le facteur de température isotrope que peut s'exprimer par la relation [15] :

$$B = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle \quad (\text{II.16})$$

$\langle U^2 \rangle$: est l'amplitude quadratique moyenne de la vibration de l'atome suivant la direction normale au plan réflecteur.

II.5.6. Correction d'absorption

Quand le rayonnement X traverse un cristal, une partie de ce rayonnement est absorbée et se traduit par une diminution de son intensité. L'intensité diffusée est donnée par la formule de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu l} \quad (\text{II.17})$$

où :

I_0 : Intensité incidente ; I : Intensité transmise après traversée d'une épaisseur l ;

μ : Coefficient d'absorption.

L'épaisseur l admet deux composantes (figure. II.5) l'une l_1 avant diffraction par l'élément de volume dv du cristal et l'autre l_2 après diffraction.

²⁴ Peter Joseph William Debye (1884 –1966) est un physicien et chimiste néerlandais. Il est lauréat du prix Nobel de chimie de 1936

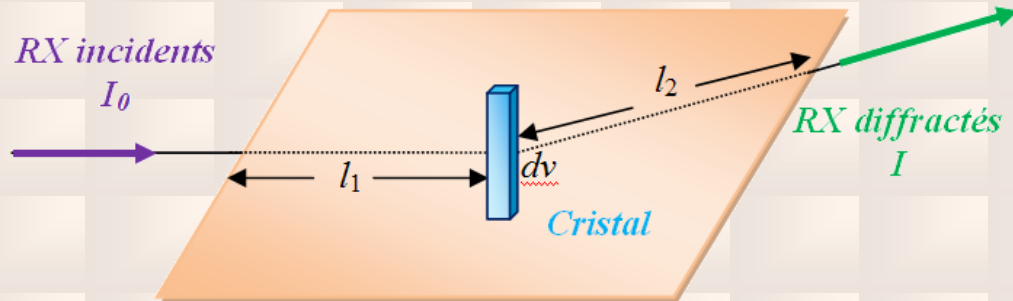


Figure II.5. Trajet des rayons X dans le cristal

Pour évaluer l'absorption de l'ensemble du cristal, on calculera le facteur de transmission T défini par :

$$T(\mu) = \frac{1}{v} \int_v e^{-\mu(l_1+l_2)} dv \quad (\text{II.18})$$

v : Le volume du cristal (qui doit baigner entièrement dans les rayons X).

T : Facteur de transmission, il évalue la fraction d'intensité transmise par le cristal. C'est un nombre inférieur à l'unité.

La correction d'absorption [16] consiste à diviser par T l'intensité mesurée. On obtient une intensité diffractée évidemment plus élevée que l'intensité mesurée. Tout le problème est dans la connaissance de T. De nombreuses méthodes ont été élaborées afin de résoudre ce problème. Trois méthodes de correction d'absorption sont généralement utilisées. A savoir :

- 1- Les corrections numériques : analytiques [17], Gaussienne [18], sphérique et cylindrique.
- 2- Les corrections semi-empiriques : Psi-Scans [19], CAMEL-JOCKEY [20] et Multiscan [21]
- 3- Les corrections affinées : DIFABS [22], XABS2 [23] et SHELXA [24].

II.5.7. Corrections d'extinction

L'extinction est une réduction de l'intensité diffractée due au volume du cristal [25]. Il existe deux types d'extinction : Extinction primaire et Extinction secondaire.

♣ Extinction primaire

Les réflexions multiples à travers les différents plans réticulaires d'une même famille (figure II.6) font que les rayons 1 et 3 peuvent être en opposition de phase. Ce qui entraîne une diminution de l'intensité diffractée dans la direction S_1 . Ce phénomène constitue l'extinction primaire. En général, la réflexion d'ordre n se trouve en opposition de phase avec la réflexion d'ordre $n = 2$. Ce type d'extinction est souvent négligé.

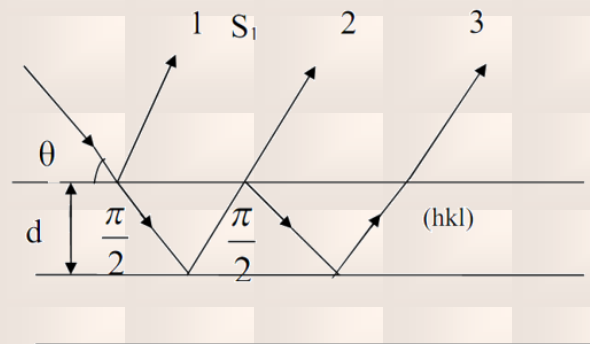


Figure. II.6. Extinction primaire

♣ Extinction secondaire

L'effet de cette extinction se manifeste surtout pour les faibles valeurs de $\sin \theta/\lambda$ où les intensités sont fortes. L'intensité des rayons X incidents s'atténue au fur et à mesure qu'en pénétrant dans le volume du cristal en raison du phénomène d'absorption, et des réflexions successives par les plans réticulaires rencontrés (extinction primaire). Les premiers plans réticulaires diffractent davantage les rayons X au détriment des plans ultérieurs. L'intensité diffractée est atténuée : c'est le phénomène d'extinction secondaire [26]. L'extinction secondaire peut se corriger. L'expression liant le facteur de structure calculé au facteur de structure observé s'écrit :

$$F_{cal} = F_{obs}(1 + g \cdot I_{cal}) \quad (II.19)$$

où g : coefficient d'extinction secondaire. La valeur de g est de 10^{-7} à 10^{-5} et peut être affinée par moindre carré comme n'importe quel autre paramètre.

II.6. Quelques notions théoriques sur la Résolution structurale

Les considérations qui ont conduit aux méthodes de résolution reposent en fait sur une évidence. Le facteur de structure est la transformée de Fourier de la densité électronique selon l'expression [27] :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (\text{II.20})$$

Si un facteur de structure peut être une grandeur complexe ou réelle, positive ou négative, la densité électronique par contre est toujours réelle et positive. Cependant une grandeur d'intensité ne peut donner la phase. Il n'est donc pas possible de calculer directement la densité électronique. Tout le problème réside dans l'obtention de la phase de chaque facteur de structure. La résolution de ce problème est la détermination des phases se font essentiellement grâce à deux méthodes différentes :

- ♣ La méthode de Patterson dite encore de l'atome lourd.
- ♣ Les méthodes directes.

II.6.1. La détermination des structures par la méthode de l'atome lourd et les méthodes directes

Différentes méthodes ont été développées dans cette partie de la cristallographie pour résoudre le problème de phase, l'une d'elle est appelée méthode de l'atome lourd. Une méthode plus récente sera expliquée ultérieurement intitulée: méthodes directes.

a. Méthode de l'atome lourd

Elle a été très largement utilisée dans les déterminations des structures cristallines. Il est aisé de déterminer la position d'un atome beaucoup plus lourd que les autres. Les vecteurs interatomiques concernant ces atomes se voient attribuer un poids nettement plus important que les autres. La fonction de Patterson permet souvent dans ce cas de localiser les atomes lourds dans la maille et de trouver par conséquent une valeur approximative de la phase pour chaque facteur de structure. Et donc le redoutable problème de la phase est relativement résolu et l'on peut alors calculer la

transformée de Fourier qui donne la densité électronique dans la maille [28]. Alors de nouveaux atomes sont localisés et par un processus itératif on peut déduire d'autres positions atomiques.

b. Les méthodes directes

La difficulté fondamentale dans la détermination d'une structure par diffraction est le fait que les données cristallographiques disponibles se composent seulement des modules de facteur de structure et non de leur phase. Le problème de la phase provient du fait que cette information manquante est nécessaire et doit être obtenue par un moyen ou un autre. Les méthodes de calcul maintenant de phase sont largement employées et sont automatisées à un point tel que la plupart des programmes fonctionnent en "technique de boîte noire". Les données brutes entrent d'un côté et la structure en partie résolue apparaît de l'autre généralement dans le cas des monocristaux organique les méthodes principales pour déterminer le modèle structurale sont les méthodes directes [29, 30].

Ces méthodes ont été développés pour la première fois par les deux pionniers de la recherche dans ce domaine KARLE et HAUPTMAN [31] et sont bien adaptées pour les composés organiques. Elles sont également appelées les méthodes mathématiques car elles sont basées sur les calculs de statistique et de probabilités pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques.

Les méthodes directes font le plus souvent usage des grandeurs U et E liées directement aux facteurs de structures par :

$$U(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j} \quad (\text{II.21})$$

$$|E(hkl)|^2 = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j^2} \quad (\text{II.22})$$

U : appelé le facteur de structure unitaire ; E : appelé le facteur de structure normalisé.
n : nombre d'atomes par maille ; f_j : facteur de diffusion de l'atome j.

Les méthodes directes sont basées sur des hypothèses très simples :

- ♣ La densité électronique est positive partout dans l'espace.
- ♣ les atomes sont des objets séparés. La densité électronique est fortement « piquée » à leur position.
- ♣ les amplitudes des facteurs de structures contiennent des informations sur leurs phases.

Les deux méthodes de résolution (méthode de Patterson et les méthodes directes) permettent de localiser les atomes lourds ou relativement lourds. La synthèse de Fourier différence itérative donne les positions des atomes restants et est calculée par a relation suivante :

$$\rho_{Obs} - \rho_{Cal} = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l [|F_{Obs}| - |F_{Cal}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}] \quad (\text{II.23})$$

ρ_{Cal} : est la densité électronique calculée à partir des positions déterminées lors de la résolution, c'est-à-dire à partir des facteurs de structure calculés F_{Cal} ; ρ_{Obs} : est la densité électronique calculée à partir des facteurs de structure observés F_{Obs} .

II.6.2. Méthode des moindres carrés

Les méthodes d'affinement consistent à faire varier les paramètres (coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique) de chaque atome pour minimiser la fonction de reliabilité :

$$R = \sum_s \omega_s (|F_s^{Obs}| - K |F_s^{Cal}|)^2 = \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s^2 \quad (\text{II.24})$$

ω_s est le poids attribué à la tache de diffraction de vecteur réciproque S et k un facteur d'échelle entre les facteurs calculés et observés.

$$R = R(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (\text{II.25})$$

Quand le minimum de R est atteint, toutes les dérivées $\frac{\partial R}{\partial x_i}$ sont nulles et:

$$\sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial \Delta F_s}{\partial x_i} = 0 \Rightarrow \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial |k \cdot F_s^{Cal}|}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{II.26})$$

La détermination de la structure brute donne les valeurs approchées x_i' des paramètres. Il faut trouver l'ensemble des meilleurs $\Delta x_i = x_i - x_i'$ Pour les valeurs initiales, on a:

$$\frac{\partial R}{\partial x_i} = \sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S \cdot \frac{\partial |k.F_S^{Cal}|}{\partial x_i} \neq 0 \quad (\text{II.27})$$

Au premier ordre, on peut écrire:

$$\Delta \left(\frac{\partial R}{\partial x_i} \right) = \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(- \sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S \cdot \frac{\partial |k.F_S^{Cal}|}{\partial x_i} \right) \right] \cdot \Delta x_i \quad (\text{II.28})$$

Les meilleurs x_i sont les solutions du système de N équation linéaires

$$\sum_i \Delta x_i \cdot \sum_S \omega_S \cdot \frac{\partial |k.F_S^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k.F_S^{Cal}|}{\partial u_j} = \sum_S \omega_S \cdot \frac{\partial |k.F_S^{Cal}|}{\partial u_j} \quad (\text{II.29})$$

En posant :

$$\alpha_{ij} = \sum_S \omega_S \cdot \frac{\partial |k.F_S^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k.F_S^{Cal}|}{\partial u_j}; y_i = \sum_S \omega_S \cdot \frac{\partial |k.F_S^{Cal}|}{\partial u_j} \quad (\text{II.30})$$

Le système des équations normales s'écrit : $\alpha_{ij} \cdot \Delta x_i = y_i$ La résolution de ce système suppose l'inversion de la matrice qui est symétrique :

$$\Delta x_i = (\alpha_{ij})^{-1} \cdot y_i \quad (\text{II.31})$$

Pour simplifier le problème, on peut remarquer que chaque élément de la matrice α_{ij} est une somme d'un produit de dérivées partielles dont les signes sont aléatoires.

II.7. Affinement de la structure

Toutes les méthodes signalées précédemment conduisent à des hypothèses de structure plus ou moins proche de la réalité que l'on désire modifier pour rendre optimum l'accord entre les intensités mesurées et les intensités calculées. L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés la position atomique trouvée grossièrement par l'hypothèse de départ. Son évolution est vérifiée par les facteurs de reliabilité R_1 , ωR_2 ainsi que l'estimation du facteur de goodness GooF.

II.7.1. Facteurs de fiabilité

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode de moindre carré, les positions atomiques données grossièrement par l'hypothèse de départ. Nous avons utilisé le programme. La quantité qui doit être minimisée au cours de l'affinement est :

$$\sum \omega (|F_{Obs}| - |F_{Cal}|)^2 \quad (\text{II.32})$$

Où :

L'indice O ou C indique que le facteur de structure est observé ou calculé et ω désigne le poids statistique que l'on attribue à l'observation.

- ♣ Pondération : Nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev [32]. La pondération attribuée à la réflexion mesurée dépend de la précision de la mesure et fournit un schéma fiable pour l'attribution directe des poids empiriques lors de l'affinement par moindres carrés quand les erreurs sont fonction de $|F_{Obs}|$
- ♣ Facteurs d'accord : Les quantités minimisées au cours de l'affinement sont le résidu R_ω (pondéré) et R (non pondéré) :

$$R_\omega = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{Obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.33})$$

F_{Obs} : Facteur de structure observé ; F_{Cal} : Facteur de structure calculé, ω : est le facteur de pondération attaché à la mesure F_{Obs} du facteur de structure donné par :

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2(F_{Obs}^2) + (a\rho)^2 + b\rho]} \quad (\text{II.34})$$

(a et b sont des constantes).

Où

$$\rho = \frac{2F_{Cal}^2 + \text{Max}(F_{Obs,0})}{3} \quad (\text{II.35})$$

Plus la concordance entre les F_{Obs} et les F_{Cal} est meilleure plus les valeurs de R_1 et ωR_2 tendent vers zéro.

$$R = \frac{\sum(|F_{Obs}| - |F_{Cal}|)}{\sum|F_{Obs}|} \quad (\text{II.36})$$

II.7.2. L'estimation du facteur de variance de Goodness (GooF)

Afin de déterminer si l'affinement est significatif et de tester la pondération utilisée, le programme LSM (least-Squares-Full-Matrix) se sert d'un autre moyen dans le même ordre d'idée que le facteur R, pour renseigner sur l'écart existant entre le modèle calculé et la structure réelle, qui est le facteur GooF (Goodness of fit) défini par :

$$S = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{n-p} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.37})$$

n : nombre de réflexions dans l'affinement ; p : nombre de paramètres dans l'affinement

Quand S tend vers 1 nous avons un bon affinement.

L'analyse des paramètres de déplacements atomique a été faite en utilisant le programme SHELXL en minimisant l'expression du facteur de confiance :

$$R_{\omega} = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{Obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.38})$$

II.7.3. Synthèse de Fourier

Les coordonnées des atomes d'hydrogène est déterminée théoriquement dans le cas des rayons X ou par une synthèse de Fourier, (dans le cas de diffraction de neutrons il est possible de bien localisés ces atomes). L'avantage spécifique de cette synthèse différence de Fourier provient du fait que, même lorsque les phases sont légèrement erronées, une carte de différence de Fourier est capable de montrer les écarts entre le modèle structural proposé et la réalité comme les atomes moquant par exemple. Les coefficients de Fourier sont définis comme :

$$\Delta F = F_{Obs} - F_{Cal} \quad (\text{II.39})$$

Où :

F_{Obs} et F_{Cal} sont les facteurs de structure observé et calculé.

Le calcul de synthèse différence nécessite l'utilisation des phases des F_{Cal} obtenues à partir des affinements et appliqué à la fois à F_{Obs} et F_{Cal} , les coefficients de Fourier sont alors définis comme :

$$\Delta F = (|F_{Obs}| - |F_{Cal}|)e^{i\phi_{Cal}} \quad (\text{II.40})$$

ϕ_{Cal} : est la phase de facteur de structure calculé.

$$\Delta\rho = \rho_{Obs} - \rho_{Cal} = \frac{1}{v} \sum_{hkl} \Delta F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (\text{II.41})$$

II.8. Conclusion

L'objectif d'une telle étude théorique est la compréhension des méthodes de résolution d'une structure. Dans notre cas nous avons centré notre études expérimentale sur un cristal moléculaire organiques de petite taille par l'applications des données expérimentale de diffraction des rayons X et des logiciels les plus récentes dans cette domaine. Du un point de vu général On peut résumer les étapes suivant :

- ♣ Obtention de la maille élémentaire à partir des positions des pics de BRAGG mesurés par l'utilisation d'un modèle d'indexation automatique.
- ♣ Détermination des symétries possibles pour le groupe spatial, par l'extinction des réflexions systématiques. Dans notre cas nous utilisons le programme WINGX.
- ♣ Recherche du modèle structurale à optimiser en utilisant les méthodes directes à partir des modules des facteurs de structures observés nous avons utilisé le programme SHELX.
- ♣ Affinement par moindres carrés des intensités HKL I et donc des modules des facteurs de structures dans notre cas nous avons utilisé le programme d'affinement SHELXL.
- ♣ Synthèse différence de Fourier pour vérifier l'écart entre le modèle structural proposé et la réalité.

- [1] **Jeffrey ,J. W.**, Method in X-Rays Crystallography Academic Press., London(1971)
- [2] **Buërger ,M. J.**, X-Ray Crystallography, New York, J. Wilen and Sons, INC(1958)
- [3] **Guinier, A.**, Théorie et techniques de l radiocristallographie, Dunod, Paris, (1964)
- [4] **Woolfson, M. M.**, An introduction to X ray crystallography, Cambridge University Press, London (1970)
- [5] **Jeannin, Y.** , Résolution d'une structure cristalline par rayons X, technique d'ingénieur P1075-2.
- [6] **CAD4-EXPRESS**. Enarf-Nonius delft instruments X-ray diffraction Delft, Netherlands (1992)
- [7] **CAD4-Softwre**. ENARF-NONIUS Delft Netherlands (1974)
- [8] **Giacovazzo, C.**, Monaco, H.L., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti ,G., Catti ,M., Fundamentals of Crystallography, IUCr(1992)
- [9] **Vand ,V.**, P.F. Eiland et R. Pepinsky, Acta Cryst., A10, 303(1957)
- [10] **XCAD4**, Program for Computing Data Reduction of CAD4Diffractometer data., K. Harms and S. Wocadlo, Uocadlo, University of Marburg, Germany (1995)
- [11] **Molen**, An Interactive Solution Structure Procedure, ENRAF-NONIUS. Delft. Netherlands (1990)
- [12] **Ouahes ,R.**, Elements de Radiocristallographie, office des publications Universitaires (1995)
- [13] **Kittel, C.**, Physique de l'état solide, 5éme édition, Dunod, paris (1983)
- [14] **Van Meersseneef ,M., Dupont ,J.F.**, Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, Vander-édition (1973)
- [15] **Arndt ,U.W.** et Willis ,B.T.M., single crystal diffractometry, Cambridge University Press (1966)
- [16] **Kopfmann ,G.** et Huber ,R., Acta Cryst., A24,348(1968)
- [17] **Demeulenaar, J.** et Tompa ,H., Acta Cryst., A19,1014-1018 (1965)
- [18] **Flack ,H.D.**, Acta Cryst., A30,569(1974)
- [19] **North, A.C.T.**, Phillips ,D.C. et Mathews ,F.S., Acta Cryst., A24,351-359(1968)
- [20] **Flack ,H. D.**, J. Appl.Cryst., 8,520-521(1975)
- [21] **Blessing ,R.H.**, Acta Cryst., A51,33-38(1995)
- [22] **Walker ,N.** et D.stuart,Acta Cryst. ,A39,158-166(1983)
- [23] **Parkin, S.**, B. Moezzi et H. Hope, J. Appl. Cryst., 28,53-56(1995)

- [24] **SHELXA** , Suite of Programs for Crystal Structure Analysis (release 97-2). G.M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany (1997)
- [25] **Stout ,G.H.** et Jenson ,L.H. , X ray structure determination, a practical guide, Macmillan Publishing Co., Inc. New York, Collier Macmillan publishers London (1968)
- [26] **Kato ,N.**, Acta Cryst., A32,458(1976)
- [27] **Pauli ,W.**, Phys. Rev., 58 719 (1940)
- [28] **Teobald ,F.**, Cours de Cristallographie pour la chimie et les matériaux, Paris Onze Edition (1991)
- [29] **Giacovazzo ,C.**. Direct methods in crystallography, Academic Press, London(1980)
- [30] **Sheldrick, G.M.**, Acta., A46,467-473 (1990)
- [31] **Karle ,J.** et Hauptman, H., Acta Cryst. A9,181 (1950)
- [32] **Carruthers ,J.R., Watkin ,D.**, Acta Cryst.,A35, 698 (1979)

III.1. Différents logiciels utilisés pour l'étude des structures cristallines

Pendant les 15 dernières années, les techniques de résolution des structures sur des monocristaux ont considérablement évolué. Les avancées récentes (technologiques et informatiques) permettant maintenant de localiser des molécules plus complexes (protéines) et accélérer le temps d'exécution. Plusieurs méthodes et logiciels ont prouvé leur efficacité pour réussir dans les différentes étapes du processus de résolution structurale à partir des données de la diffraction X par les monocristaux.

Deux principes de résolution sont à la base de la plus part des logiciels: les méthodes directes et la méthode de Patterson. Pour cela les auteurs ont adopté simplement la tendance générale dans la détermination de structure des monocristaux, en utilisant la méthode de Patterson et les méthodes directes, incluant leurs améliorations les plus récentes. Par exemple, le nouveau **SHELXS-97** inclut de nouveaux développements dans les deux méthodes. La série de programmes **SHELX** (versions **SHELX-76**, **-86**, **-93**, **-97**) sont utilisés dans des 50% de déterminations de structure de petites molécules. Dans les années 1948-87, la méthode de Patterson (n'est utilisée que dans le cas des composés possédant au moins un atome lourd.) a dominé les méthodes directes avec un rapport de 16/6. Depuis 1988, la tendance est renversée avec un rapport de 79/139.

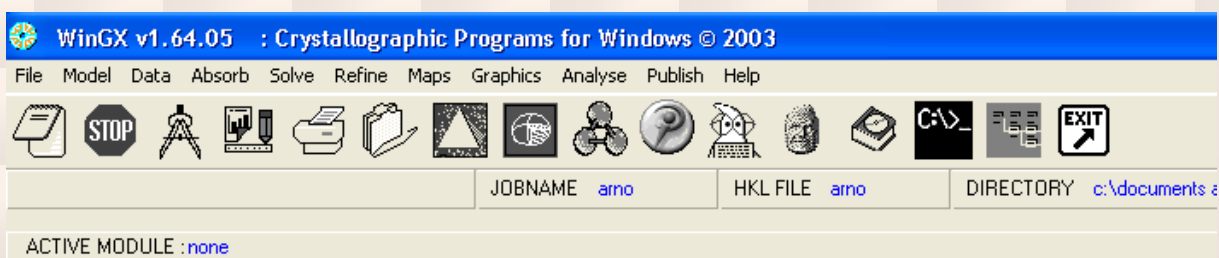
III.1.1. Introduction

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque pour l'investigation des architectures moléculaires (structure cristallines). Cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire. Elle sera utilisée pour l'étude de la structure d'un solide minérale.

Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X se fait soit : par la méthode de Patterson ou par la méthode directe (résolution des problèmes de phase des réflexions). Ceci conduit à un modèle partiel ou complet qui sera affiné et complété en utilisant la méthode de moindres carrés. Au cours des affinements on doit minimiser le facteur de reliabilité R définies par :

$$R = \frac{\sum(|F_{Obs}| - |F_{Cal}|)}{\sum|F_{Obs}|} \quad (III.1)$$

La détermination structurale sera faite à l'aide du Programme **WINGX** écrit par Louis J. Farrugia ; département de chimie, université de Glasgow. Glasgow G128QQ, UK [1]. En fait, **WinGX** (boite noire) est une interface Windows qui regroupe l'ensemble des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques entre autres le **SHELX**. La figure suivante montre la fenêtre de WinGX avec les différentes entrées possibles :



- ♣ **File** : éditeur de texte et de fichier.
- ♣ **Model** : logiciels d'analyse de la qualité des données (plot de Wilson).
- ♣ **Data** : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace...).
- ♣ **Absorb** : logiciels de correction d'absorption
- ♣ **Solve** : logiciels de résolution des structures (**SHELXS-97**...).
- ♣ **Refine** : logiciels d'affinement (**SHELXL-97**...).
- ♣ **Maps** : calcul de la synthèse de Fourier
- ♣ **Graphics** : logiciels de dessin
- ♣ **Analyse** : calcul géométriques des distances ; angles ; polyèdres,...
- ♣ **Publish** : crée le fichier **ARNO.cif** nécessaire pour la publication dans Acta Cryst
- ♣ **Help** : aide des logiciels

SHELX est un logiciel pour la résolution, l'analyse et l'affinement des structures. Il utilise les données expérimentales de la diffraction des rayons X ou des neutrons, par les monocristaux, les cristaux maclés et les poudres cristallines. Les algorithmes et leurs améliorations sont bien sûr rigoureusement corrects et conformes avec les méthodes modernes de pratique cristallographique. **SHELX** est largement utilisé et peut aussi servir comme une interface à d'autres programmes.

III.1.2. Evolution de SHELX

La première version de **SHELX** a été écrite à la fin des années 60, mais il a été distribué seulement en 1976. Une mise à jour a été effectuée après le développement des méthodes directes de détermination de structure [2, 3, 4]. La réécriture de la partie d'affinement par moindres carrés a été réalisée en 93. **SHELX-86** et **SHELXL-97** [5] sont maintenant utilisés dans la détermination de plus de 50% de toutes les structures cristallines de petites molécules. Bien que **SHELX** ait été initialement proposé seulement pour les structures à petites molécules, des versions **SHELX-93** et **97** sont maintenant utilisées pour l'affinement des macromolécules (protéines).

III.1.3. Possibilités du programme SHELX-97

SHELX-97 est un des logiciels récents; il comporte un ensemble de programme qui permettant:

- ♣ Contrôle du groupe d'espace.
- ♣ Interprétation de la fonction de Patterson.
- ♣ Utilisation des méthodes directes pour déterminer les phases.
- ♣ Calcule de F_{hkl} , synthèse de fourrier différence.
- ♣ Affinement des structures.
- ♣ Analyse géométrique des structures (distances, angles, angles de torsion).
- ♣ Affichage des différents résultats

III.1.4. Description de SHELX97

- ♣ **SHELX-97**: comprend les cinq programmes exécutables suivants:
- ♣ **SHELXS**: Pour la résolution structurale par la fonction de Patterson et par les méthodes directes
- ♣ **SHELXL**: Pour l'affinement des structures (**SHELXH** pour l'affinement des trop larges structures).
- ♣ **CIFTAB**: Pour l'affichage des résultats dans le format CIF.

- ♣ **SHELXA**: Pour la correction d'absorption.
- ♣ **SHELXPRO**: Programme d'interface pour les protéines.

Parmi ces cinq programmes, seulement **SHELXS** et **SHELXL** ont une grande importance. Les deux programmes **SHELXS** et **SHELXL** pour leur exécution seulement deux fichiers d'entrée standards de sorte que des fichiers d'entrée peut être facilement transférés entre différents ordinateurs PC: Un fichier des réflexions name.hkl est un fichier qui contiennent les informations et les instructions nécessaires pour l'exécution des programmes. Après exécution il y a création de deux fichiers: name.res qui contient les résultats peut être édité ou renommé à name.ins pour le prochain affinement de structure en utilisant **SHELXL**; name.lst où sont stockés les détails des différents cycles de l'affinement de la structure.

III.1.4.1.Le fichier name.hkl

Le fichier **name.hkl** se compose d'une ligne par réflexion écrit dans le format (I4, 2F8.I4) pour $h, k, l, F_{obs}^2, \sigma(F_{obs}^2)$, et (facultativement) le batch number (numéro séquentiel). Ce fichier doit être terminé par une ligne a: $h = k = l = 0, F_{obs}^2 = 0, \sigma(F_{obs}^2) = 0$. Le batch number sert à distinguer les groupes de réflexions mesurées indépendamment pour lesquelles des facteurs d'échelle sont différents. Ce fichier **name.hkl** est lu quand l'instruction **HKLF** est présente à la fin du fichier **name.ins**. En général le fichier **name.hkl** doit contenir toutes les réflexions mesurées sans rejet des absences systématiques ou des réflexions équivalentes.

III.1.4.2.Le fichier name.ins

C'est un fichier d'instructions dans lequel sont respectées les conditions suivantes:

- ♣ Toutes les instructions donc débutent avec un mot de quatre caractères (au moins).
- ♣ Les chiffres et toute autre information suivant un format libre.
- ♣ L'instruction désirée peut être écrite en majuscule ou en minuscule.
- ♣ Des interlignes peuvent être ajoutés pour améliorer la lisibilité.
- ♣ Tous les caractères après '!' Ou '=' dans une ligne d'instruction sont ignorés.

Les instructions **TITL**, **CELL**, **ZERR**, **LATT**, **SYMM**, **SFAC** et **UNIT** doivent être données dans cet ordre; et toutes les instructions complémentaires doivent être insérées entre **UNIT** et la dernière instruction, qui est toujours **HKLF**.

- ❖ **TITL** : Titre attribué à la structure étudiée (ARNO).
- ❖ **CELL** : Longueur d'onde (λ) et les paramètres de la maille élémentaire (a, b, c ; α , β , γ).
- ❖ **ZERR**: Nombre de molécules dans la maille et les erreurs affectées à chaque paramètre.
- ❖ **LATT**: Type du réseau (Centro-symétrie (+) , non centro-symétrie (-))
- ❖ **SYMM** : Carte de symétrie engendrée par les différents éléments de symétrie du groupe considéré.
- ❖ **SFAC** : Type d'atomes contenus dans la maille. L'ordre de leur introduction est important, le premier atome portera le numéro 1 et le second le numéro 2 et ainsi de suite.
- ❖ **UNIT** : Nombre d'atomes dans la maille; il faut respecter l'ordre précisé précédemment.
- ❖ **L.S** : Nombre de cycles d'affinement (Least-squares).
- ❖ **OMIT** : Supprimer les mauvaises réflexions.
- ❖ **ANIS** : Introduction du caractère anisotrope.
- ❖ **AFIX** : Fixer les positions atomiques (pour générer les hydrogènes).
- ❖ **HKLF** : Lire les paramètres h, k, l, F_o , $\sigma(F_o)$ avec $\sigma(F_o)$ est l'erreur commise sur F_o .

Fichier ARNO.ins

```

TITL  ARNO
CELL  0.7107 9.129 9.3717 12.136 102.133 90.99 117.165
ZERR  1 0.002 0.0007 0.003 0.011 0.02 0.009
LATT  1
SFAC  C H N O S
UNIT  18 14 2 4 2
HKLF  4
END

```

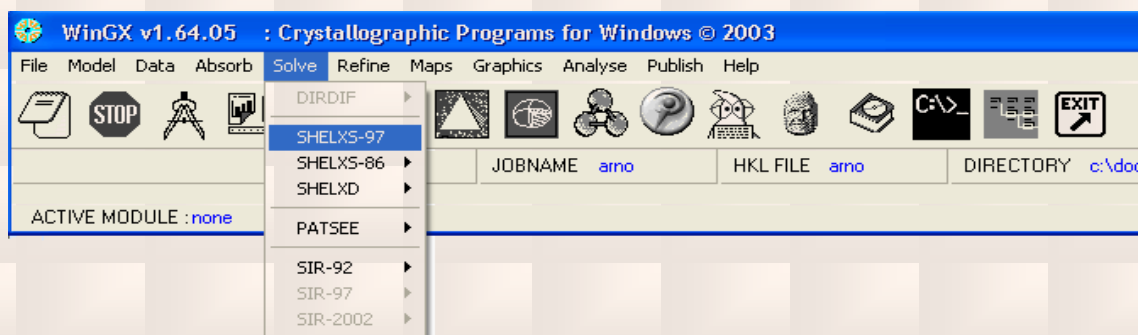
III.1.5. Les fonctions de SHELXS

III.1.5.1.Introduction

SHELXS est principalement conçu pour la résolution des structures cristallines de petites molécules (1-200 atomes seulement), mais il peut être également utilisé pour les macromolécules. Il est général et efficace pour tous les groupes d'espace.

III.1.5.2.Utilisation de SHELXS

Avant d'exécuter **SHELXS** il faut préalablement préparer le fichier name.ins. La méthode d'exécuter **SHELXS** et les conventions pour les noms des fichiers naturellement changera pour chaque système d'exploitation. **SHELXS** peut être exécuté au moyen de la commande: **shelxs.name** ; Où name définit le nom de fichier qui correspond à une structure cristalline particulière, par exemple, **shelxs.ARNO** . Par conséquent les fichiers **name.ins** et **name.hkl** deviendront respectivement **ARNO.ins** et **ARNO.hkl**.



III.1.5.3.Chronologie des instructions dans le fichier name.ins

Deux types de fichiers peuvent être exécutés par **SHELXS**, l'un pour les méthodes directes et l'autre pour la méthode de Patterson. La structure du fichier **name.ins** est semblable (à quelques détails près) pour les deux types de fichiers.

III.1.6. Les fonctions de SHELXL

III.1.6.1. Introduction

SHELXL est un programme pour l'affinement des structures cristallines, il est principalement destiné pour des données de diffraction X des structures cristallines de petites molécules, bien qu'il peut être également utilisé pour l'affinement des macromolécules. Il est très général, et est valable pour tous les groupes d'espace et type de composés (inorganique, organométallique, organique, ...). Le programme peut aussi traiter les problèmes de maillage, de désordre, et de structure absolue.

III.1.6.2. Utilisation du programme SHELXL

a. Exécution du programme

De même que pour **SHELXS**, **SHELXL** nécessite pour son exécution les deux fichiers **name.ins** et **name.hkl**. **SHELXL** est normalement exécutable sur n'importe quel système informatique au moyen de la commande: **Shelxl.name**. Lors de son exécution, **SHELXL** calcul automatiquement l'intensité moyenne des réflexions équivalentes et éliminé les absences systématiques. Les résultats de l'affinement sont reportés dans deux fichiers **name.lst** et **name.res** créés automatiquement par **SHELXL**. Dans le fichier **name.lst** on retrouve les résultats des différents cycles d'affinement (Fourier différence, les distances interatomiques, les angles de liaisons et les facteurs de reliabilités). Ce fichier peut être édité, examiné et imprimé facilement. Alors que dans le fichier **name.res** on retrouve seulement les instructions du fichier **name.ins** ainsi que le résultat d'affinement des coordonnées atomiques avec le facteur d'échelle et le chemin de pondération. Ce fichier peut être édité, renommées et mis à jour pour servir à un des affinements ultérieurs.

b. Fichier name.ins pour SHELXL

Le fichier name.ins de **SHELXL** est semblable à celui de **SHELXS** mais comporte d'autres instructions telles que:

- ♣ **L.S** : Pour définir le nombre des cycles d'affinement.
- ♣ **BOND** : Pour le calcul des distances interatomiques et les angles des liaisons.
- ♣ **FMAP 2** : Pour le calcul de la synthèse de la densité électronique différence.
- ♣ **PLAN n** : Pour faire ressortir les n premiers pics intenses de la synthèse de Fourier différence.
- ♣ **OMIT** : Permet d'éliminer des réflexions données de faible intensité.
- ♣ **ACTA** : Pour créer les fichiers name.fcf et name.cif.

Les instructions citées sont essentielles et nécessaires pour l'exécution du premier affinement.

c. Affinement par SHELXL en fonction de F^2

Traditionnellement la plupart des structures cristallines ont été affinées en fonction de F . Pour un monocristal de bonne qualité les paramètres géométriques obtenus par l'affinement basé sur toutes les valeurs F_{Obs}^2 sont identiques à ceux obtenus par l'affinement en fonction de F où les valeurs de F_{Obs} telle que $F_{Obs} < 3\sigma(F_{Obs})$ sont négligées [6].

d. Traitement initial des intensités des réflexions

SHELXL rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Les réflexions restantes et moyennées sont contrôlées par l'instruction **MERG**. Habituellement l'instruction **MERG 2** utilisée par défaut convient à des structures de petites molécules; les intensités des réflexions équivalentes sont moyennées et les indices convertis en équivalents par symétrie.

III.2. Thiazoles

Le noyau thiazole occupe une place privilégiée en synthèse organique. Il est présent dans beaucoup de molécules hétérocycliques possédant divers applications dans différents domaines. Ces dernières années le noyau thiazole et ses dérivés sont également utilisés dans la préparation de matériaux supraconducteurs, Les thiazoles ont fait l'objet de plusieurs études pour leurs potentielles applications dans le domaine de l'optoélectronique.

III.3. Détermination de la Structure de la molécule $C_{18}H_{14}N_2S_2O_4$ par Diffraction RX

La molécule (Z)-5-(4-nitro-benzyliden)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO) de formule chimique $C_{18}H_{14}N_2S_2O_4$ connue sous l'acronyme « ARNO » est synthétisée au Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) de l'Université d'Oran. La figure III.1 donne un aperçu de la formule générale du produit en question.

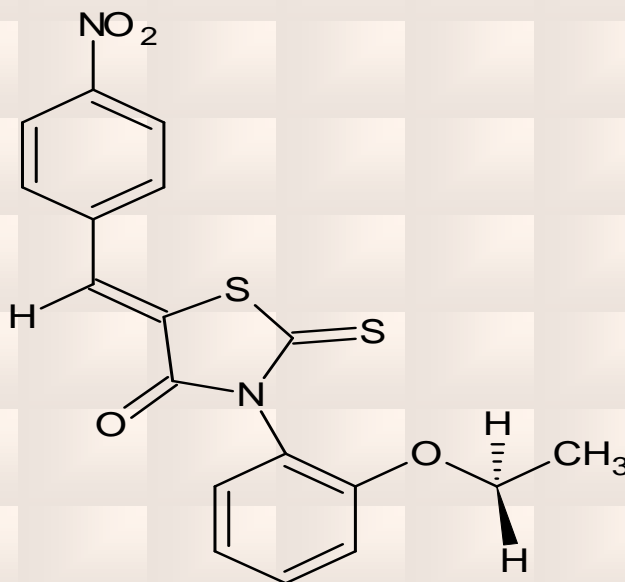


Figure. III.1. formule développée de la molécule ARNO

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

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}} = \frac{\rho \cdot v \cdot N}{M}$$

M : Masse Moléculaire ;

V : Volume de la maille;

N : Nombre d'Avogadro;

ρ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

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

Avec

- ♣ $C_{18}H_{14}N_2O_4S_2$
- ♣ $a = 9.129 \text{ \AA}$, $b = 9.3717 \text{ \AA}$ et $c = 12.136 \text{ \AA}$
- ♣ $\alpha = 102.133^\circ$, $\beta = 90.99^\circ$ et $\gamma = 117.165^\circ$
- ♣ $V = 895.44 \text{ \AA}^3$
- ♣ $\rho = 1.4333 \text{ g/cm}^3$
- ♣ $M = 386.440 \text{ g/mole}$

On trouve: $Z = 2$

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule ARNO dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le tableau suivant :

Tab. III.1. Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule

LES PARAMETRES DE LA MOLECULE	
Température (k°)	293
Formule chimique	$C_{18}H_{14}N_2S_2O_4$
Masse moléculaire (g/mole)	386.5
LES PARAMETRES DE LA MAILLE	
a(Å)	9.129 (0.002)
b(Å)	9.3717 (0.0007)
c(Å)	12.136 (0.003)
α (°)	102.133 (0.011)
β (°)	90.99 (0.02)
γ (°)	117.165 (0.009)
Z	2
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
Longueur d'onde (Å)	0.7107
Volume (Å ³)	895.44
Densité (g/cm ³)	1.4333
DONNEES D'ENREGISTREMENT	
Nombre de réflexions mesurées	4080
H_{max}	11
K_{max}	12
L_{max}	15
H_{min}	-11
K_{min}	-12
L_{min}	-15
2-Théta _{max}	55.00

III.4. Résolution structurale

La résolution structurale de la molécule ARNO est effectuée en utilisant le programme **SHELXS** avec les paramètres de contrôles suivants :

```

FICHER ARNO.INS
TITL ARNO
CELL 0.7107 9.129 9.3717 12.136 102.133 90.99 117.165
ZERR 2 .002 .0007 .003 0.011 0.02 0.009
LATT 1
SFAC C H N O S
UNIT 36 28 4 8 4
HKLF 4
END
```

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

proposée précédemment. Le résultat obtenu après la première exécution du **SHELXS** avec le paramètre de contrôle **OMIT 6** est le suivant :

```

                                FICHER ARNO.RES
TITL  ARNO in P-1
CELL  0.71073  9.129  9.3717  12.136  102.133  90.99  117.165
ZERR  2 .002 .0007 .003 0.011 0.02 0.009
LATT  1
SFAC  C  H  N  O  S
UNIT  36 28 4  8  4
OMIT  6.00   180.00
L.S.  4
BOND
FMAP  2
PLAN  20
MOLE  1
S1    5  0.8613  0.2717  0.2851  11.000000  0.05
S2    5  1.1438  0.5838  0.3873  11.000000  0.05
Q1    1  1.1164  0.0837  0.1297  11.000000  0.05  230.06
Q2    1  1.3067  0.2361  0.3986  11.000000  0.05  216.59
Q3    1  1.1553  0.3265  0.2550  11.000000  0.05  214.31
Q4    1  0.8774  0.1045  0.1868  11.000000  0.05  202.73
Q5    1  0.0537 -0.2901  0.0632  11.000000  0.05  186.81
Q6    1  0.7656 -0.0269  0.1225  11.000000  0.05  181.55
Q7    1  1.0602  0.1614  0.1852  11.000000  0.05  181.37
Q8    1  0.5788 -0.0918  0.1106  11.000000  0.05  180.69
Q9    1  1.5797  0.4238  0.3584  11.000000  0.05  175.58
Q10   1 -0.0191 -0.3597 -0.0309  11.000000  0.05  170.39
Q11   1  0.4930 -0.2012  0.0125  11.000000  0.05  170.21
Q12   1  1.3375  0.4005  0.2708  11.000000  0.05  167.99
Q13   1  1.0735  0.3986  0.3088  11.000000  0.05  163.79
Q14   1  1.4199  0.5058  0.2073  11.000000  0.05  163.49
Q15   1  0.3065 -0.2783 -0.0029  11.000000  0.05  162.62
Q16   1  1.4148  0.3559  0.3480  11.000000  0.05  162.29
Q17   1  1.6783  0.5373  0.3022  11.000000  0.05  158.58
Q18   1  0.2400 -0.2219  0.0828  11.000000  0.05  154.25
Q19   1 -0.0160 -0.2765  0.1476  11.000000  0.05  153.77
Q20   1  0.3231 -0.1141  0.1792  11.000000  0.05  153.32
Q21   1  1.5983  0.5820  0.2230  11.000000  0.05  147.99
Q22   1  1.3763  0.1812  0.4744  11.000000  0.05  135.53
Q23   1  0.5043 -0.0483  0.1940  11.000000  0.05  124.83
Q24   1  1.2435  0.0552  0.5190  11.000000  0.05  100.74
Q25   1 -0.1524 -0.4412 -0.0660  11.000000  0.05   63.88
Q26   1  0.1518 -0.1193  0.0519  11.000000  0.05   60.70
Q27   1  1.0581  0.8448  0.3750  11.000000  0.05   56.93
Q28   1  0.9537  0.5842  0.4633  11.000000  0.05   56.70
Q29   1  1.3191  0.1027  0.0647  11.000000  0.05   56.48
Q30   1  0.7148  0.2137  0.2743  11.000000  0.05   56.21
Q31   1  1.4647  0.6377  0.3791  11.000000  0.05   55.93
Q32   1  1.3115  0.7196  0.2837  11.000000  0.05   52.99
Q33   1  1.5614  0.5151  0.3159  11.000000  0.05   49.16
Q34   1  1.0785  0.6607  0.4218  11.000000  0.05   48.71
Q35   1  1.2829  0.4716  0.4171  11.000000  0.05   48.54
Q36   1  1.0658  0.0199  0.6124  11.000000  0.05   48.39
MOLE  2
HKLF  4
END

```

Ce sont des pics de densité électronique élevée, et sont positionnés selon le premier atome dans la formule brute. Il s'agit généralement des atomes de carbone. Dans le fichier filename.res, nous avons l'identification de position de deux atomes de soufre et la présence d'autres positions étrangères à la molécule. La figure III.2 montre le squelette de la molécule obtenue avec le programme Cameron.

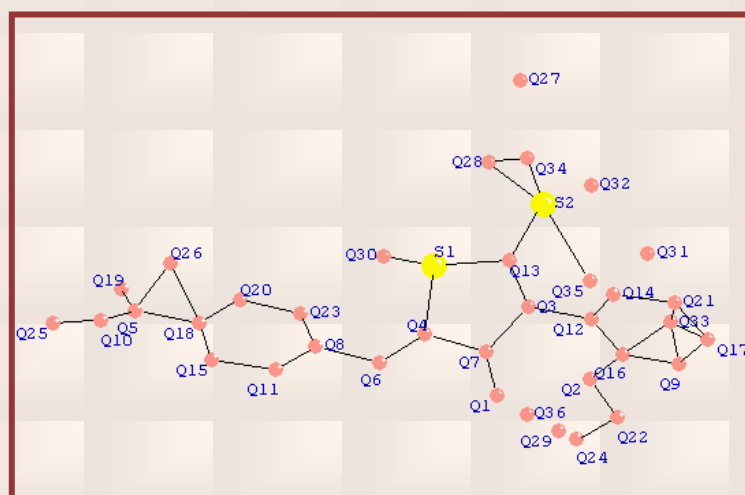


Figure III.2. Pics de la densité électronique

Nous remarquons que les atomes S1 et S2 sont identifiés directement par le logiciel, pourquoi ? Parce que ces pics sont caractérisés par des intensités plus importantes par rapport aux autres pics puisque ils sont considérés comme des atomes lourds. A l'aide de la nature de la molécule proposée par le laboratoire ayant réalisé la synthèse de la molécule, et les résultats obtenus dans le fichier de sortie **shelx.lst** (distances et angles de liaisons), nous avons pu identifier les autres atomes.

La forme de la molécule obtenue est proche de celle élaborée par le laboratoire, sauf que nous sommes en présence des positions parasites étrangères à la molécule. Ces dernières sont supprimées pour obtenir la molécule nette.

FICHIER ARNO.RES

```

TITL  ARNO in P-1
CELL  0.71073  9.129  9.3717  12.136  102.133  90.99  117.165
ZERR  2 .002 .0007 .003 0.011 0.02 0.009
LATT  1
SFAC  C  H  N  O  S
UNIT  36 28 4 8 4
OMIT  6.00 180.00
L.S.  4
BOND
FMAP  2
PLAN  20
S1    5  0.8613  0.2717  0.2851  11.000000  0.05
S2    5  1.1438  0.5838  0.3873  11.000000  0.05
Q1    1  1.1164  0.0837  0.1297  11.000000  0.05  230.06
Q2    1  1.3067  0.2361  0.3986  11.000000  0.05  216.59
Q3    1  1.1553  0.3265  0.2550  11.000000  0.05  214.31
Q4    1  0.8774  0.1045  0.1868  11.000000  0.05  202.73
Q5    1  0.0537 -0.2901  0.0632  11.000000  0.05  186.81
Q6    1  0.7656 -0.0269  0.1225  11.000000  0.05  181.55
Q7    1  1.0602  0.1614  0.1852  11.000000  0.05  181.37
Q8    1  0.5788 -0.0918  0.1106  11.000000  0.05  180.69
Q9    1  1.5797  0.4238  0.3584  11.000000  0.05  175.58
Q10   1 -0.0191 -0.3597 -0.0309  11.000000  0.05  170.39
Q11   1  0.4930 -0.2012  0.0125  11.000000  0.05  170.21
Q12   1  1.3375  0.4005  0.2708  11.000000  0.05  167.99
Q13   1  1.0735  0.3986  0.3088  11.000000  0.05  163.79
Q14   1  1.4199  0.5058  0.2073  11.000000  0.05  163.49
Q15   1  0.3065 -0.2783 -0.0029  11.000000  0.05  162.62
Q16   1  1.4148  0.3559  0.3480  11.000000  0.05  162.29
Q17   1  1.6783  0.5373  0.3022  11.000000  0.05  158.58
Q18   1  0.2400 -0.2219  0.0828  11.000000  0.05  154.25
Q19   1 -0.0160 -0.2765  0.1476  11.000000  0.05  153.77
Q20   1  0.3231 -0.1141  0.1792  11.000000  0.05  153.32
Q21   1  1.5983  0.5820  0.2230  11.000000  0.05  147.99
Q22   1  1.3763  0.1812  0.4744  11.000000  0.05  135.53
Q23   1  0.5043 -0.0483  0.1940  11.000000  0.05  124.83
Q24   1  1.2435  0.0552  0.5190  11.000000  0.05  100.74
HKLF  4
END

```

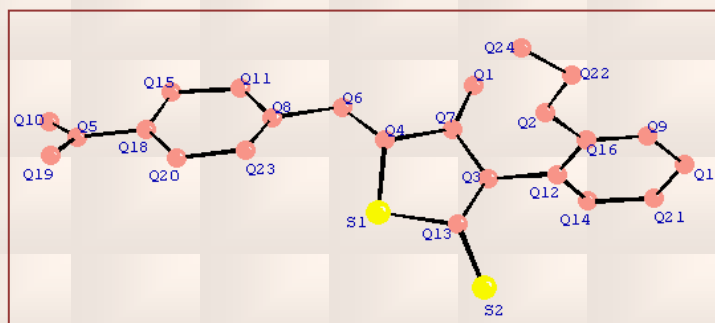


Figure III.3. Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule

Nous procédons ensuite à l'identification des pics. Chaque pic intense représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute comme le montre le fichier:

```

                                FICHER ARNO.RES
TITL  ARNO in P-1
CELL  0.71073  9.129  9.3717  12.136  102.133  90.99  117.165
ZERR  2 .002 .0007 .003 0.011 0.02 0.009
LATT  1
SFAC  C  H  N  O  S
UNIT  36 28 4  8  4
OMIT  6.00   180.00
L.S.  4
BOND
FMAP  2
PLAN  20
S1    5  0.8613  0.2717  0.2851  11.000000  0.05
S2    5  1.1438  0.5838  0.3873  11.000000  0.05
O3    4  1.1164  0.0837  0.1297  11.000000  0.05  230.06
O4    4  1.3067  0.2361  0.3986  11.000000  0.05  216.59
N2    3  1.1553  0.3265  0.2550  11.000000  0.05  214.31
C8    1  0.8774  0.1045  0.1868  11.000000  0.05  202.73
N1    3  0.0537 -0.2901  0.0632  11.000000  0.05  186.81
C7    1  0.7656 -0.0269  0.1225  11.000000  0.05  181.55
C9    1  1.0602  0.1614  0.1852  11.000000  0.05  181.37
C6    1  0.5788 -0.0918  0.1106  11.000000  0.05  180.69
C15   1  1.5797  0.4238  0.3584  11.000000  0.05  175.58
O2    4 -0.0191 -0.3597 -0.0309  11.000000  0.05  170.39
C1    1  0.4930 -0.2012  0.0125  11.000000  0.05  170.21
C11   1  1.3375  0.4005  0.2708  11.000000  0.05  167.99
C10   1  1.0735  0.3986  0.3088  11.000000  0.05  163.79
C12   1  1.4199  0.5058  0.2073  11.000000  0.05  163.49
C2    1  0.3065 -0.2783 -0.0029  11.000000  0.05  162.62
C16   1  1.4148  0.3559  0.3480  11.000000  0.05  162.29
C14   1  1.6783  0.5373  0.3022  11.000000  0.05  158.58
C3    1  0.2400 -0.2219  0.0828  11.000000  0.05  154.25
O1    4 -0.0160 -0.2765  0.1476  11.000000  0.05  153.77
C4    1  0.3231 -0.1141  0.1792  11.000000  0.05  153.32
C13   1  1.5983  0.5820  0.2230  11.000000  0.05  147.99
C17   1  1.3763  0.1812  0.4744  11.000000  0.05  135.53
C5    1  0.5043 -0.0483  0.1940  11.000000  0.05  124.83
C18   1  1.2435  0.0552  0.5190  11.000000  0.05  100.74
HKLF  4
END

```

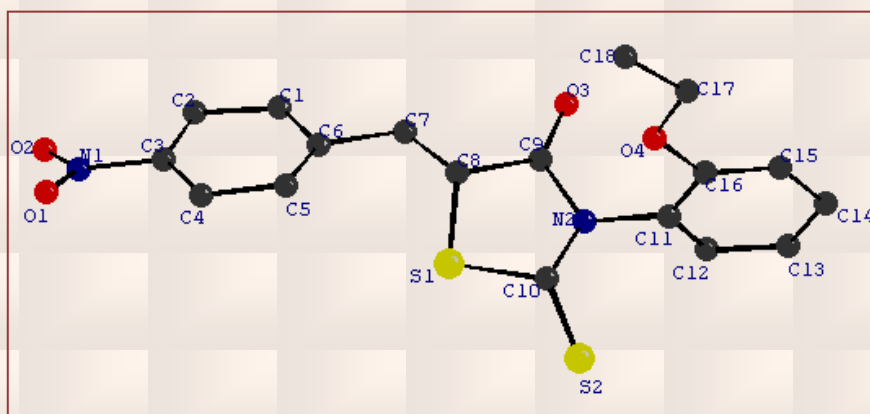


Figure .III.4 .Structure de la molécule après la résolution

III.5. Affinement structural de la molécule

Les intensités de 4080 réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, sont réduites en 2254 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé $C_{36}H_{28}N_4O_8S_4$, en se basant sur les méthodes directes. Les extinctions systématiques observées on conduit au groupe d'espace $P\bar{1}$. La résolution de la structure a été menée par les méthodes directes du programme **SHELX S-97**. Des séries de Fourier-différences ont été utilisées pour placer les atomes manquants. A l'aide d'un programme de moindre carrés **SHELXL-97**,

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

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

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

-
- [1] **Pannetier, J.**, powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer Verlag 207 (1994)
- [2] **Tancret, N.**, Thèse, Université de Lille. Détermination de structures ab initio par diffraction X sur poudre : Application à quelques oxydes (1995)
- [3] **Caglioti, G.**, Paoletti, Ricci, A., F. P., Nuclear Instruments, 3 223 (1958)
- [4] **International Center for Diffraction Data** (ICDD), Powder diffraction File Newtown Square, P. A. (USA) (1993)
- [5] **Louër, D.**, (Accuracy in powder diffraction) Ed. E. Prince J. K. Stalick, Nist Special Pub. 846 92 (1992)
- [6] **Runge, C.**, Phys. Z., 18 509 (1917)

IV.1. Introduction

La détermination de structures géométriques moléculaires est d'une importance primordiale lors de l'étude de toutes les propriétés physico-chimiques, ces structures géométriques sont optimisées aux niveaux des méthodes semi-empiriques, ab initio et la théorie de la fonctionnelle de la densité.

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

La grande majorité des optimisations de géométrie réalisées avec GAUSSIAN09 [1] utilise la base d'orbitale atomique 6-31G** décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe). L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds c'est à dire d pour les orbitales p, f pour les orbitales d, etc. (Ce qui permet une bonne adaptation à l'environnement de l'atome).

Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie d'ARNO. Ces calculs sont de différents degré de précision, il s'agit de calculs de type ab initio (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant le fonctionnelle B3LYP (DFT/B3LYP) avec différentes bases (Lanl2DZ, 6-31G*, 6-31G** et 6-31+G**) et de type semi-empirique (AM1, PM3 et PM6). généralement bien adaptées pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons

La résolution de la structure (DRX) conduit aux coordonnées des positions atomiques x_i , y_i , z_i , mais le plus intéressant pour nous les chimistes est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. A cet effet, on décrit la structure par ses longueurs de liaisons, angles de valence ainsi que les angles de torsion. Le calcul des distances interatomiques, des angles de valence et de torsion a été effectué à l'aide du programme SHELXL 97.

Lorsque l'analyse de la structure (DRX) 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.

IV.2. Longueurs des liaisons chimiques

Soient Δx , Δy , Δz les différences de coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la figure ci-dessous, le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. \overrightarrow{AB} sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives Δx , Δy , Δz et les coordonnées absolues $a\Delta x$, $b\Delta y$, $c\Delta z$.

La longueur de la liaison AB est donnée par :

$$AB^2 = a^2(\Delta x)^2 + b^2(\Delta y)^2 + c^2(\Delta z)^2 + 2ab\Delta x\Delta y \cos \gamma + 2bc\Delta y\Delta z \cos \alpha + 2ca\Delta z\Delta x \cos \beta$$

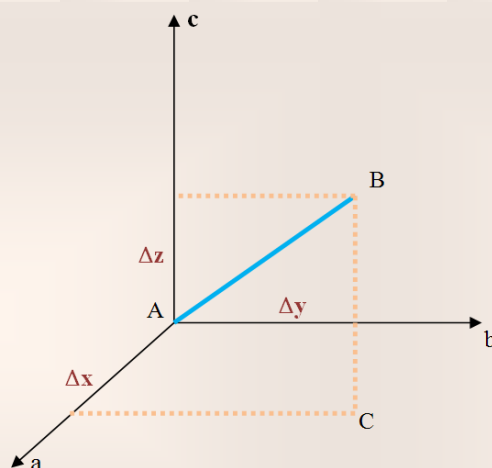


Figure IV.1. Représentation des distances interatomiques

Les distances interatomiques avec leurs erreurs (RX) sont résumées dans le **tableau IV.1**.

A partir des résultats de l'analyse structurale (DRX), on remarque qu'ils sont comparables à ceux donnés dans la littérature à savoir : Les distances C- C au sein du cycle benzénique varient autour d'une valeur moyenne de 1.387 Å, la distance C7-C8 [1.331Å], S2-C10 [1.626Å] et O3-C9 [1.211Å] correspondant à une double liaison. La distance C-H à une valeur constante de 0.93 Å.

Tab. IV.1. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d'ARNO obtenues par DRX, HF, DFT et calculs semi-empiriques.

	DRX	LANL2DZ		6-31G*		6-31G**		6-31+G**		Semi-empirique		
		HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	PM3	PM6	AM1
S1 – C10	1.753(3)	1.809	1.846	1.760	1.785	1.760	1.785	1.760	1.782	1.801	1.796	1.758
S1 – C8	1.753(3)	1.807	1.820	1.761	1.761	1.761	1.761	1.760	1.761	1.754	1.754	1.693
S2 – C10	1.626(3)	1.667	1.678	1.629	1.640	1.629	1.640	1.629	1.640	1.586	1.605	1.540
O1 – N1	1.223(3)	1.238	1.280	1.193	1.231	1.193	1.231	1.194	1.232	1.215	1.220	1.202
O2 – N1	1.227(4)	1.239	1.280	1.193	1.231	1.193	1.231	1.194	1.232	1.215	1.220	1.202
O3 – C9	1.211(3)	1.216	1.244	1.186	1.213	1.186	1.213	1.187	1.215	1.212	1.203	1.234
O4 – C16	1.364(3)	1.368	1.388	1.340	1.356	1.340	1.356	1.339	1.357	1.373	1.366	1.377
O4 – C17	1.447(4)	1.447	1.471	1.410	1.432	1.411	1.432	1.412	1.435	1.426	1.469	1.436
N1 – C3	1.473(4)	1.461	1.474	1.458	1.470	1.459	1.470	1.461	1.471	1.500	1.481	1.487
N2 – C10	1.384(3)	1.371	1.388	1.362	1.378	1.362	1.378	1.364	1.380	1.413	1.389	1.393
N2 – C9	1.398(4)	1.403	1.424	1.394	1.412	1.394	1.412	1.393	1.410	1.455	1.448	1.424
N2 – C11	1.439(3)	1.438	1.447	1.432	1.437	1.432	1.437	1.433	1.437	1.454	1.448	1.422
C1 – C2	1.383(4)	1.388	1.398	1.380	1.387	1.380	1.387	1.382	1.389	1.387	1.394	1.389
C1 – C6	1.392(4)	1.404	1.423	1.395	1.413	1.395	1.413	1.396	1.414	1.402	1.406	1.408
C2 – C3	1.382(4)	1.390	1.406	1.383	1.394	1.382	1.394	1.383	1.395	1.401	1.404	1.405
C3 – C4	1.379(4)	1.390	1.406	1.382	1.394	1.381	1.394	1.382	1.395	1.398	1.403	1.402
C4 – C5	1.394(4)	1.389	1.399	1.382	1.389	1.382	1.388	1.383	1.390	1.390	1.394	1.393
C5 – C6	1.390(4)	1.404	1.422	1.394	1.412	1.394	1.412	1.395	1.413	1.397	1.405	1.402
C6 – C7	1.472(4)	1.472	1.462	1.474	1.455	1.474	1.455	1.474	1.456	1.458	1.474	1.449
C7 – C8	1.331(4)	1.334	1.361	1.327	1.353	1.326	1.353	1.328	1.354	1.345	1.334	1.345
C8 – C9	1.494(4)	1.487	1.492	1.491	1.492	1.491	1.492	1.493	1.493	1.495	1.493	1.499
C11 – C12	1.373(4)	1.383	1.398	1.376	1.389	1.376	1.389	1.377	1.389	1.397	1.398	1.407
C11 – C16	1.404(4)	1.397	1.414	1.394	1.408	1.394	1.407	1.395	1.408	1.413	1.422	1.425
C12 – C13	1.390(4)	1.395	1.407	1.386	1.395	1.386	1.395	1.388	1.397	1.389	1.398	1.392
C13 – C14	1.378(5)	1.392	1.406	1.381	1.393	1.381	1.393	1.383	1.395	1.391	1.398	1.393
C14 – C15	1.380(5)	1.396	1.407	1.388	1.397	1.388	1.397	1.389	1.398	1.389	1.397	1.392
C15 – C16	1.399(4)	1.393	1.409	1.386	1.399	1.386	1.399	1.388	1.401	1.402	1.402	1.402
C17 – C18	1.493(6)	1.519	1.524	1.514	1.518	1.514	1.517	1.514	1.518	1.517	1.515	1.511

Les longueurs de liaison d'ARNO calculées à partir de la base 6-31G*, 6-31G** et la base 6-31+G** sont légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la base la plus étendue LANL2DZ quelque soit la méthode de calcul utilisée.

Dans le cas de la méthode DFT/6-31+G**, les plus courtes longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ du cycle aromatique et correspondent à $C1-C2 = 1.389 \text{ \AA}$ et $C11-C12 = 1.389 \text{ \AA}$ et $C1-C2 = 1.387 \text{ \AA}$, $C4-C5 = 1.389 \text{ \AA}$, $C11-C12 = 1.389 \text{ \AA}$ pour la base DFT /6-31G* mais elles sont légèrement longues pour LANL2DZ avec $C1-C2 = 1.398 \text{ \AA}$ et $C11-C12 = 1.398 \text{ \AA}$. Aussi les résultats de calcul obtenus à partir des trois bases au niveaux de la méthode DFT trouvent que les plus longues longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ et correspondent à $C1-C6 = 1.414 \text{ \AA}$ pour la 6-31+G**, $C2-C1 = 1.413 \text{ \AA}$ et pour la base 6-31G* et $C2-C1 = 1.422 \text{ \AA}$ et pour la base LANL2DZ.

A partir de ce tableau on constate aussi que les longueurs de liaison obtenues au niveau des calculs ab initio, en utilisant les bases 6-31+G** sont inférieurs par rapport à celles obtenues par les autres bases (LANL2DZ, 6-31G* et 6-31G**). On note aussi une augmentation importante des différentes valeurs de distances interatomiques au niveau de calcul semi-empirique AM1. On constate un écart important entre les valeurs de longueurs de liaison obtenues par les méthodes semi empiriques et celles obtenues par les méthodes ab initio et la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le **tableau IV.1** montre que l'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison est 0.01 \AA pour la base 6-31G* et la base 6-31+G**.

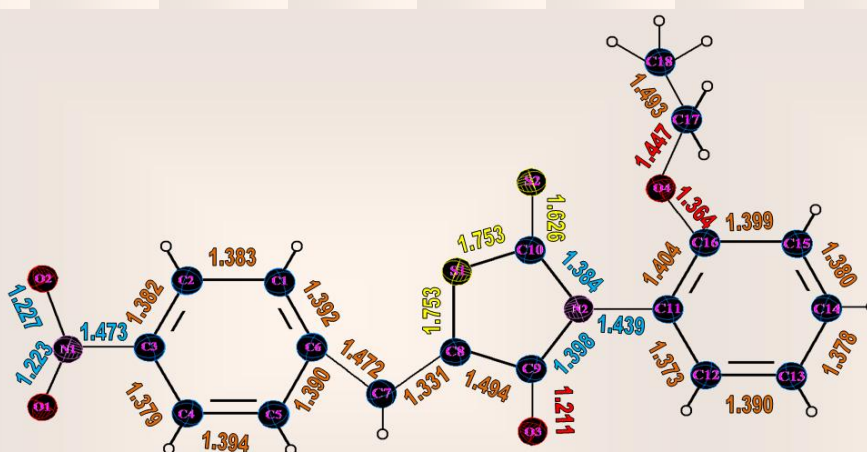


Figure. IV.2. Représentation des distances interatomiques d'ARNO obtenu par DRX.

Dans les (Figures IV.3, IV.4 et IV.5) sont illustrées les longueurs de liaisons obtenues à partir des calculs d'HF, DFT et la méthode semi-empirique PM6

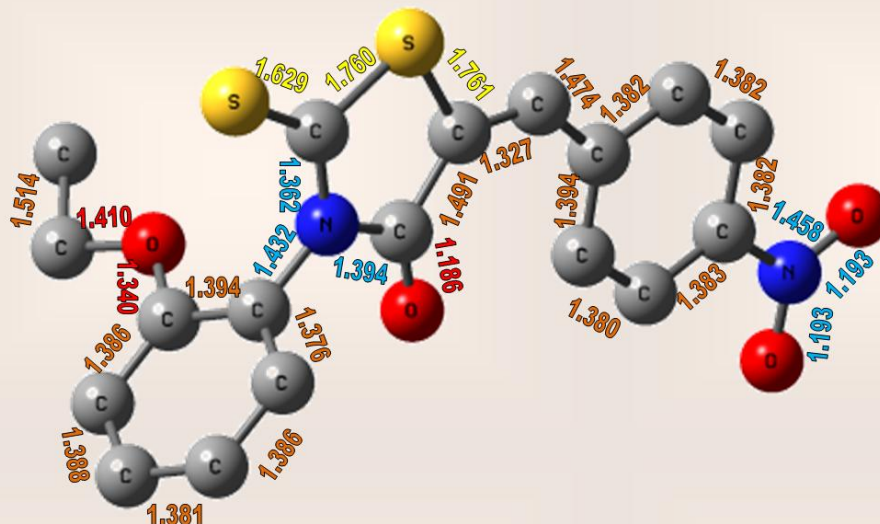


Figure .IV.3. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d'ARNO au niveau HF /6-31G*.

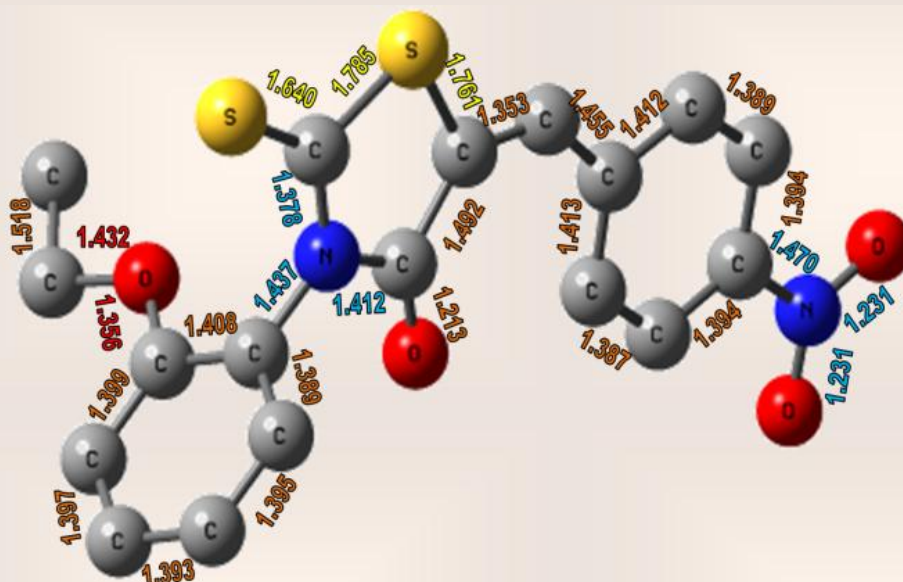


Figure .IV.4. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d'ARNO au niveau DFT/6-31G*.

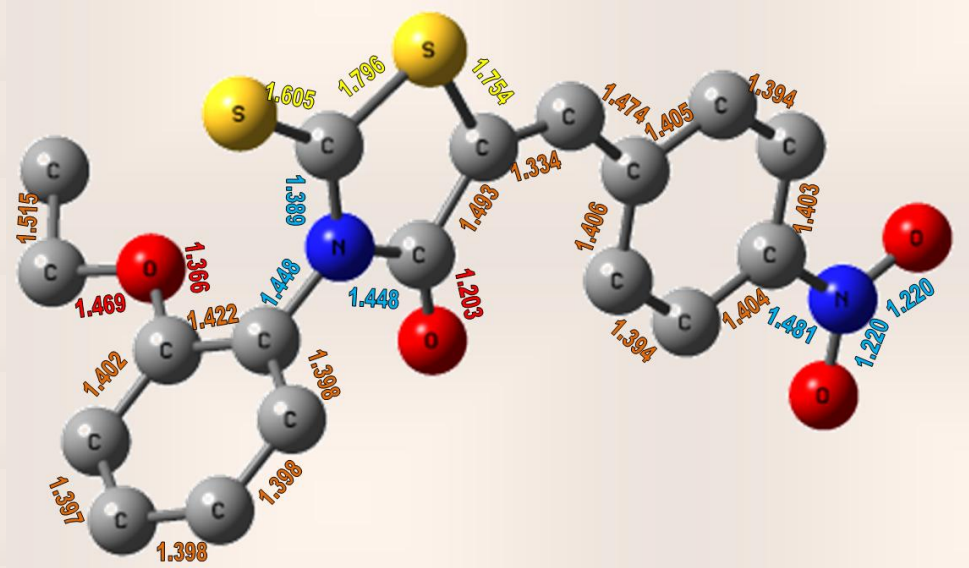


Figure .IV.5. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d'ARNO au niveau MP6

Les longueurs de liaisons calculée à partir de la base 6-31+G** trouvent des longueurs de liaison plus courtes que celles déterminées à partir de la base LANL2DZ par rapport à l'expérience.

IV.3. Angles de valence

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

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

$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C$$

Avec :

$\Delta x_B, \Delta y_B, \Delta z_B$ sont les coordonnées de AB, $\Delta x_C, \Delta y_C, \Delta z_C$ sont les coordonnées de AC.

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

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C}{AB \cdot AC}$$

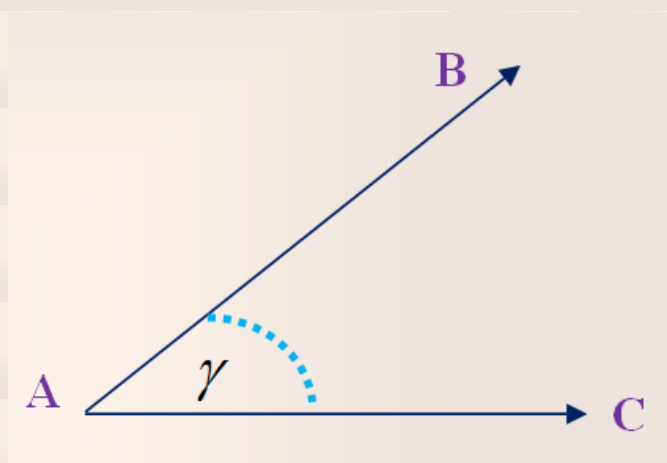


Figure IV.6. Représentation des angles de valence.

Les valeurs des angles de valence et leurs erreurs sont présentées dans le **tableau IV.2**. A partir des résultats de l'analyse structurale (DRX), les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de 120° . Des écarts de 1.7° par rapport à l'expérience sur les angles de liaison par rapport aux résultats de calcul sont trouvés avec les trois bases. Dans cette comparaison, les angles de liaison des atomes d'hydrogène n'ont pas été pris en compte.

Tab IV.2. Angles de valence en ($^{\circ}$) d'ARNO obtenus par DRX, HF, DFT et calculs semi-empiriques.

DFT	DRX	LANL2DZ		6-31G*		6-31G**		6-31+G**		Semi-empirique		
		HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	PM3	PM6	AM1
C10 – S1 – C8	93.12(13)	91.65	91.43	92.44	92.85	92.44	92.84	92.47	92.90	94.29	94.18	95.61
C16 – O4 – C17	118.0(2)	121.95	119.20	120.42	118.92	120.43	118.90	120.57	119.14	117.39	118.26	116.43
O1 – N1 – O2	124.2(3)	123.71	123.78	124.85	124.79	124.84	124.80	124.88	124.57	121.32	124.97	122.20
O1 – N1 – C3	118.3(3)	118.18	118.15	117.60	117.63	117.60	117.62	117.58	117.74	119.36	117.52	118.91
O2 – N1 – C3	117.5(3)	118.11	118.08	117.56	117.58	117.56	117.58	117.54	117.68	119.32	117.51	118.89
C10 – N2 – C9	117.1(2)	118.15	118.41	117.36	117.51	117.36	117.52	117.28	117.43	115.45	117.98	115.23
C10 – N2 – C11	122.1(2)	122.02	121.93	122.58	122.42	122.58	122.42	122.55	122.26	122.76	121.05	122.57
C9 – N2 – C11	120.8(2)	119.43	119.46	119.77	119.85	119.77	119.85	119.87	120.14	121.60	120.73	121.75
C2 – C1 – C6	121.4(3)	121.34	121.57	121.04	121.56	121.01	121.53	121.06	121.58	120.60	119.99	120.92
C3 – C2 – C1	118.6(3)	118.35	118.43	118.52	118.55	118.50	118.53	118.48	118.56	119.96	119.18	119.18
C2 – C3 – C4	122.1(3)	122.03	121.86	121.99	121.79	122.04	121.85	122.04	121.77	119.70	121.30	120.74
C2 – C3 – N1	119.6(3)	118.97	119.07	119.00	119.11	118.97	119.08	118.97	119.13	120.08	119.33	119.57
C4 – C3 – N1	118.3(3)	119.00	119.08	119.01	119.09	118.99	119.07	118.99	119.10	120.22	119.37	119.68
C3 – C4 – C5	118.0(3)	118.95	119.03	118.86	119.06	118.83	119.03	118.85	119.06	120.07	119.20	119.28
C6 – C5 – C4	121.6(3)	120.69	120.91	120.66	121.00	120.64	120.97	120.66	121.03	120.53	119.97	120.85
C5 – C6 – C1	118.2(3)	118.64	118.21	118.91	118.03	118.96	118.09	118.90	118.01	119.14	120.36	119.02
C5 – C6 – C7	123.1(3)	124.63	124.70	123.28	124.62	123.23	124.54	123.41	124.64	123.00	120.52	122.78
C1 – C6 – C7	118.7(3)	116.72	117.09	117.79	117.35	117.80	117.37	117.68	117.35	117.85	119.11	118.20
C8 – C7 – C6	128.8(3)	131.44	131.36	129.42	131.47	129.35	131.38	129.48	131.28	127.48	124.35	127.07
C7 – C8 – C9	121.8(3)	120.03	120.02	119.80	119.18	119.81	119.20	119.79	119.45	120.28	124.42	119.67
C7 – C8 – S1	128.5(2)	130.89	130.04	130.88	131.03	130.88	131.00	130.94	130.83	129.98	125.38	131.24
C9 – C8 – S1	109.47(19)	109.08	109.94	109.28	109.79	109.27	109.79	109.23	109.71	109.73	110.20	109.09
O3 – C9 – N2	122.8(3)	123.54	123.32	124.05	123.70	124.06	123.72	124.04	123.73	121.16	122.87	123.62
O3 – C9 – C8	127.2(3)	125.27	125.70	125.75	126.17	125.73	126.15	125.69	126.05	127.60	127.80	125.44
N2 – C9 – C8	110.0(2)	111.19	110.97	110.19	110.13	110.20	110.13	110.26	110.21	111.22	109.32	110.92
N2 – C10 – S2	128.0 (2)	127.90	128.43	127.74	128.11	127.74	128.10	127.61	127.85	129.79	128.13	131.60
N2 – C10 – S1	110.13 (19)	109.89	109.22	110.69	109.68	110.69	109.68	110.72	109.72	109.29	108.29	109.11

Tab IV.2. (Suite)

DFT	DRX	LANL2DZ		6-31G*		6-31G**		6-31+G**		Semi-empirique		
		HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	PM3	PM6	AM1
S2 – C10 – S1	121.91(17)	122.21	122.35	121.57	122.21	121.57	122.22	121.66	122.43	120.92	123.56	119.28
C12 – C11 – C16	121.4(3)	121.12	121.00	121.16	121.13	121.17	121.13	121.18	121.12	119.88	119.86	118.59
C12 – C11 – N2	120.9(2)	120.92	120.62	120.35	120.42	120.35	120.42	120.31	120.25	118.65	119.94	119.69
C16 – C11 – N2	117.7(2)	117.96	118.37	118.48	118.43	118.47	118.44	118.50	118.62	121.46	120.20	121.72
C11 – C12 – C13	119.5(3)	119.86	119.92	120.14	120.0	120.12	119.99	120.16	120.05	120.00	119.77	120.66
C14 – C13 – C12	119.7(3)	119.22	119.34	118.94	119.22	118.95	119.22	118.92	119.17	120.15	120.16	120.26
C13 – C14 – C15	121.4(3)	121.02	120.97	121.27	121.13	121.29	121.14	121.25	121.11	120.73	121.02	120.41
C14 – C15 – C16	119.6(3)	119.54	119.68	119.78	119.87	119.76	119.86	119.77	119.87	119.82	119.16	120.09
O4 – C16 – C15	125.7(3)	124.90	125.04	125.16	125.36	125.17	125.35	125.11	125.25	125.14	125.65	123.76
O4 – C16 – C11	115.9(2)	115.86	115.88	116.13	115.98	116.13	115.99	116.18	116.08	115.44	114.32	116.26
C15 – C16 – C11	118.4(3)	119.24	119.08	118.70	118.65	118.70	118.65	118.71	118.66	119.41	120.03	119.98
O4 – C17 – C18	106.9(3)	107.03	106.92	107.43	107.42	107.45	107.42	107.58	107.59	106.18	102.72	105.73

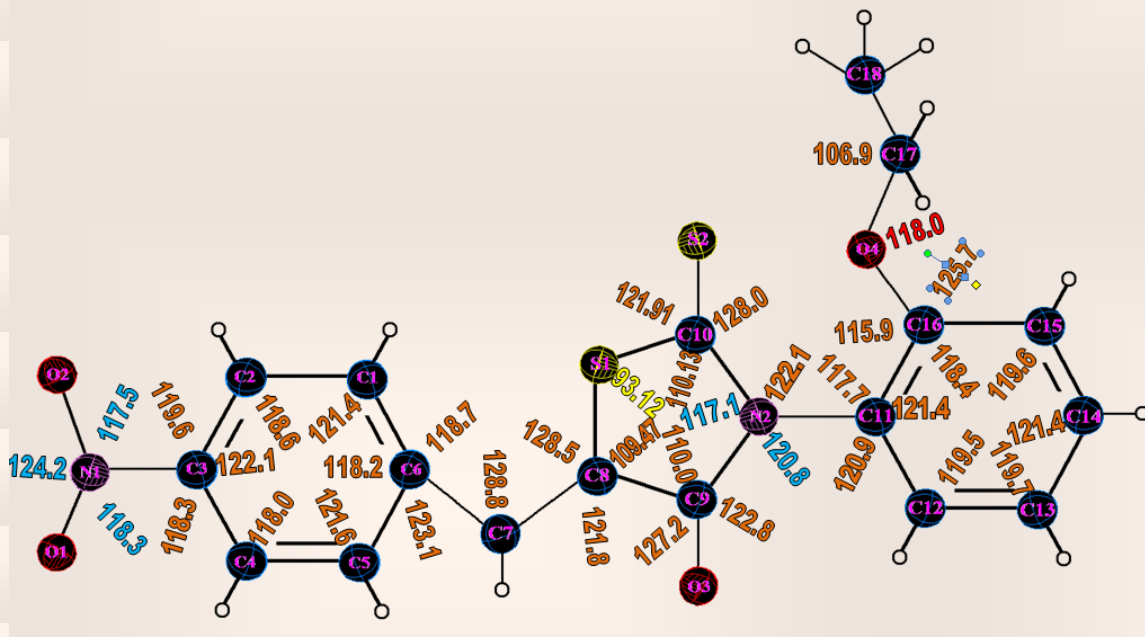


Figure IV.7. Représentation des angles de valence d'ARNO obtenu par DRX.

Un écart de 0.66 (°) de l'angle par rapport à l'expérience est trouvé avec la méthode HF et la base 6-31G** .Cet écart toujours par rapport à l'expérience est meilleur avec celui calculé par les autres bases.

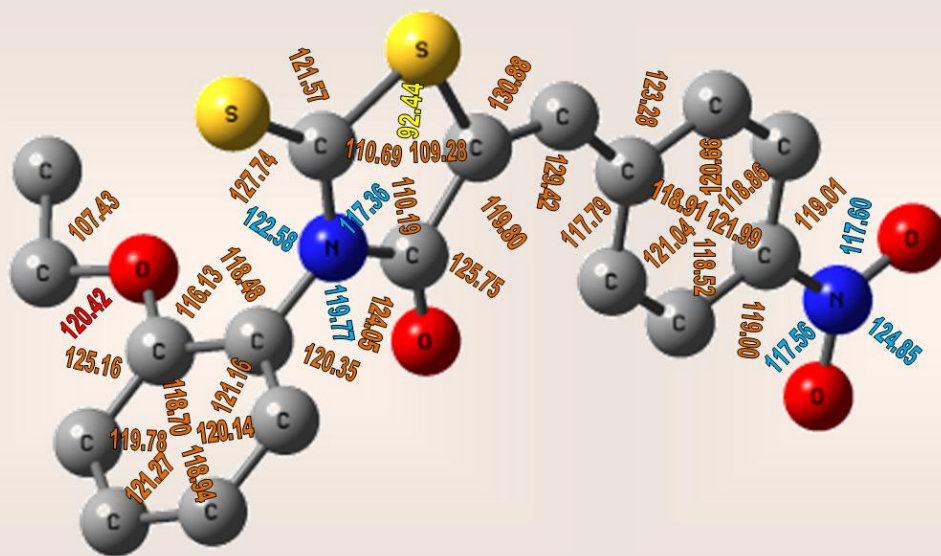


Figure IV.8. Valeurs des angles (°) d'ARNO au niveau HF/6-31G*

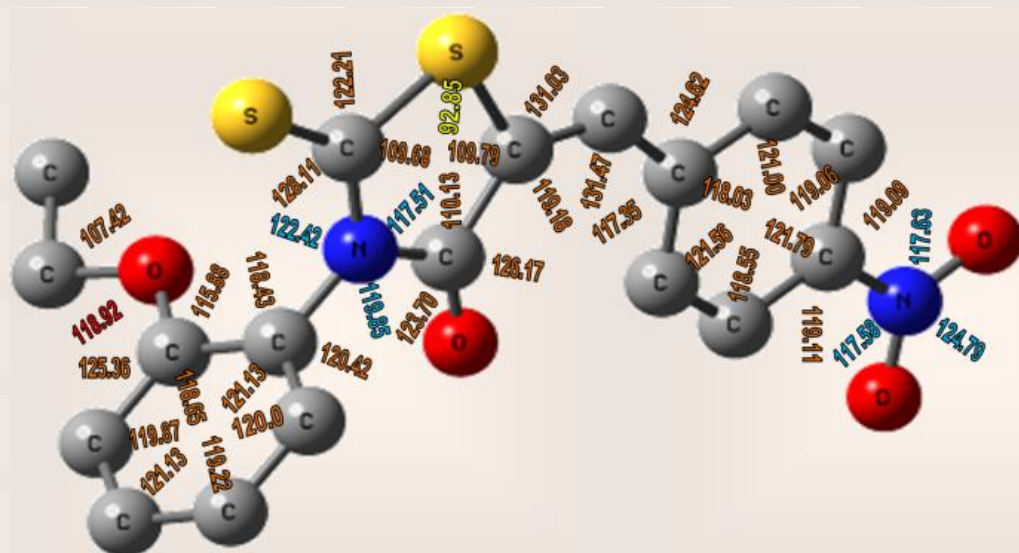


Figure .IV.9. Valeurs des angles ($^{\circ}$) d'ARNO au niveau DFT/6-31G*

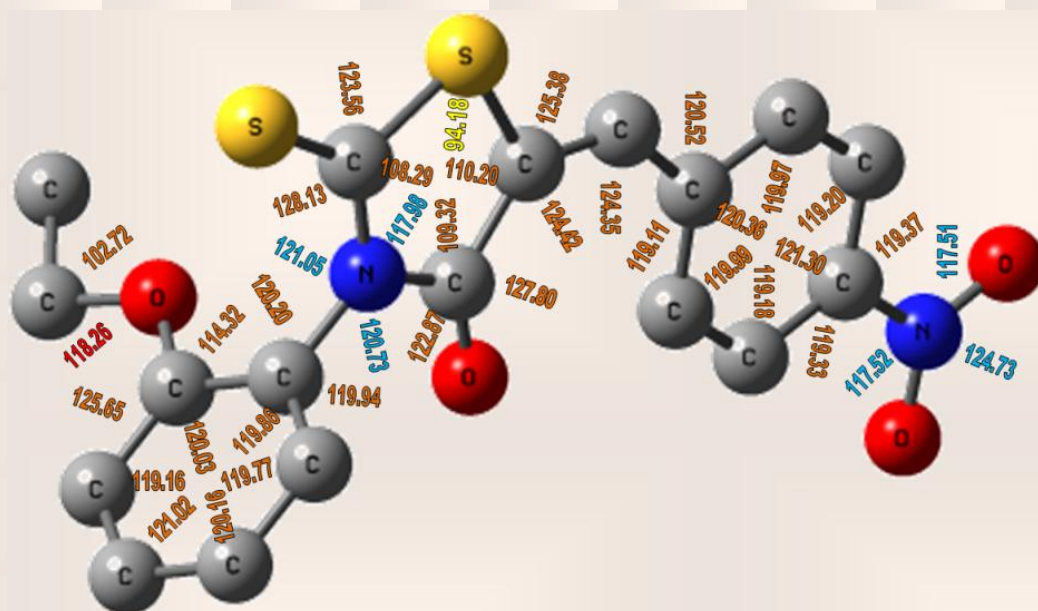


Figure .IV.10. Valeurs des angles ($^{\circ}$) d'ARNO au niveau PM6

IV.4. Angles de torsion

Pour une séquence de quatre atomes A, B, C, D, l'angle de torsion φ (ABCD) est défini comme l'angle de rotation avec lequel un groupement moléculaire tourne autour d'une liaison chimique BC, A partir de cette définition :

$$\cos \alpha = \frac{(AB \cdot BC) \cdot (BC \cdot CD)}{AB(BC)^2 \cdot CD \sin \theta \cdot \sin \theta}$$

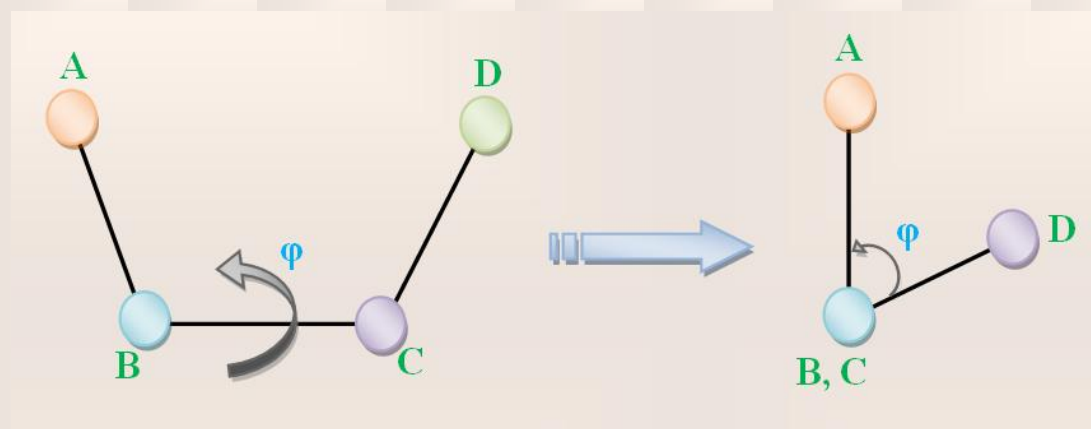


Figure IV.11. Schéma descriptif d'un angle de torsion.

Les valeurs des angles de torsion et leurs erreurs sont présentées dans le **tableau IV.3**.

Tab IV.3. Angles de torsion en ($^{\circ}$) d'ARNO obtenus par DRX.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angle ($^{\circ}$)
C6	C1	C2	C3	-1.3(5)
C1	C2	C3	C4	0.4(5)
C1	C2	C3	N1	-179.3(3)
O1	N1	C3	C2	-18.1(4)
O2	N1	C3	C2	161.5(3)
O1	N1	C3	C4	162.2(3)
O2	N1	C3	C4	-18.2(4)
C2	C3	C4	C5	0.4(5)
N1	C3	C4	C5	-179.9(3)
C3	C4	C5	C6	-0.3(5)
C4	C5	C6	C1	-0.5(5)
C4	C5	C6	C7	-179.8(3)
C2	C1	C6	C5	1.3(5)
C2	C1	C6	C7	-179.3(3)
C5	C6	C7	C8	21.0(5)
C1	C6	C7	C8	159.7(3)
C6	C7	C8	C9	-177.4(3)
C6	C7	C8	S1	-3.6(5)
C10	S1	C8	C7	-170.7(3)
C10	S1	C8	C9	3.8(2)
C10	N2	C9	O3	178.2(3)
C11	N2	C9	O3	-3.7 (4)
C10	N2	C9	C8	-0.4(3)
C11	N2	C9	C8	177.8(2)
C7	C8	C9	O3	-6.2(5)
S1	C8	C9	O3	178.9(3)
C7	C8	C9	N2	172.3(3)
S1	C8	C9	N2	-2.6(3)
C9	N2	C10	S2	-176.4(2)
C11	N2	C10	S2	5.5(4)
C9	N2	C10	S1	3.2(3)
C11	N2	C10	S1	-174.91(19)
C8	S1	C10	N2	-4.0(2)
C8	S1	C10	S2	175.66(19)
C10	N2	C11	C12	-82.7(3)
C9	N2	C11	C12	99.2(3)
C10	N2	C11	C16	98.4(3)
C9	N2	C11	C16	-79.7(3)
C16	C11	C12	C13	-0.5(5)
N2	C11	C12	C13	-179.4(13)
C11	C12	C13	C14	-1.3(5)
C12	C13	C14	C15	1.2(5)
C13	C14	C15	C16	0.6(5)
C17	O4	C16	C15	-3.1(4)
C17	O4	C16	C11	177.4(3)
C14	C15	C16	O4	178.1(3)
C14	C15	C16	C11	-2.4(4)
C12	C11	C16	O4	-178.1(3)
N2	C11	C16	O4	0.8(4)
C12	C11	C16	C15	2.4(4)
N2	C11	C16	C15	178.7(2)
C16	O4	C17	C18	-176.1(3)

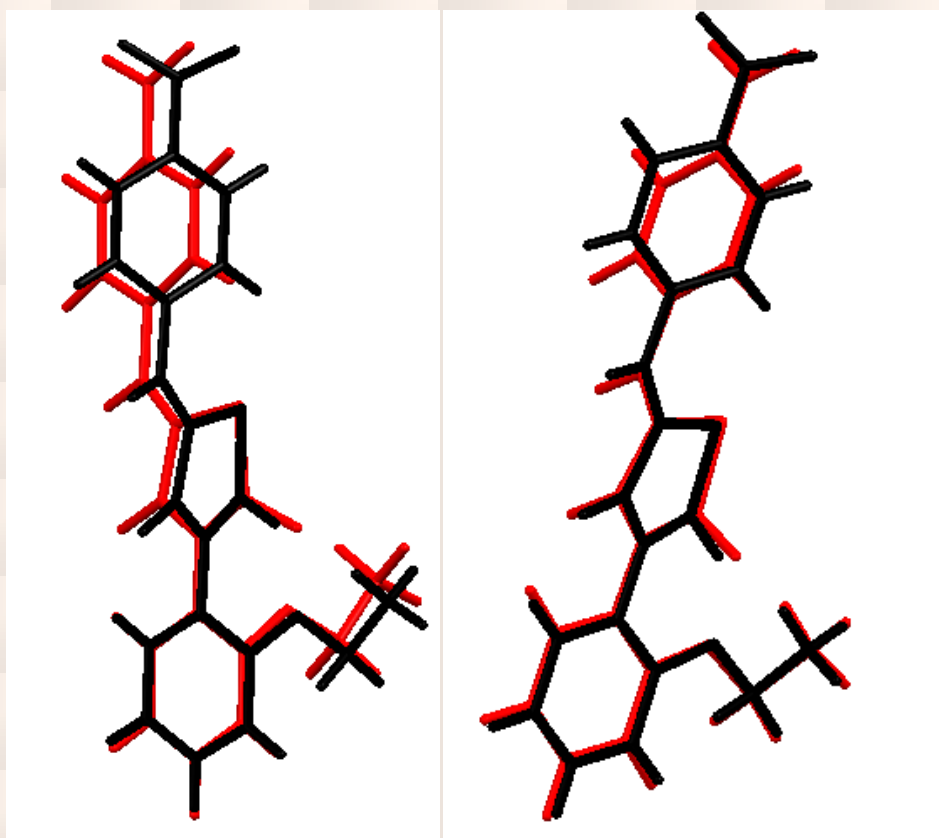


Figure IV.12. Superposition entre les deux structures obtenus par DRX (rouge) et l'optimisé par la méthode HF et la DFT avec même base 6-31+G**(Noire)

IV.5. Empilement moléculaire cristallin

La figure IV.13 illustre l'empilement moléculaire dans la maille. Cette représentation montre qu'il y a deux molécules par maille ce qui confirme que notre groupe d'espace est bien $P\bar{1}$ avec deux molécules par maille. Les deux positions sont symétriques l'une par rapport à l'autre. Ces résultats attestent de la qualité du spectre et l'efficacité des modèles utilisés lors de la résolution et l'affinement structural.

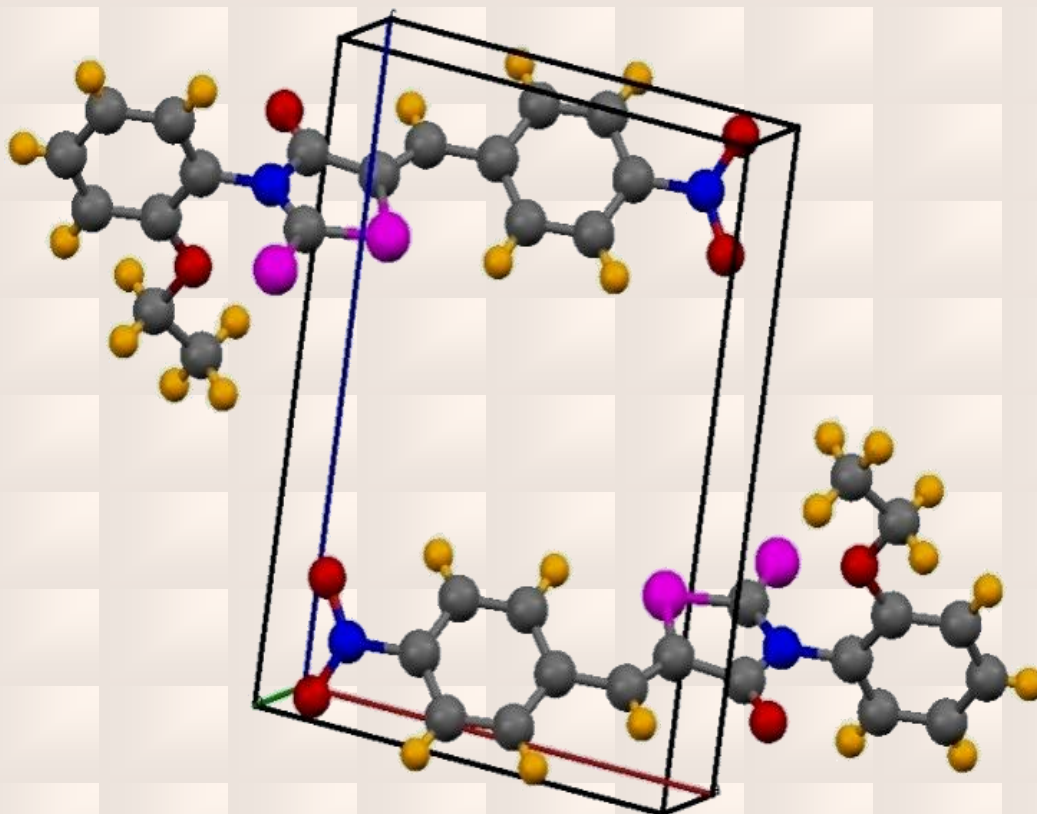


Figure IV.13 Empilement de la molécule ARNO dans la maille cristalline.

IV.6. Conclusion

La résolution DRX de notre structure montre un monomère de formule $C_{18}H_{14}N_2O_4S_2$ ((Z)-5-(4-nitro-benzyliden)-3-N (2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO)) qui cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ du système triclinique avec les paramètres : $a = 9.1290 \text{ \AA}$, $b = 9.3717 \text{ \AA}$, $c = 12.1360 \text{ \AA}$, $\alpha = 102.133^\circ$, $\beta = 90.990^\circ$, $\gamma = 117.165^\circ$; $Z = 2$.

Les valeurs des angles de liaison obtenues par la méthode DFT avec la base 6-31+G** sont en bon accord avec celles de l'expérience. Pour les longueurs de liaison on a trouvé un léger écart entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Au niveau de la méthode HF, les valeurs des angles et longueurs de liaisons obtenues montrent un bon accord avec l'expérience.

[1] Gaussian 09, Revision A.02, **M. J. Frisch**, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009)

V.1. Introduction

Jusqu'au début du vingtième siècle, on connaissait deux modes d'interactions matière – lumière: l'absorption et l'émission spontanée. Puis en 1917, **Einstein**²⁵ a mis en évidence un troisième mode qui est l'émission stimulée. Ce principe fut plus tardivement mis en application et ce fut l'avènement des lasers en 1960. Cette nouvelle technologie fut alors abondamment exploitée (comme c'est le cas encore aujourd'hui).

L'interaction d'un champ électrique externe ξ ; avec un matériau se traduit par une polarisation induite p d'expression:

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

Où χ est la susceptibilité électrique de ce milieu. Cette linéarité, existant entre la polarisation du milieu et le champ électrique appliqué, n'est valable que dans le cas des excitations par des champs dont l'intensité est inférieure à celui qui, présent à l'intérieur de l'atome, en assure la cohésion (ξ' atomique = 3.10^{10} V/m.)

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

Dans la théorie de **Langevin**²⁶, la susceptibilité électrique χ d'un matériau, est donnée par la formule de **Langevin- Debye**²⁷ [1].

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

Où N est le nombre de molécules par unité de volume, α une constante, μ le moment dipolaire permanent de la molécule, k et T respectivement la constante de **Boltzmann**²⁸ et la température absolue.

Le second terme de l'équation(V.2), dû à l'orientation des axes de polarité (axes des moments

²⁵ **Albert Einstein** (1879 - 1955) est un physicien Allemand naturalisé Américain. Il publie sa théorie de la relativité restreinte en 1905, et une théorie de la gravitation dite relativité générale en 1915. Il contribue largement au développement de la mécanique quantique et de la cosmologie, et reçoit le prix Nobel de physique de 1921 pour son explication de l'effet photoélectrique. Son travail est notamment connu pour l'équation $E=mc^2$, qui établit une équivalence entre la matière et l'énergie d'un système.

²⁶ **Paul Langevin**, (1872-1946), était un physicien français, connu notamment pour sa théorie du magnétisme et l'organisation des Congrès Solvay.

²⁷ **Peter Joseph Wilhelm Debye** (1884 - 1966) est un physicien et chimiste néerlandais. Il est lauréat du prix Nobel de chimie de 1936.

²⁸ **Ludwig Boltzmann** (1844 - 1906) est un physicien autrichien. Il est considéré comme le père de la physique statistique et un fervent défenseur de l'existence des atomes. Validant l'hypothèse de Démocrite selon laquelle « la matière peut être considérée comme un ensemble d'entités indivisibles », Boltzmann, à l'aide de son équation cinétique dite « de Boltzmann », a théorisé de nombreuses équations de mécanique des fluides.

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

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

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

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

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

V.1.1. Origine microscopique des phénomènes d'optique non linéaire

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

V.1.2. Moment dipolaire

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

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

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

V.1.2.1. Définition des unités de dipôle électrique

L'unité *SI* de dipôle électrique est le *C.m*. L'unité couramment utilisée en physique et en chimie est le Debye qui est mieux adapté aux ordres de grandeur rencontrés dans les atomes et les molécules. Dans l'ensemble *esu* (electrostatic units) du système d'unité *CGS*, les unités de charge électrique et de distance sont respectivement le Franklin²⁹ et le centimètre. Dans ce système d'unités, la charge de l'électron est de l'ordre de 10^{-10} et une distance atomique est de l'ordre de 10^{-8} . Le Debye est défini par :

$$1D = 10^{-18} \text{ ues} \quad (\text{V.5})$$

Soit le système *SI*

$$1D = 10^{-18} \times \frac{1}{10c} C \times 10^{-2} m = \frac{10^{-21}}{c} Cm \quad (\text{V.6})$$

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

V.1.2.2. Dipôle permanent

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

²⁹ Benjamin Franklin (1706 -1790) est l'une des plus illustres figures de l'histoire américaine, à la fois écrivain, physicien et diplomate

intramoléculaires et de la géométrie de la molécule.

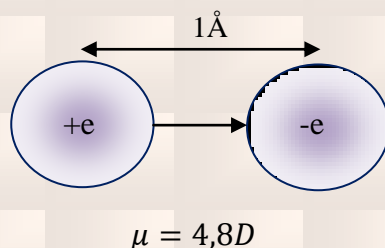


Figure. V.1. Moment dipolaire électrique de deux charges unitaires distantes de 1 Å.

V.1.3. Polarisation de la matière.

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

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

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

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

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

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

L'unité couramment utilisée est le Å³.

V.1.3.1. Mécanisme de polarisation

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

peut négliger les phénomènes non linéaires [3].

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

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 [4].

V.1.3.2. Polarisation électronique

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

V.1.3.3. Polarisation ionique

Correspond au déplacement des ions dans l'édifice auquel ils appartiennent sous l'effet du champ électrique.

V.1.3.4. 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.

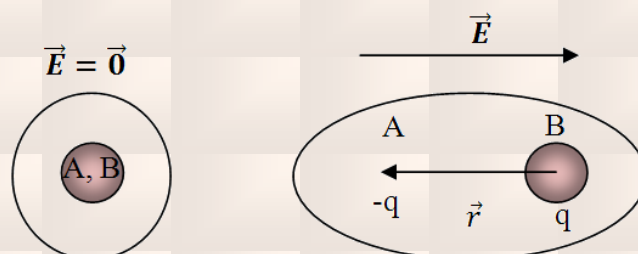


Figure V.2. Polarisation induite microscopique, A étant le barycentre du nuage électronique, B celui de la charge positive et r la distance entre A et B.

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

$$p = Np = \chi_e \varepsilon_0 E \quad (\text{V.10})$$

V.1.4. Polarisabilités et hyperpolarisabilités

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

La très grande luminance des Lasers permet d'obtenir des champs élevés qui modifient la réponse électromagnétique de la lumière et qui ne peut alors plus être décrite par des relations constitutives linéaires. Les propriétés optiques peuvent varier en fonction de la racine carrée, du cube ou des puissances supérieures du champ électromagnétique incident. Ceci entraîne des interactions entre les ondes qui changent profondément l'aspect des phénomènes optiques. Ces effets non linéaires deviennent observables à des intensités lumineuses assez élevées, c'est-à-dire, lorsque le champ électrique de l'onde lumineuse est significatif par rapport au champ électrique de **Coulomb**³⁰ ordonnant les électrons dans les molécules.

Le phénomène de polarisation induite qui apparaît lors de l'interaction d'un rayonnement laser, avec un matériau ONL, s'exprime suivant le modèle du **Bloembergen**³¹ [5], par la relation V.11

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

³⁰ **Charles Augustin Coulomb** (1736 - 1806) est un officier, ingénieur et physicien français.

³¹ **Nicolaas Bloembergen** (1920) est un physicien néerlandais naturalisé américain. Il est colauréat avec Arthur Leonard Schawlow de la moitié du prix Nobel de physique de 1981

Où P_i est la polarisation induite le long de l'axe i par le champ électrique ξ de composantes ξ_j, ξ_k et ξ_l , $\chi^{(1)}, \chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont respectivement les éléments des tenseurs des susceptibilités électriques d'ordre 1, 2, et 3. Cette relation n'est autre que l'expression macroscopique du dipôle moléculaire induit qui, développé en série de Taylor³², s'écrit :

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

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

L'utilisation du théorème de Hellmann-Feynman [8], qui conduit à :

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

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

$$E(\xi) = E^0 - \sum_i \mu_i \xi_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l \dots \quad (\text{V.14})$$

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

Dans le cas d'excitations par des champs électriques statiques (de pulsation $\omega = 0$), les tenseurs α, β , et γ sont totalement symétriques dans une opération de permutation de leurs indices [6, 7]; cela n'est plus vrai lors d'excitations par des champs optiques ou dynamiques ($\omega \neq 0$), un phénomène de dispersion étant alors à prendre en considération [9].

La relation V.14 indique que pour un système centrosymétrique, tous les termes comprenant des puissances impaires de ξ sont nuls [6, 7]. Ceci implique que, dans ce cas μ et β sont nuls. Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesurées sont définies par [10]

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (\text{V.15})$$

³² Sir **Brook Taylor** (1685-1731) est un éclectique homme de sciences anglais. Il s'intéressa aux mathématiques, à la musique, la peinture et la philosophie.

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \quad (\text{V.16})$$

$$\gamma = \frac{1}{5} [\sum_i \gamma_{iiii} + 2 \sum_{i<j} \gamma_{iijj}] \quad (\text{V.17})$$

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

L'hyperpolarisabilité mesurée β_{ijj} , est représentée par la partie vectorielle du tenseur β , le long de la direction i du dipôle permanent. Quant à l'hyperpolarisabilité du deuxième ordre, γ Levine et Bethea [11], ont montré qu'elle provient de trois types de contributions :

$$\gamma = \gamma^e + \gamma^v + \gamma^r \quad (\text{V.18})$$

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

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

et s'annule dans le cas des molécules centrosymétriques.

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

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

V.1.5. Exemples des phénomènes optiques non linéaires

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

V.1.5.1. Génération de second harmonique

a. Revue historique

C'est en 1961 que le phénomène de génération de second harmonique fut mis en évidence pour la première fois, par Franken et al [12] ils détectent la transmission du signal de second harmonique émis par une lame de quartz à faces parallèles, illuminée par un faisceau focalisé issu d'un laser à rubis émettant à 694.3 nm des impulsions d'une durée d'environ 1 milliseconde [17].

Bloembergen et al., furent ensuite les premiers, en 1962, à développer de manière théorique ce phénomène appliqué aux surfaces dans une configuration de réflexion [13]. Pour cela, ils résolurent les équations de Maxwell³³ pour les diélectriques nonlinéaires. Puis les recherches s'amplifièrent concernant l'utilisation de cette nouvelle technique. Ce qui permit notamment l'observation en 1962 d'une réponse non linéaire à partir d'un matériau centrosymétrique, cette fois, mais sous l'effet additionnel d'un potentiel électrique [14]. En 1968, l'interface entre deux milieux possédant une symétrie de centre dévoila aussi des aptitudes à générer un signal de second harmonique [15]. Il était alors admis que le signal SHG avait pour origine les termes quadripolaires de la polarisation non linéaire.

b. Définition

La génération de second harmonique (GSH), permet le doublage de fréquence ω de l'onde incidente se propageant dans le matériau nonlinéaire considéré. Ce phénomène correspond à la sommation de fréquence $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ [18] La GSH ne peut avoir lieu que

³³ **James Clerk Maxwell** (1831 - 1879) est un physicien et mathématicien écossais. Il est principalement connu pour avoir unifié en un seul ensemble d'équations, les équations de Maxwell, l'électricité, le magnétisme et l'induction, en incluant une importante modification du théorème d'Ampère. Ce fut à l'époque le modèle le plus unifié de l'électromagnétisme. Il est également célèbre pour avoir interprété, dans un article en quatre parties publié dans *Philosophical Magazine* intitulé *On Physical Lines of Force*, la lumière comme étant un phénomène électromagnétique en s'appuyant sur les travaux de Michael Faraday. Il a notamment démontré que les champs électriques et magnétiques se propagent dans l'espace sous la forme d'une onde et à la vitesse de la lumière. Ces deux découvertes permirent d'importants travaux ultérieurs notamment en relativité restreinte et en mécanique quantique. Il a également développé la distribution de Maxwell, une méthode statistique de description de la théorie cinétique des gaz.

dans des matériaux non centrosymétriques. Dans le cas contraire, pour des raisons de symétrie, le tenseur est $\chi^{(2)}$ nul [[16] Boyd W.].

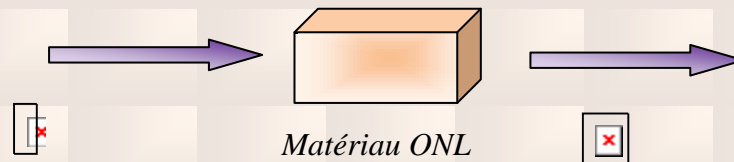


Figure. V.3. Principe de la génération de second harmonique.

c. Pratique de la génération de second harmonique.

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

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

Tab. V.1. Exemples des effets ONL quadratiques et de leurs applications.

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

V.1.5.2. Génération de troisième harmonique

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

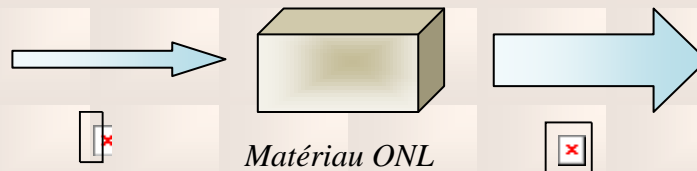


Figure. V.4. Principe de la génération de troisième harmonique.

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

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

avec

$$P_1 = \chi^{(1)}E_0 \cos\omega t \quad (\text{V.22})$$

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

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

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

V.1.6. Propriétés recherchées pour les matériaux ONL

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

1. coefficients ONL élevés pour obtenir des taux de conversion importants,
2. large domaine de transparence pour les longueurs d'onde concernées, en l'occurrence dans l'UV,
3. seuil de dommage optique élevé pour leur utilisation dans des lasers de puissance,
4. biréfringence modérée, voire très faible,

5. un angle de walk-off faible pour éviter la divergence du faisceau lumineux produit,
6. des bandes passante, angulaire, spectrale et de température pour élargir le domaine des conditions de fonctionnement,
7. bonne stabilité chimique,
8. bonne stabilité mécanique,
9. simplicité de la croissance, pour favoriser la production industrielle,
10. faible coût pour une large utilisation.

V.1.6.1. Matériaux inorganiques

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

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

Le domaine de l'optique non linéaire a débute avec l'étude de cristaux comportant des liaisons P-O, I-O et Nb-O, tels que KDP (KH_2PO_4), l'iodate de lithium (LiIO_3) ou encore le niobate de lithium (LiNbO_3). Cependant, avec l'intérêt croissant pour l'optique non linéaire, la recherche de matériaux ONL s'est intensifiée et des liaisons chimiques supplémentaires, telle la liaison B-O, ont été mises en avant, puisqu'elles satisfont de nombreuses conditions de la liste mentionnée ci-dessus .Le tableau V.2 présente les valeurs typiques des propriétés linéaires et non linéaires de matériaux de la famille des phosphates, iodates, niobates et borates [19].

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

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

V.1.6.2. Matériaux organiques

Les molécules organiques utilisées pour l'optique non linéaire *contiennent généralement une combinaison donneur-accepteur connectée par un pont conjugué*. Ce système d'électrons π délocalises reliant les cycles aromatiques utilisés comme donneurs ou accepteurs, autorise un transfert de charge important entre les groupes à ses extrémités, et par conséquent des moments dipolaires élevés d'états fondamentaux et excités sont possibles. Les moments dipolaires conduisent encore à une hyperpolarisabilité élevée du deuxième ordre qui est la condition pour l'utilisation en ONL. Ces molécules, aussi appelées chromophores, sont souvent noyées dans une matrice polymérique ou même attachée au squelette du polymère pour fixer leur position et par conséquent assurer la non-centrosymétrie du matériau. De nouvelles méthodes telles que l'auto-assemblage électrostatique de monocouches (ESAM) sont étudiées intensivement. Une présentation de l'état de l'art concernant les polymères ONL peut être trouvée dans la référence [20].

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

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

V.1.6.3. Matériaux hybrides organique-inorganiques

Pour contourner le problème de l'instabilité, des chromophores ont été insérés dans des matériaux inorganiques tels les verres par des procédés sol-gel. Avec cette association de matrices inorganiques et de chromophores organiques, les propriétés de différentes sortes de matériaux peuvent être combinées : polarisabilité électronique et luminescence des molécules organiques, avec la forte stabilité et large transparence UV-VIS des matériaux inorganiques, et aussi la taille et la photostabilité des cristaux avec la plasticité des phases amorphes. Des exemples de matériaux hybrides organique-inorganiques, synthétisés en volume ou sous forme de film, peuvent être trouvés dans [21, 22, 23].

V.1.6.4. Molécules pour l'ONL quadratique

Il a été montré que dans la majorité des cas la double liaison C=C est un groupement plus efficace que la triple liaison C≡C pour transmettre les effets électroniques dans un pont conjugué. [24, 25, 26]. Les thiophènes sont aussi apparus meilleurs que leurs homologues benzéniques [27].

Marder a introduit un paramètre appelé BLA (Bond Length Alternation) qui rend compte des différences de propriétés ONL entre différentes molécules à ponts conjugués et groupes (donneurs et accepteurs) divers [28, 29, 30]. Ce paramètre représente la différence de longueurs moyennes des simples et doubles liaisons du pont conjugué. Les conclusions de l'étude de Marder sont que :

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

Chauvin [31] a proposé d'étendre ce concept à l'étude de molécules « carbomères » qui résultent d'une expansion du facteur d'échelle des molécules mères par insertion d'unité C₂ entre chaque liaison.

V.2. méthodes de calcul des propriétés optique nonlinéaire.

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

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

Pour les équations De Hartree Fock Dépendantes du temps

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Peut se développer en série de Taylor :

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

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

♣ **Moment dipolaire μ_i :**

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

♣ **Polarisabilité α_{ij} :**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

V.2.2. Théorie des perturbations finies FF

Cette méthode a été introduite initialement par Cohen et Roothaan [32] et Schweig [33], [34], qui l'ont développée pour le calcul des polarisabilités des atomes à couches fermées. Reprise ensuite par Pople et al [35], elle est actuellement souvent utilisée pour le calcul des polarisabilités et des hyperpolarisabilités. Cette méthode consiste à faire calcul de l'énergie en donnant une valeur numérique au champ électrique appliqué, les polarisabilités et les hyperpolarisabilités sont alors obtenus par dérivation numérique.

Comme Bishop et Solunac [36], ont montré, que des problèmes de convergence peuvent survenir lors du calcul Hartree-Fock perturbé par un champ électrique. Ceux-ci proviennent du fait que l'opérateur de perturbation, $-r\xi$ n'est pas borné; la méthode variationnelle ne peut pas donner un minimum d'énergie stable, Afin de contourner cette difficulté, une modification a été introduite, dans cette méthode. Le champ électrique homogène est simulé par un ensemble de charges ponctuelles disposées autour de la molécule et le calcul Hartree-Fock, sans perturbation du système est alors effectué: les polarisabilités et

les hyperpolarisabilités sont ensuite déduites par dérivation de l'énergie totale, cette technique qui fût utilisée, pour la première fois d'une part, par Mclean et Yoshimine [37], en méthode ab initio, et d'autre part par Dewar et Stewart [38] en méthode semi-empirique MNDO, risque de présenter l'inconvénient suivant: le champ électrique simulé par les charges ponctuelles, n'est ni constant, ni homogène sur l'ensemble de la molécule. L'approximation dipolaire est alors mise à défaut et nécessite de tenir compte des termes d'ordre supérieur (quadripolaires, octopolaires...etc.) dans le développement de l'énergie.

Finalemnt, un champ électrique externe homogène et constant, a été explicitement réintroduit dans l'expression de l'hamiltonien monoélectronique de cœur, du système perturbé et des équations de Roothaan sont alors résolues en donnant une valeur numérique au champ électronique appliqué.

Pour le calcul des tenseurs, de polarisabilité α et des hyperpolarisabilités β et γ , deux approches sont possible soit par dérivation du moment dipolaire, soit par dérivation de l'énergie totale du système perturbé, par rapport au champ électrique externe appliqué. Nous rappelons qu'il ya équivalence entre deux procédés si le théorème de Hellmann³⁴ Feynmann³⁵ [39] est vérifié.

V.2.3. Théorie de Hellmann-Feynman

Le théorème de Hellmann Feynmann établit que les énergies électroniques et les fonctions d'onde exactes d'un atome ou d'une molécule, obéissent à la relation [40]:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \right| \Phi \right\rangle \quad (\text{V.40})$$

λ_i , étant des paramètres qui n'affectent habituellement que la partie monoélectronique de l'hamiltonien du système. Elle peut être les charges nucléaires, les distances internucléaires et les champs électriques ou magnétiques externes appliqués. Lorsque nous appliquons ce théorème à l'énergie totale $E(\vec{\xi}_i)$, d'un système soumis à un champ électrique externe homogène et constant. Nous obtenons, en remplaçant l'hamiltonien polyélectronique du système, $H(\vec{\xi}_i)$ [41] par son expression:

³⁴ *Hans Gustav Adolf Hellmann* (1903 - 1938) était un allemand théoricien physicien .

³⁵ *Richard Phillips Feynman* (1918 - 1988) était un Américain physicien connu pour son travail dans la formulation intégrale de parcours de la mécanique quantique , la théorie de l'électrodynamique quantique et la physique de la superfluidité de surfusion hélium liquide , ainsi que dans la physique des particules.

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

d'où

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} &= \frac{\partial}{\partial \xi_i} \sum_j \langle \Phi | -\mu_j \xi_j | \Phi \rangle \\ &= -\mu_i \end{aligned} \quad (\text{V.42})$$

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

- ♣ Φ est une fonction d'onde exacte: dans ces conditions, le théorème de Hellmann-Feynman se démontre rapidement [42], en dérivant par rapport à la composante (du champ électrique), l'énergie totale du système perturbé, exprimée par:

$$E(\vec{\xi}) = \langle \Phi | H(\vec{\xi}) | \Phi \rangle \quad (\text{V.43})$$

Ce qui nous amène à écrire:

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

□ étant normé, l'équation V.44 devient:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'application du théorème de Hellmann-Feynman aux fonctions d'onde Hartree-Fock a été aussi démontrée par Stanton [40] en utilisant, pour cela, le théorème de Brillouin [43, 44].

V.2.4. Expression analytiques des composantes des tenseurs μ , α , β et γ .

En choisissant la méthode des perturbations finies combinée avec la méthode des différences finies [45], les composantes des tenseurs μ^0 , α , β et γ peuvent être obtenus par dérivation, par rapport au champ électrique appliqué, de l'énergie totale du système perturbé ou de son moment dipolaire [46, 47]; le choix entre ces possibilités n'est motivé que par des considérations pratiques de calcul.

Les dérivées intervenant dans les relations V.35, V.36, V.37 et V.38 sont effectuées en pratique en utilisant l'opérateur $D(h)$ des différences finies centrées. Cet opérateur, appelé aussi opérateur de différence divisée symétrique et qui est défini comme suit :

$$\frac{df(x)}{dx} = D(h)f(x) = \frac{df(x+h)-f(x-h)}{2h} \quad (\text{V.53})$$

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

$$\frac{df(x)}{dx} = D'(h)f(x) = \frac{df(x+h)-f(x)}{h} \quad (\text{V.54})$$

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

$$\frac{df(x)}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h)-f(x)}{h} \quad (\text{V.55})$$

En effet, comparativement aux méthodes des différences finies à droite et à gauche, la méthode des différences finies centrées présente l'avantage d'accélérer le processus de convergence vers la valeur exacte et d'éviter, à cette dernière, la contamination par des termes d'ordres directement supérieurs qui sont de ce fait, éliminés [48].

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

$$\mu_i(\vec{\xi}) = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{V.56})$$

$$E(\vec{\xi}) = E^0 - \sum_i \mu_i^0 \xi_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l - \dots \quad (\text{V.57})$$

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

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

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

$$\mu_i^0 = \frac{2}{3} [\mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i)] - \frac{1}{6} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i)] \quad (\text{V.58})$$

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

$$\mu_i^0 = \frac{1}{\xi_i} \left[-\frac{2}{3} [E(\xi_i) - E(-\xi_i)] + \frac{1}{12} [E(2\xi_i) - E(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{V.59})$$

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

$$\alpha_{ii} = \frac{1}{\xi_i} \left[\frac{2}{3} [\mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i)] - \frac{1}{12} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{V.60})$$

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{\xi_j} \left[\frac{2}{3} [\mu_i(\xi_j) + \mu_i(-\xi_j)] - \frac{1}{6} [\mu_i(2\xi_j) + \mu_i(-2\xi_j)] \right] \quad (\text{V.61})$$

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

$$\alpha_{ii} = \frac{1}{\xi_i^2} \left[\frac{5}{2} E^0 - \frac{4}{3} [E(\xi_i) + E(-\xi_i)] + \frac{1}{12} [E(2\xi_i) + E(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{V.62})$$

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{\xi_i \xi_j} \left[\frac{1}{48} [E(2\xi_i, 2\xi_j) - E(2\xi_i, -2\xi_j) - E(-2\xi_i, 2\xi_j) + E(-2\xi_i, -2\xi_j)] - \right. \\ \left. 13E^{\xi_i, \xi_j} - E^{\xi_i, -\xi_j} - E^{-\xi_i, \xi_j} + E^{-\xi_i, -\xi_j} \right] \quad (\text{IV.63})$$

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

$$\beta_{iii} = \frac{1}{\xi_i^3} \left[\frac{1}{3} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i) - \mu_i(\xi_i) - \mu_i(-\xi_i)] \right] \quad (\text{V.64})$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{\xi_j^3} \left[\frac{1}{3} [\mu_i(2\xi_j) + \mu_i(-2\xi_j) - \mu_i(\xi_j) - \mu_i(-\xi_j)] \right] \quad (\text{V.65})$$

Soit comme la dérivée troisième de l'énergie:

$$\beta_{iii} = \frac{1}{\xi_i^3} \left[[E(\xi_i) - E(-\xi_i)] - \frac{1}{2} [E(2\xi_i) - E(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{V.66})$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{\xi_i \xi_j^2} \left[\frac{1}{2} [E(-\xi_i, -\xi_j) - E(\xi_i, \xi_j) + E(-\xi_i, \xi_j) - E(\xi_i, -\xi_j)] \right] \\ + [E(\xi_i) - E(-\xi_j)] \quad (\text{V.67})$$

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

$$\gamma_{iii} = \frac{1}{\xi_i^3} \left[\frac{1}{2} [\mu_i(2\xi_i) - \mu_i(-2\xi_i)] - [\mu_i(2\xi_i) - \mu_i(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{V.68})$$

$$\gamma_{ijj} = \frac{1}{\xi_i \xi_j^2} \left[\frac{1}{2} [\mu_i(\xi_i, \xi_j) - \mu_i(-\xi_i, \xi_j) + \mu_i(\xi_i, -\xi_j) - \mu_i(-\xi_i, -\xi_j)] \right] \\ + [\mu_i(\xi_i) - \mu_i(-\xi_j)] \quad (\text{V.69})$$

Ou en dérivant quatre fois l'énergie totale:

$$\gamma_{iii} = \frac{1}{\xi_i^4} \left[4 [[E(\xi_i) + E(-\xi_i)] - [E(2\xi_i) + E(-2\xi_i)] - 6E^0] \right] \quad (\text{V.70})$$

$$\gamma_{ijj} = \frac{1}{\xi_i^2 \xi_j^2} \left[-4E^0 - [E(\xi_i, \xi_j) + E(-\xi_i, -\xi_j) + E(\xi_i, -\xi_j)] + E(\xi_i, \xi_j) \right] \\ + 2 [E(\xi_i) + E(-\xi_j) + 2[E(\xi_j) + E(-\xi_j)]] \quad (\text{V.71})$$

Il est important de noter que les expressions V.56, V.60, V.68 et V.69 des composantes des tenseurs α et γ sont identiques à celles que nous obtenons lorsque le développement en série de Taylor du moment dipolaire total est tronqué du terme en ξ^4 .

Les grandeurs moyennes relatives aux tenseurs μ^0 , α , β et γ , sont données respectivement par les expressions suivantes [49].

$$\mu^0 = \|\vec{\mu}\| = \left[\sum_i \mu_i^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.72})$$

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (\text{V.73})$$

$$\beta = \frac{\sum_i \mu_i^0 \beta_i}{\|\vec{\mu}\|} \quad (\text{V.74})$$

Où

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \quad (\text{V.75})$$

$$\gamma = \frac{1}{5} \left[\sum_i \gamma_{iiii} + 2 \sum_{i < j} \gamma_{iijj} \right] \quad (\text{V.76})$$

V.3. Etude des propriétés optiques non linéaires d'ARNO

Les molécules types présentant des propriétés ONL sont des molécules avec des électrons facilement polarisables c'est-à-dire des électrons π . Elles se composent généralement de groupe donneur, de pont conjugué et de groupe accepteur. En effet Davydov [50] a montré que les propriétés ONL moléculaires provenaient des interactions donneur-accepteur. De nombreuses études ont été menées pour optimiser la conception de molécules pour l'ONL. Le but de l'étude sur l'ARNO est de faire une étude comparative entre les résultats des propriétés non linéaires trouvés par les méthodes semi-empiriques PM3, PM6 et AM1 et ceux obtenus par d'autres méthodes ab initio, comme la méthode Hartree-Fock (HF), la méthode de la DFT/B3LYP et voir aussi l'influence de la base de calcul sur ces propriétés non linéaires, ainsi que l'influence de la géométrie moléculaire (influence de l'angle dièdre) sur ces propriétés non linéaires.

V.3.1. Influence de la base sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires d'ARNO

Dans l'objectif d'étudier l'effet de la base, nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie libre d'ARNO. Calculs des propriétés ONL a été également effectué, ainsi que les énergies des orbitales HOMO et LUMO. Ces calculs sont de différents

degré de précision, il s'agit de calculs de type ab initio (HF) et de la DFT/B3LYP avec différentes bases (LANL2DZ, 6-31G*, 6-31G** et 6-31+G*) et de type semi-empirique (PM3, PM6 et AM1). Nous avons regroupé les résultats obtenus dans le tableau V.3 et le tableau V.4.

Dans le tableau V.3 on remarque que maximum valeur du moment dipolaire à été obtenue avec la base LANL2DZ quelque soit la méthode de calcule. Par contre la plus basse valeur à été obtenus par HF/ 6-31G* est 3.2346 D. On note aussi une augmentation de la valeur de moment dipolaire avec l'ajout de l'orbitale de polarisation d et p au niveau de la méthode HF. Tandis qu'avec la méthode de la DFT on remarque une diminution de moment dipolaire lorsque on ajoute l'orbitale de polarisation d et p. L'influence de l'extension de la base sur le moment dipolaire est bien marquée pour la molécule ARNO. Dans tableau le tableau V.4 on remarque que La valeur de moment dipolaire est comprise entre 3.5130 D (avec la méthode semi-empirique PM3) et 4.4145 D (avec la méthode semi-empirique AM1). La méthode PM6 donne des valeurs de moment dipolaire proches de celles dans les méthodes DFT avec la base 6-31+G**.

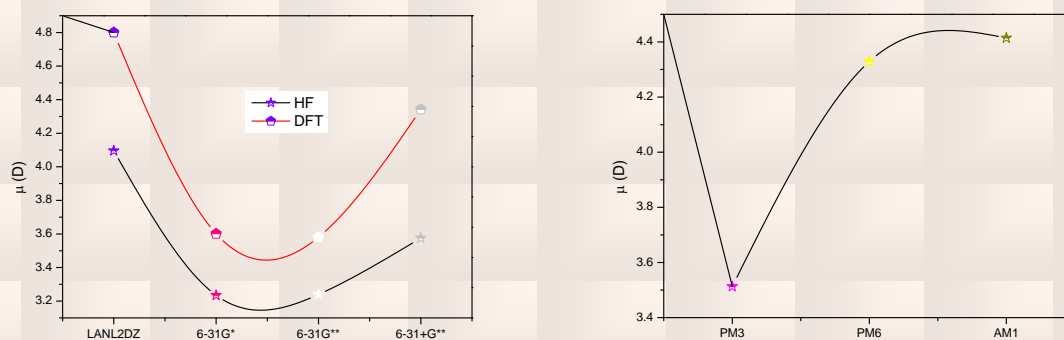


Figure. V.5. Variation du moment dipolaire d'ARNO obtenus au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.

A partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, et secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes du champ électrique. Dans l'approche ab initio et de la DFT réalisée par GAUSSIAN09, les dérivées secondes de l'énergie sont calculées analytiquement [51]. La détermination des polarisabilités, et les hyperpolarisabilités avec précision reste difficile et demande une attention particulière notamment pour le choix de la base. Les calculs ont été réalisés avec les bases LANL2DZ, 6-31G*, 6-31G** et 6-31+G**. Dans le tableau V.3, Il apparaît clairement que la plus grande valeur de la polarisabilité est obtenue

en utilisant la méthode de la DFT avec la base 6-31+G** est 5.01×10^{-24} esu. On note une augmentation de la valeur de polarisabilité lorsque on introduit les orbitales d et p quel que soit la méthode de calcul. A partir de tableau V.4, on remarque que la valeur de polarisabilité est comprise entre 3.68×10^{-24} esu (avec la méthode semi-empirique PM3) et 4.63×10^{-24} esu (avec la méthode semi-empirique PM6). La valeur de polarisabilité obtenue par la méthode semi-empirique AM1 est proche de celle obtenue par HF avec la base 6-31G**. On constate aussi que la valeur de polarisabilité obtenue par la méthode semi-empirique PM6 est proche de celle obtenue par la DFT.

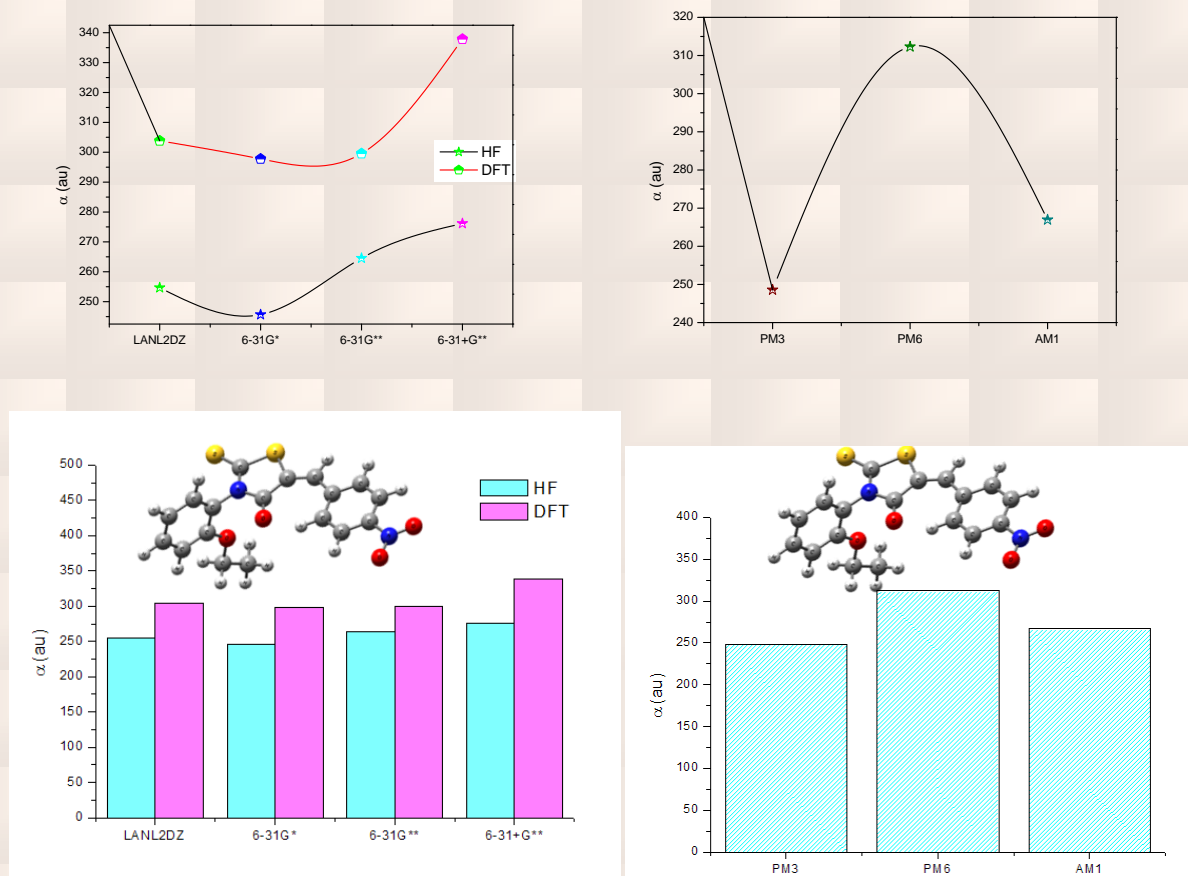


Figure. V.6. Variation de polarisabilité d'ARNO obtenus au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.

Un grand écart a été remarqué pour les valeurs d'hyperpolarisabilités du premier ordre β obtenus au niveau de la DFT avec la base LANL2DZ et les autres bases. Les différents résultats de β rassemblés dans le tableau V.3 en fonction de l'extension de la base appellent les commentaires suivants:

La méthode d'HF donne des valeurs d'hyperpolarisabilités du premier ordre β plus petites par rapport à celles obtenues par la DFT. Maximum valeur d'hyperpolarisabilités du premier ordre

β à été obtenus par HF avec la base LANL2DZ 19.99×10^{-30} esu, on remarque aussi une augmentation des valeurs d'hyperpolarisabilités du premier ordre β si on ajoute l'orbitale de polarisation d et p quelque soit la méthode de calcul. Donc nous constatons que les orbitales de polarisation et diffusion ont un rôle important dans la détermination des différents tenseurs de polarisabilité et l' hyperpolarisabilités d'ARNO. Dans le tableau V.4 on remarque que maximum valeurs d'hyperpolarisabilités du premier ordre β à été obtenu par la méthode semi empirique PM6.

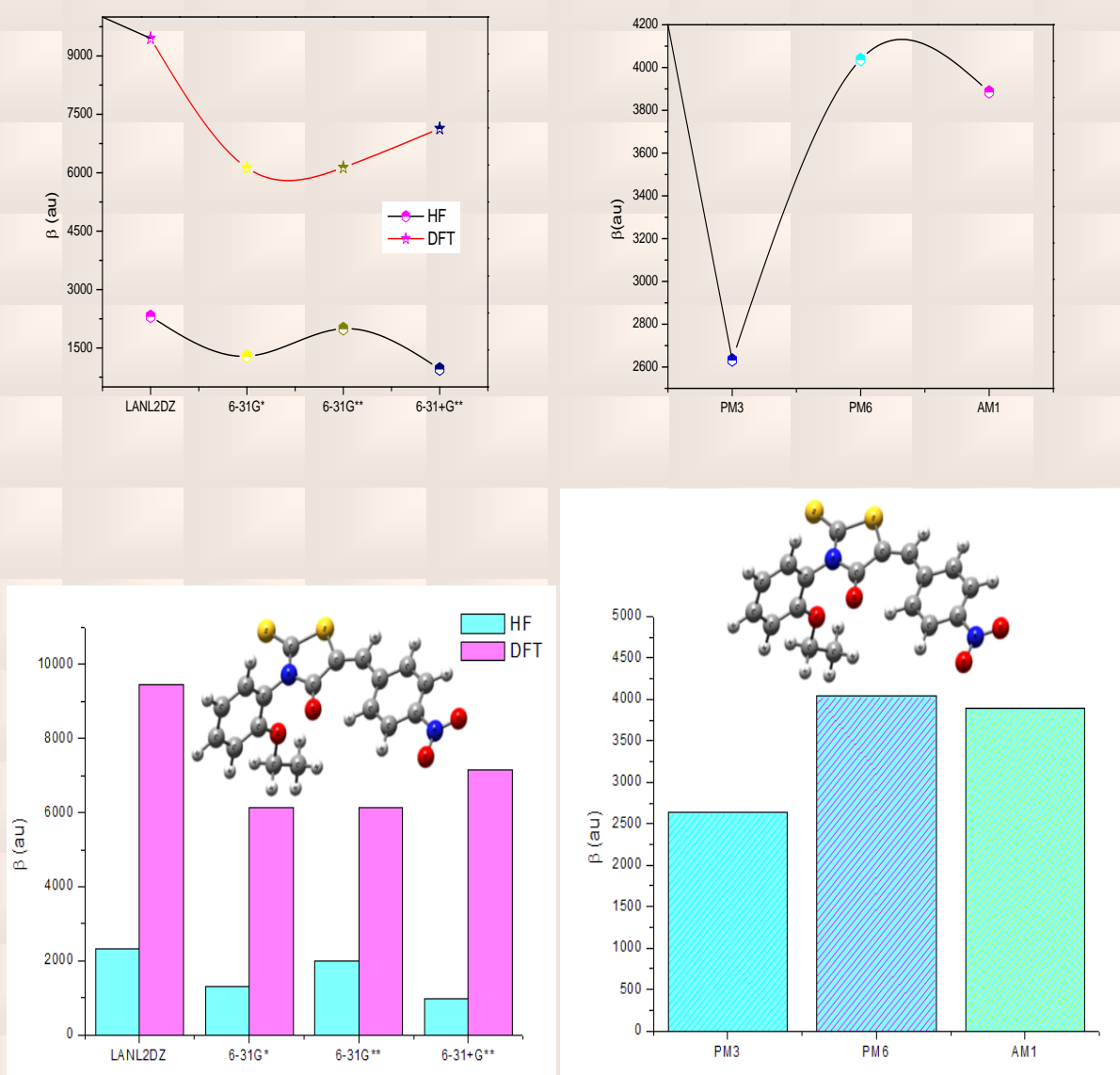


Figure. V.7. Variation de l' hyperpolarisabilités d'ARNO obtenus au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.

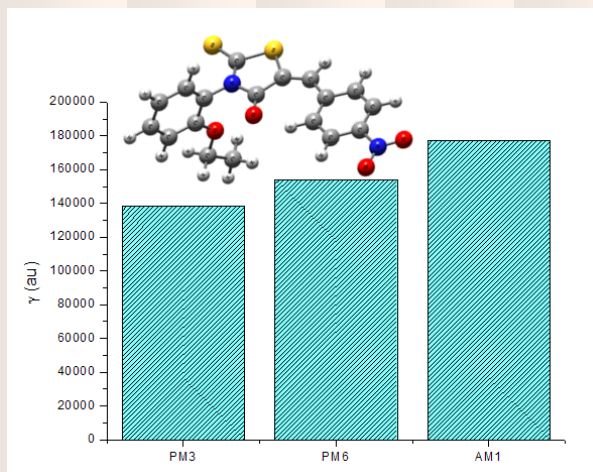
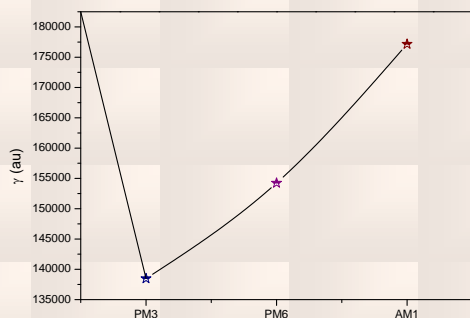


Figure. V.8. Variation de l'hyperpolarisabilité de second ordre d'ARNO obtenus au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.

A partir tableau V.3 on constate que les énergies obtenues au niveau des calculs DFT sont inférieurs par rapport à celles obtenues par HF. Les valeurs d'énergies des orbitales HOMO et LUMO obtenues en utilisant la méthode ab initio avec toutes les bases sont très proches. Les écarts énergétiques (GAP énergétique) entre les orbitales HOMO et LUMO obtenus par la DFT et inférieur de celle obtenus par HF. Au moyen des méthodes semi-empiriques PM3, PM6 et AM1 les gaps énergétiques sont proches de celle obtenus par HF avec la base LANL2DZ.

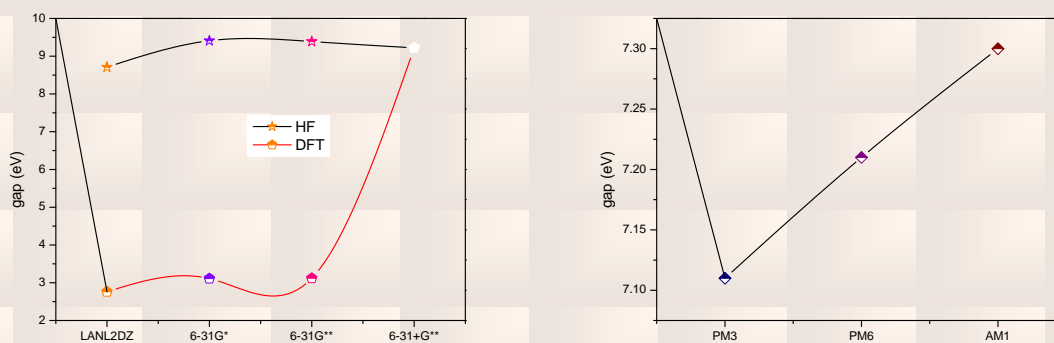


Figure. V.9. Variation de gap énergétique d'ARNO obtenus au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.

Tab. V.3.valeurs de μ , α , β du premier ordre de la molécule ARNO obtenus au niveau d'HF et de la DFT/B3LYP

NO2-R2	LANL2DZ		6-31G*		6-31G**		6-31+G**	
	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
μ_x	3.7740	4.5132	2.8444	3.2922	2.8476	3.2608	3.1447	4.0090
μ_y	-0.0154	0.0110	0.2501	-0.0832	0.2425	-0.1024	0.4207	0.4202
μ_z	1.5918	1.6361	1.5198	1.4577	1.5253	1.4761	1.6506	1.6140
μ (D)	4.0960	4.8007	3.2346	3.6015	3.2394	3.5808	3.5764	4.3421
α_{xx}	260.58	287.18	237.28	285.54	395.44	475.11	263.54	319.11
α_{xy}	-1.37	-2.32	-30.78	-4.07	9.55	25.19	-30.32	-2.56
α_{yy}	152.18	164.02	184.57	165.58	232.41	249.02	218.75	204.73
α_{xz}	59.51	85.28	39.85	81.34	-21.00	-23.57	40.05	83.95
α_{yz}	-1.36	-2.37	-35.31	-3.62	17.65	19.14	-34.81	0.47
α_{zz}	351.21	460.32	315.17	442.25	165.74	174.54	346.17	489.80
α (u.a)	254.66	303.84	245.67	297.79	264.53	299.56	276.15	337.88
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	3.77	4.50	3.64	4.41	3.92	4.44	4.09	5.01
β_{xxx}	-228.20	-138.75	-127.61	-49.49	-1717.19	-5069.47	-143.27	-184.00
β_{xxy}	38.45	70.99	19.89	45.25	-1116.25	-2399.66	64.83	72.62
β_{xyy}	-87.89	-119.97	-47.04	-125.52	-137.76	-723.37	-44.80	-119.09
B_{yyy}	22.40	96.21	192.24	66.74	207.70	84.46	252.57	130.37
B_{xxz}	-365.04	-277.13	-181.09	-350.19	-103.18	-137.03	-281.26	-496.45
B_{xyz}	16.61	33.19	78.09	25.58	54.07	28.31	79.19	11.53
β_{yyz}	25.15	10.13	-81.45	-64.79	73.59	78.27	-155.53	-168.68
β_{xzz}	352.25	1254.90	287.86	755.62	107.44	133.27	292.50	977.41
β_{yzz}	49.18	136.47	-288.59	32.36	-49.40	-48.58	-225.94	114.24
β_{zzz}	2650.72	9661.15	1545.69	6513.96	-89.87	-143.45	1389.60	7762.48
β (u.a)	2313.73	9451.70	1290.40	6128.25	1996.43	6136.70	962.87	7136.37
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	19.99	81.66	11.15	52.94	17.25	53.02	8.32	61.65
Energie	-1117.416	-1124.663	-1893.025	-1901.025	-1893.049	-1901.046	-1893.076	-1901.087
HOMO	-0.33217	-0.24003	-0.32319	-0.23143	-0.32303	-0.23163	-0.32764	-0.24082
HOMO	-0.01209	-0.13588	0.02262	-0.11689	0.02229	-0.11701	0.01149	-0.12943
Gap	0.32008	0.10145	0.34581	0.11454	0.34532	0.11462	0.33913	0.11139
Gap (eV)	8.71	2.76	9.41	3.11	9.39	3.12	9.22	3.03

Tab. V.4. Valeurs de μ , α , β et γ de la molécule ARNO obtenus au niveau des méthodes semi-empiriques.

NO ₂ -R2	PM3	PM6	AM1
μ_x	3.3809	3.5654	4.0659
μ_y	-0.1536	1.0001	0.8760
μ_z	0.9418	2.2415	1.4795
μ	3.5130	4.3286	4.4145
α_{xx}	391.56	489.31	428.00
α_{xy}	19.46	22.91	17.89
α_{yy}	224.63	292.40	235.42
α_{xz}	-23.47	-26.27	-26.35
α_{yz}	24.27	25.94	25.41
α_{zz}	129.55	155.15	137.39
α (u.a)	248.58	312.29	266.94
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	3.68	4.63	3.96
β_{xxx}	-2275.93	-3490.08	-3073.34
β_{xxy}	-1744.24	-2428.50	-2073.69
β_{xyy}	-91.45	-382.62	-348.17
B_{yyy}	547.02	837.99	219.02
B_{xxz}	-265.56	-201.75	-283.73
B_{xyz}	128.44	59.43	93.87
β_{yyz}	152.61	175.38	100.26
β_{xzz}	91.36	212.42	87.61
β_{yzz}	-47.73	-71.94	-66.46
β_{zzz}	-335.53	-349.34	-361.46
β (u.a)	2632.74	4037.64	3886.20
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	22.74	34.88	33.57
γ_{xxxx}	582940.40	545983.94	765227.28
γ_{yyyy}	14020.96	22265.40	19128.73
γ_{zzzz}	8593.61	9659.75	20273.60
γ_{xxyy}	23533.39	53715.88	8067.47
γ_{xxzz}	13811.18	32446.62	28884.26
γ_{yyxx}	23533.39	53716.78	8067.47
γ_{yyzz}	6065.91	10489.17	3635.71
γ_{zzxx}	13811.19	32446.63	28884.27
γ_{zzyy}	6065.91	10489.27	3635.70
γ (u.a)	138475.19	154242.49	177160.90
$\gamma \times 10^{-36}$ (esu)	60.97	70.77	80.92
HOMO	-0.34322	-0.33665	-0.33244
LUMO	-0.08198	-0.07163	-0.06416
Gap (u.a.)	0.26124	0.26502	0.26828
Gap (eV)	7.11	7.21	7.30

Les valeurs d'hyperpolarisabilités du second ordre γ est comprise entre 60×10^{-36} esu (avec la méthode semi-empirique PM3) et 80.92×10^{-36} esu (avec la méthode semi-empirique AM1).

V.3.2. Influence de la variation de l'angle dièdre sur les propriétés optique linéaire et non linéaire d'ARNO.

Plusieurs études théoriques sur les molécules organiques push-pull ont prouvé que les propriétés ONL sont largement ou fortement dépendantes de la géométrie des molécules isolées [52, 53] ainsi que des modèles théoriques utilisés dans les calculs des propriétés ONL. La dépendance des propriétés ONL avec la structure a été étudiée pour les polyènes conjugués [54, 55, 56]. Il est bien connu que les propriétés ONL des systèmes d'aryle sont sensibles aux changements de configurations [57, 58]. La dépendance des propriétés ONL avec l'angle de torsion entre deux unités aryliques a été observée. Elle conclut que les conformations planes donneraient une activité ONL. Les déviations de planéité diminuent la mobilité des électrons π dans les molécules pour les systèmes conjugués, générant ainsi une réduction d'activité dans le domaine de l'optique non linéaire. Nalin de Silva et al ont étudié théoriquement l'influence de la variation de l'angle dièdre entre le substituant et le monomère de diaminométhylène sur le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre, et ont conclu que ces propriétés sont fortement dépendantes de la structure géométrique des molécules étudiées. La valeur d'angles dièdre C9-N2-C11-C12 obtenus par DRX est $= 99.2$ ($^{\circ}$). Les différents résultats obtenus pour l'ARNO, sont donnés dans les **tableaux V.5 et V.6**. Dans ce travail, on prend en considération l'ARNO peut présenter de configuration plus au moins stables à propriétés non linéaires fortes, et la molécule sensible à toutes les variations géométriques.

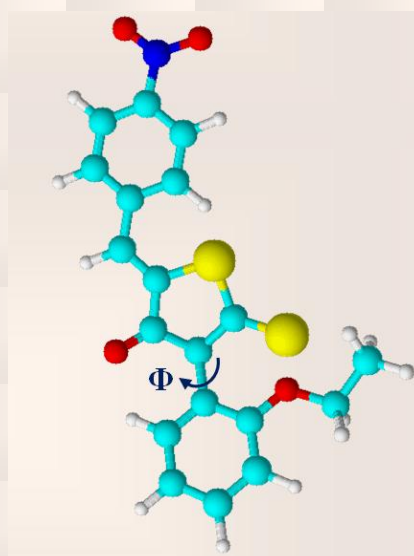


Figure. V.10. Représentation de l'angle dièdre Φ

Tab. V.5. Variations des propriétés ONL en fonction de l'angle dièdre pour la molécule ARNO obtenus au niveau d'HF.

Φ	μ (D)		α (esu) $\times 10^{-23}$		β (esu) $\times 10^{-30}$		Gap (ev)		Energie (a.u)	
	LANL2DZ	6-31G*	LANL2DZ	6-31G*	LANL2DZ	6-31G*	LANL2DZ	6-31G*	LANL2DZ	6-31G*
00	6.5771	5.5729	3.46	3.51	4.61	3.05	9.70	9.86	-1117.3492	-1892.9600
10	6.5836	5.5819	3.47	3.52	4.66	3.07	9.73	9.81	-1117.3503	-1892.9612
20	6.5932	5.5931	3.48	3.53	4.72	3.07	9.67	9.75	-1117.3517	-1892.9626
30	6.6128	5.6144	3.50	3.55	4.81	3.10	9.61	9.70	-1117.3539	-1892.9648
40	6.6217	5.6241	3.51	3.57	4.94	3.17	9.53	9.63	-1117.3549	-1892.9658
50	6.6392	5.6439	3.53	3.58	5.15	3.25	9.43	9.54	-1117.3566	-1892.9675
60	6.6597	5.6667	3.55	3.60	5.44	3.45	9.34	9.45	-1117.3583	-1892.9690
70	6.6907	5.6995	3.56	3.62	5.82	3.76	9.27	9.39	-1117.3604	-1892.9708
80	6.7143	5.7270	3.58	3.64	6.30	4.18	9.18	9.31	-1117.3616	-1892.9719
90	6.7382	5.7555	3.60	3.66	6.90	4.67	9.10	9.23	-1117.3625	-1892.9726
100	6.7522	5.7753	3.62	3.68	7.55	5.37	9.02	9.14	-1117.3625	-1892.9724
110	6.7746	5.8010	3.63	3.69	8.18	5.70	8.97	9.09	-1117.3627	-1892.9724
120	6.7908	5.8196	3.64	3.70	8.80	6.18	8.91	9.03	-1117.3629	-1892.9724
130	6.8040	5.8316	3.65	3.71	9.36	6.60	8.88	8.99	-1117.3629	-1892.9722
140	6.8136	5.8365	3.66	3.71	9.74	6.90	8.86	8.99	-1117.3629	-1892.9719
150	6.8150	5.8313	3.66	3.71	9.95	7.08	8.85	8.97	-1117.3630	-1892.9719
160	6.8487	5.8560	3.65	3.70	9.89	7.00	8.88	9.05	-1117.3441	-1892.9536
170	6.7913	5.7918	3.66	3.71	9.72	6.96	8.86	8.98	-1117.3636	-1892.9726
180	6.7748	5.7653	3.65	3.70	9.33	6.67	8.90	9.03	-1117.3646	-1892.9737

Tab. V.6. Variations des propriétés ONL en fonction de l'angle dièdre pour la molécule ARNO obtenus au niveau de la DFT.

Φ	μ (D)		α (esu) $\times 10^{-23}$		β (esu) $\times 10^{-30}$		Gap (ev)		Energie	
	LANL2DZ	6-31G*	LANL2DZ	6-31G*	LANL2DZ	6-31G*	LANL2DZ	6-31G*	LANL2DZ	6-31G*
00	6.2389	5.2412	3.70	3.80	5.70	4.47	3.68	3.74	-1124.5685	-1900.9557
10	6.2541	5.2600	3.72	3.82	5.58	4.34	3.65	3.72	-1124.5699	-1900.9570
20	6.2741	5.2818	3.75	3.85	5.51	4.04	3.62	3.69	-1124.5714	-1900.9585
30	6.3093	5.3190	3.79	3.88	5.64	3.64	3.57	3.65	-1124.5740	-1900.9610
40	6.3325	5.3411	3.82	3.91	6.51	3.80	3.53	3.61	-1124.5747	-1900.9618
50	6.3737	5.3846	3.85	3.95	8.40	4.95	3.48	3.56	-1124.5768	-1900.9638
60	6.4188	5.4300	3.89	3.98	11.16	7.07	3.43	3.51	-1124.5787	-1900.9656
70	6.4736	5.4824	3.92	4.02	14.47	9.82	3.39	3.47	-1124.5811	-1900.9679
80	6.5249	5.5338	3.96	4.05	18.05	12.82	3.34	3.43	-1124.5827	-1900.9693
90	6.5763	5.5852	3.99	4.08	21.62	15.79	3.30	3.39	-1124.5840	-1900.9705
100	6.6192	5.6301	4.02	4.10	25.00	18.61	3.27	3.34	-1124.5844	-1900.9708
110	6.6625	5.6707	4.04	4.13	28.03	21.25	3.24	3.31	-1124.5849	-1900.9713
120	6.6998	5.7065	4.06	4.14	30.67	23.46	3.21	3.28	-1124.5857	-1900.9718
130	6.7275	5.7290	4.08	4.16	32.77	25.28	3.20	3.26	-1124.5860	-1900.9720
140	6.7444	5.7373	4.09	4.16	34.25	26.42	3.19	3.25	-1124.5860	-1900.9720
150	6.7506	5.7352	4.09	4.17	35.10	27.25	3.19	3.25	-1124.5862	-1900.9721
160	6.7578	5.7209	4.08	4.15	35.05	27.29	3.22	3.32	-1124.5662	-1900.9533
170	6.7274	5.6988	4.09	4.16	34.71	26.98	3.19	3.25	-1124.5866	-1900.9557
180	6.7050	5.6690	4.07	4.15	33.48	25.93	3.20	3.27	-1124.5875	-1900.9570

D'après les résultats obtenus et enregistrés sur les tableaux V.5 et V.6, on conclut que l'hyperpolarisabilité du premier ordre β est très sensible à toute variation de la géométrie moléculaire, et donc pour chaque variation de l'angle dièdre, on obtient une valeur d'hyperpolarisabilité un peu différente des autres pour l'ARNO.

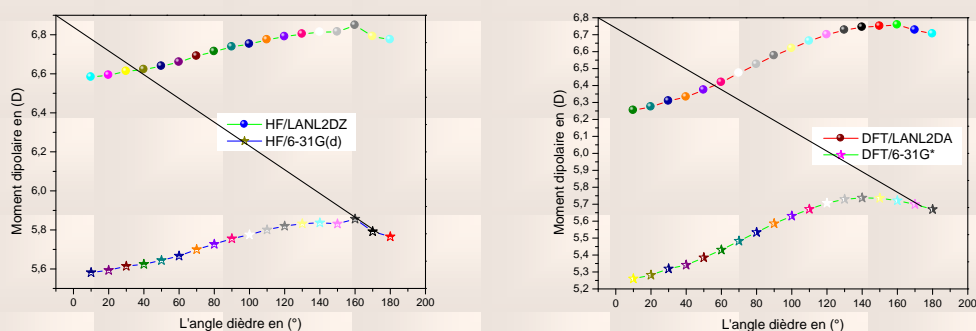


Figure. V.11. Variation de moment dipolaire en fonction de l'angle dièdre Φ obtenus au niveau d'HF et la DFT.

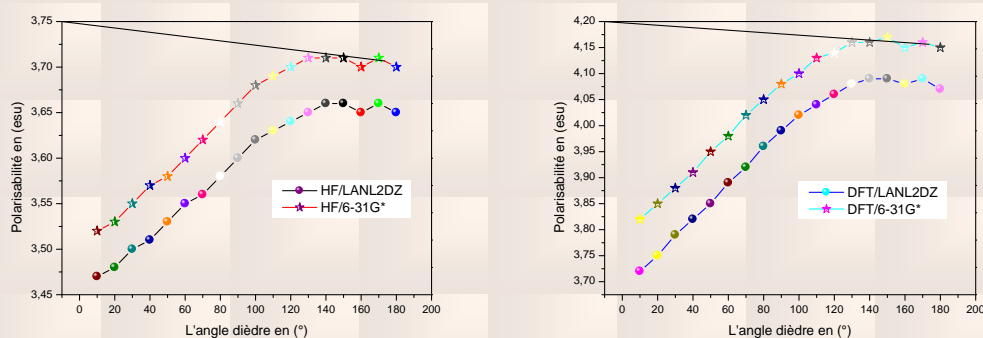


Figure. V.12. Variation de polarisabilité en fonction de l'angle dièdre Φ obtenus au niveau d'HF et la DFT.

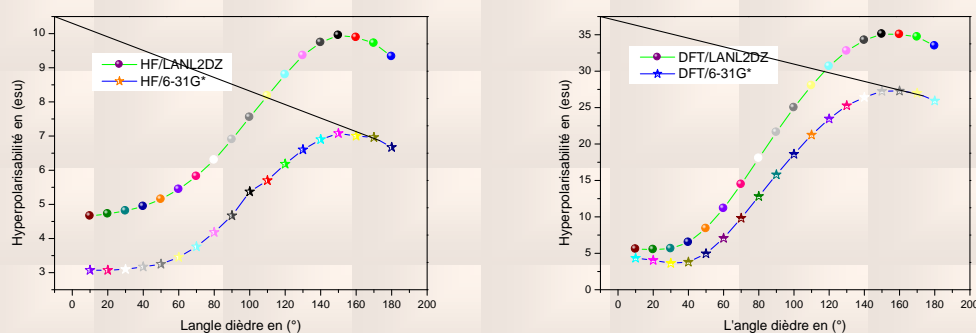


Figure. V.13. Variation de l'hyperpolarisabilité en fonction de l'angle dièdre Φ obtenus au niveau d'HF et la DFT.

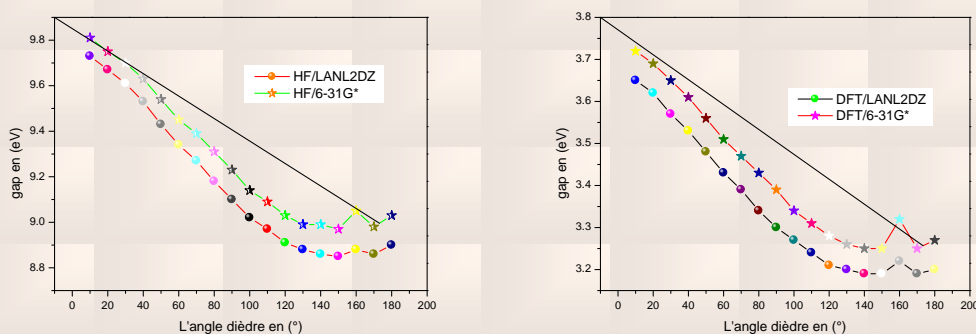


Figure. V.14. Variation de gap énergétique en fonction de l'angle dièdre Φ obtenus au niveau d'HF et la DFT.

On remarque pour qu'une forte non-linéarité moléculaire soit observée, l'angle dièdre doit d'être compris entre 150° et 160° . La géométrie non plane de la molécule donne un maximum d'hyperpolarisabilité elle donne aussi un maximum moment dipolaire et polarisabilité. On peut conclure que si le gap énergétique diminue hyperpolarisabilité augmente (avec l'augmentation de l'angle dièdre). On constate que l'hyperpolarisabilité est sensible à toute variation de la géométrie moléculaire, et les valeurs des énergies des niveaux HOMO et LUMO et du gap $|HOMO - LUMO|$ sont aussi sensibles à toute variation de la géométrie moléculaire. Les tableaux V.5, V.6 et la Figure. V.14, montre que le gap $|HOMO - LUMO|$ est corrélé et varie dans le sens inverse des hyperpolarisabilité β . Lorsque l'hyperpolarisabilité β augmente avec l'augmentation de l'angle de torsion entre le substituant et le monomère, on note une diminution des valeurs du gap $|HOMO - LUMO|$.

V.4. Effet des substituants (donneur DI et accepteur AI) sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires

Il est bien connu que les molécules conjuguées ont en général un effet d'optique non linéaire beaucoup plus important que celui des molécules non conjuguées, indiquant une contribution dominante des électrons π délocalisés. L'asymétrie de la délocalisation du système d'électrons π est responsable du moment dipolaire induit et de l'hyperpolarisabilité du second ordre β . Pour une molécule conjuguée substituée X-M, la majeure partie de l'hyperpolarisabilité quadratique β_{X-M} est attribuée à la distorsion du système conjugué de la molécule M par le substituant X.

La présence d'un donneur et d'un accepteur sur les extrémités de la molécule aboutit à une contribution additionnelle due au transfert de charge intramoléculaire. Cette contribution dépend surtout de la force de l'interaction entre les substituants. Plusieurs études théoriques et

expérimentales ont été réalisées sur un nombre de molécules conjuguées substituées par des groupes donneurs et accepteurs dans le but d'établir un rapport entre la longueur du système non saturé, la planéité de la molécule substituée, la force de l'interaction entre les substituants et les propriétés de non linéarité optiques des molécules [59, 60, 61, 62, 63].

Les résultats ont révélés que des effets de nonlinéarité optique du second ordre très intéressants sont obtenus avec des molécules relativement longues contenant des groupes donneurs et accepteurs très forts. Pour les molécules très flexibles des composés : trans-stilbène, styrène et biphenyl, les meilleures réponses mesurées à partir des solutions diluées ont été observées dans le cas du groupe donneur diméthylamino (NMe₂) et le groupe accepteur nitro (NO₂).

La force de l'interaction entre ces substituants est aussi confirmée par la valeur du moment dipolaire qui passe de moins de 0.3 D pour le styrène [64,65] à plus de 8 D dans le cas de 4-diméthylamino- β -nitrostyrène (DANS) [66].

Hyperpolarisabilité quadratique β mesurée en solution par la méthode EFISH/THG (electric field induced second-harmonic and third-harmonic generation) pour des molécules de 4,4'-trans-stilbène, 4, β -styrène et 4,4'-biphenyl disubstituées (d'après Cheng & al.) [25, 26]

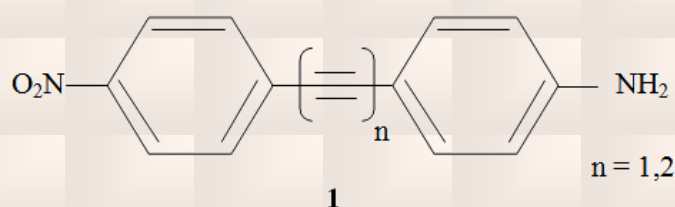
Tab. V.7. Valeurs d' Hyperpolarisabilité quadratique β mesurée en solution par la méthode EFISH/THG

Donneur (4)	Accepteur (4'ou β)	solvant	$\beta \times 10^{-31}$ (esu) Trans-stilbène	solvant	$\beta \times 10^{-31}$ (esu) Styrène	solvant	$\beta \times 10^{-31}$ (esu) Biphenyl
H	H	CHCl ₃	0.0		-	p-dioxane	0.0
H	NO ₂	p-dioxane	11	CHCl ₃	8.0	p-dioxane	4.0
NMe ₂	H	p-dioxane	10		-		-
NMe ₂	NO ₂	CHCl ₃	73	CHCl ₃	50	CHCl ₃	50
OMe	NO ₂	p-dioxane	28	CHCl ₃	17	p-dioxane	9.2

Dans le cas d'une substitution multiple par des substituants à faible interaction, leurs effets sur la molécule conjuguée n'interfèrent que faiblement et la perturbation induite est approximativement additive, mais dans le cas où l'interaction entre les substituants est forte (l'un très donneur et l'autre très accepteur, placés en position para) elle donne une

contribution en plus due à l'interaction entre les substituants qui se manifeste par le transfert d'une quantité de charge Δq du donneur vers l'accepteur par l'intermédiaire des états π de la molécule conjuguée. Cet effet de transfert de charge renforce la géométrie plane de la molécule par l'augmentation du recouvrement de ses électrons π .

Les premières études de transfert de charge d'une famille de molécules de type 1 contenant les groupements donneur et accepteur NH_2 et NO_2 ont été abordées par Stiegman et al. [68] Ces composés présentent une bande d'absorption (de plus faible énergie) vers 380 nm, large et intense. Cette bande disparaît lors de l'addition de HCl dans la solution. Elle est donc attribuée à la transition de TCI de la paire d'électron de l'azote du groupe donneur NH_2 vers une orbitale π^* libre du groupe accepteur NO_2 . Ces molécules présentent également une bande d'émission intense issue de l'état de transfert de charge.



Différentes séries de composés de cette catégorie, obtenues en faisant varier les groupements donneurs – accepteurs, ont été synthétisées et étudiées par la même équipe. [25,69] Des effets résultant soit du changement de la structure moléculaire, soit de la force des groupes donneurs et accepteurs ont été décrits. Les propriétés en optique non linéaire de ces composés ont également été étudiées. Il a été montré que la valeur de l'hyperpolarisabilité du second ordre β en optique non linéaire augmente avec la force des groupes donneurs et accepteurs ($\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3 > \text{SO}_2\text{CH}_3 > \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ et $\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{NHCH}_3 > \text{NH}_2 > \text{CH}_3\text{S} > \text{CH}_3\text{O}$). Il a aussi été établi que dans cette famille de molécules, les composés substitués par des groupements NMe_2 et NO_2 comme donneur - accepteur disposent d'une meilleure valeur de β . En revanche, l'augmentation de la longueur de la chaîne par une ou deux fonctions acétylène ne produit aucun effet sur la valeur de β .

D'autres structures moléculaires à deux ou trois dimensions ont également été étudiées en vue d'applications en optique non linéaire. Ces structures sont intéressantes en termes de non linéarité significative et de propriété β non nulle à plusieurs polarisations de la lumière incidente. Ce type de structure comporte souvent plusieurs groupes donneurs et accepteurs.

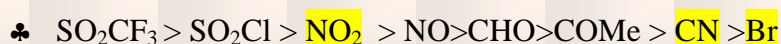
Les structures multi-branches possèdent souvent des valeurs de l'hyperpolarisabilité β plus importantes que celles à une branche, en gardant une même transparence. [70]

Des études complémentaires réalisées par modélisation moléculaire [59] ont permis d'obtenir un classement global des substituants selon leur efficacité :

en tant que donneur **D** :



en tant qu'accepteur **A** :



Les groupements donneurs qui ont été choisis pour cette étude sont : **NMe₂ (DI1)**, **SMe (DI2)**, **NH₂ (DI3)**, **OH (DI4)**, **OMe (DI5)**, **Me (DI6)** et les groupements accepteurs sont : **NO₂ (AI1)**, **CN (AI2)**, **CF₃ (AI3)**, **Br (AI4)**, **Cl (AI5)**, **F (AI6)**.

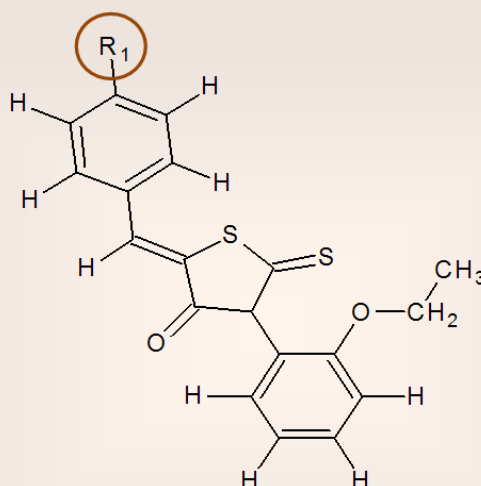
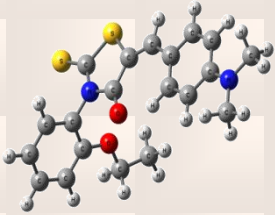
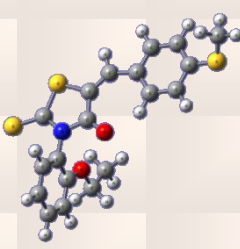
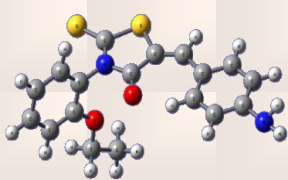
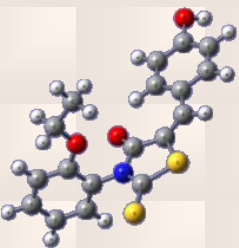
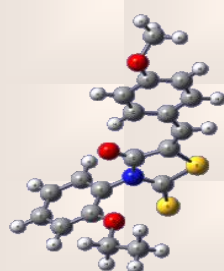
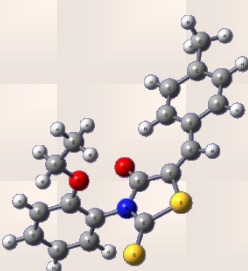
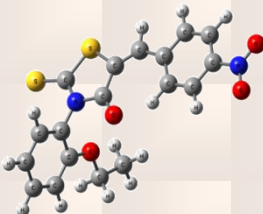
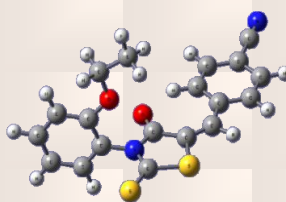
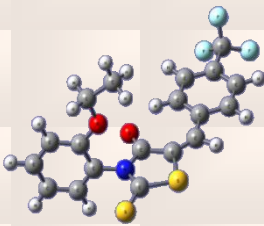
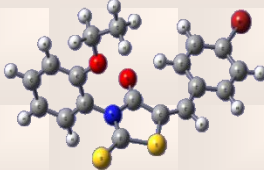
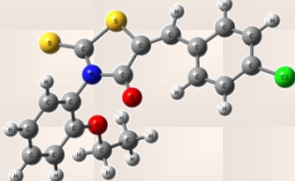
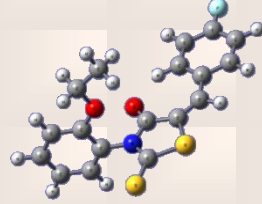


Figure. V.15. Squelette de la molécule étudiée avec $R_1 =$ (DI) **NMe₂, SMe, NH₂, OH, OMe**, **Me** et $R_1 =$ (AI) **NO₂, CN, CF₃, Br, Cl, F**

Au cours de cette étude les géométries ont été obtenues par la méthode d'HF et la DFT/B3LYP avec même base 6-31G**, le choix de cette base est justifié par le fait qu'elle donne des bons résultats en ce qui concerne les paramètres géométriques moléculaires (chapitre IV). Cette étude a été couplée avec des calculs de type semi-empirique PM3 et PM6 qui reproduisent qualitativement les résultats expérimentaux pour des temps de calcul moindres. Cette étude comporte la détermination de moment dipolaire, polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre statique pour tous les systèmes.

Tab. V.8. Les formules brutes, structures géométriques et nomenclature des molécules étudiées (DI) et (AI)

$C_{20}H_{20}N_2O_2S_2$ (DI1)	$C_{19}H_{17}NO_2S$ (DI2)	$C_{18}H_{16}N_2O_2S_2$ (DI3)	$C_{18}H_{15}NO_3S_2$ (DI4)
			
(2 <i>E</i>)-2-[4-(dimethylamino)benzylidene]-4-(2-ethoxyphenyl)-5-thioxodihydrothiophen-3(2 <i>H</i>)-one	(5 <i>E</i>)-3-(2-ethoxyphenyl)-5-[4-(methylsulfanyl)benzylidene]-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one	(5 <i>E</i>)-5-(4-aminobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one	(2 <i>E</i>)-4-(2-ethoxyphenyl)-2-(4-hydroxybenzylidene)-5-thioxodihydrothiophen-3(2 <i>H</i>)-one
$C_{19}H_{17}NO_3S_2$ (DI5)	$C_{19}H_{17}NO_2S_2$ (DI6)	$C_{18}H_{14}N_2O_4S_2$ (ARNO) (AI1)	$C_{19}H_{14}N_2O_2S_2$ (AI2)
			
(2 <i>E</i>)-4-(2-ethoxyphenyl)-2-(4-methoxybenzylidene)-5-thioxodihydrothiophen-3(2 <i>H</i>)-one	(5 <i>E</i>)-3-(2-ethoxyphenyl)-5-(4-methylbenzylidene)-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one	(2 <i>E</i>)-4-(2-ethoxyphenyl)-2-(4-nitrobenzylidene)-5-thioxodihydrothiophen-3(2 <i>H</i>)-one	4-{(<i>E</i>)-[4-(2-ethoxyphenyl)-3-oxo-5-thioxodihydrothiophen-2(3 <i>H</i>)-ylidene]methyl}benzonitrile
$C_{19}H_{14}NO_2S_2F_3$ (AI3)	$C_{18}H_{14}NO_2S_2Br$ (AI4)	$C_{18}H_{14}NO_2S_2Cl$ (AI5)	$C_{18}H_{14}NO_2S_2F$ (AI6)
			
(5 <i>E</i>)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-5-[4-(trifluoromethyl)benzylidene]-1,3-thiazolidin-4-one	(2 <i>E</i>)-2-(4-bromobenzylidene)-4-(2-ethoxyphenyl)-5-thioxodihydrothiophen-3(2 <i>H</i>)-one	(2 <i>E</i>)-2-(4-chlorobenzylidene)-4-(2-ethoxyphenyl)-5-thioxodihydrothiophen-3(2 <i>H</i>)-one	(2 <i>E</i>)-4-(2-ethoxyphenyl)-2-(4-fluorobenzylidene)-5-thioxodihydrothiophen-3(2 <i>H</i>)-one

Les valeurs reportées dans les tableaux V9, V10, V11 et V.12 donnent un bon exemple de l'efficacité de groupement donneur d'électron ou accepteur d'électron sur les propriétés optique linéaire et nonlinéaires. La méthode HF reproduit pour le moment dipolaire, un

classement analogue à celui obtenu avec la DFT $\mu_{(AI1)} > \mu_{(AI2)} > \mu_{(AI6)} > \mu_{(AI4)} > \mu_{(AI5)} > \mu_{(AI3)}$

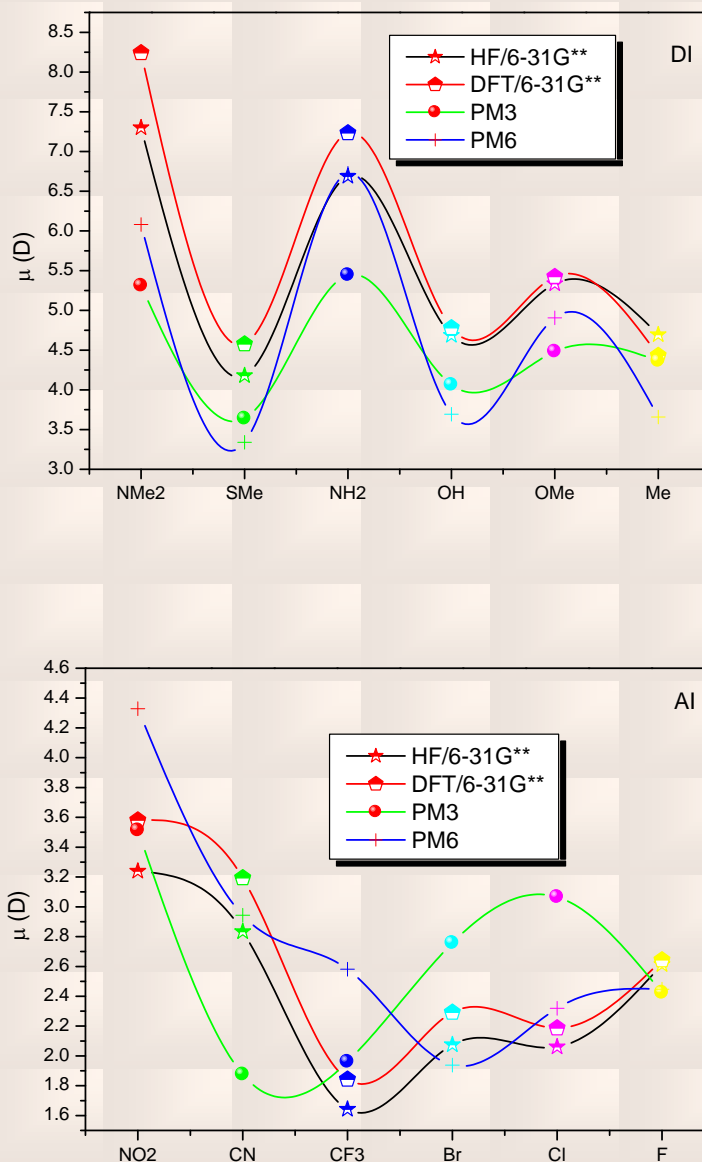


Figure. V.16. Variation de moment dipolaire en fonction de donneur (DI) et Acceptor (AI) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6

L'examen de la **Figure. V.17** montre que La méthode DFT reproduit pour le composantes du tenseur de la polarisabilité, un classement analogue à celui obtenu avec les méthodes semi-empiriques PM3, PM6 : $\alpha_{(AI1)} > \alpha_{(AI4)} > \alpha_{(AI5)} > \alpha_{(AI2)} > \alpha_{(AI3)} > \alpha_{(AI6)}$

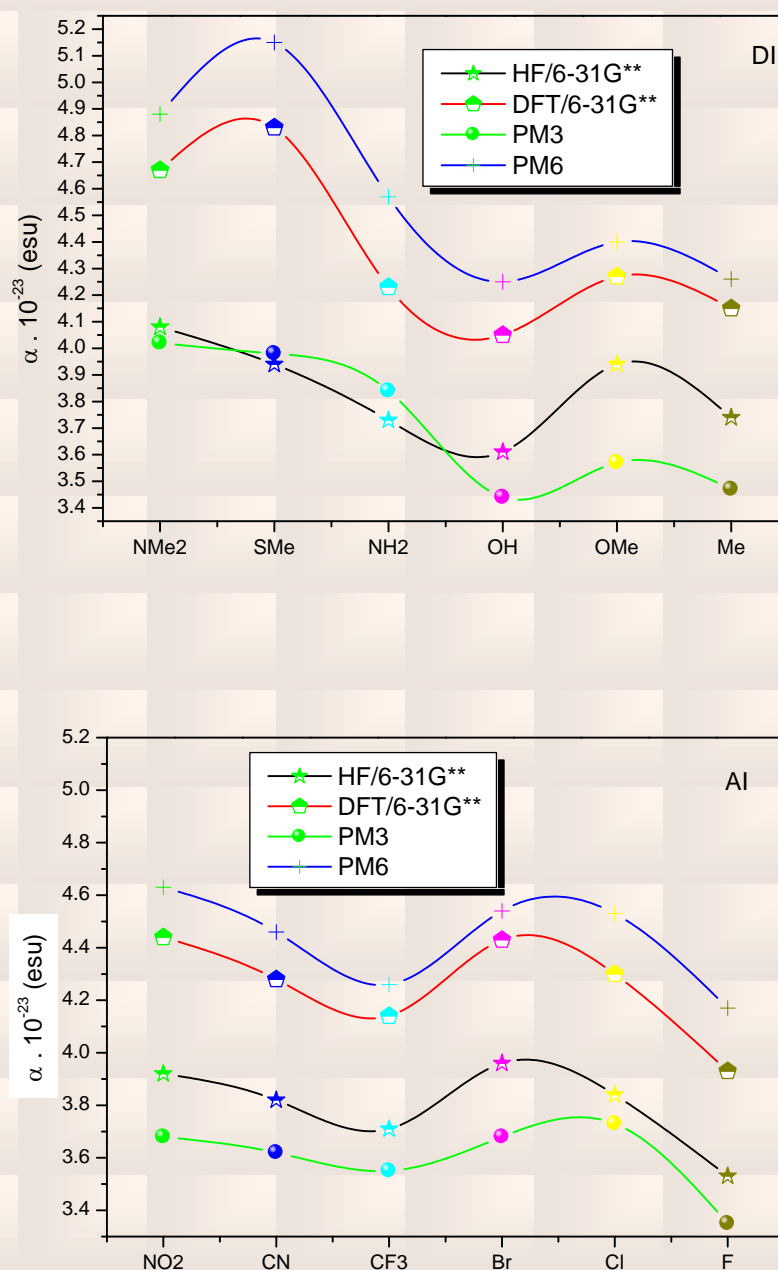


Figure. V.17. Variation de polarisabilité en fonction de donneur (DI) et Acceptor (AI) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6

Les valeurs de beta reportées dans les **tableaux V.9, V.10, V.11, V.12** et représentée dans la **figure V.18** sont plus importantes pour les groupements donneur d'électrons SMe 66.05×10^{-30} (esu), NMe₂ 60.83×10^{-30} (esu) et le groupement accepteur d'électrons NO₂ 53.02×10^{-30} (esu) obtenu au niveau de la DFT.

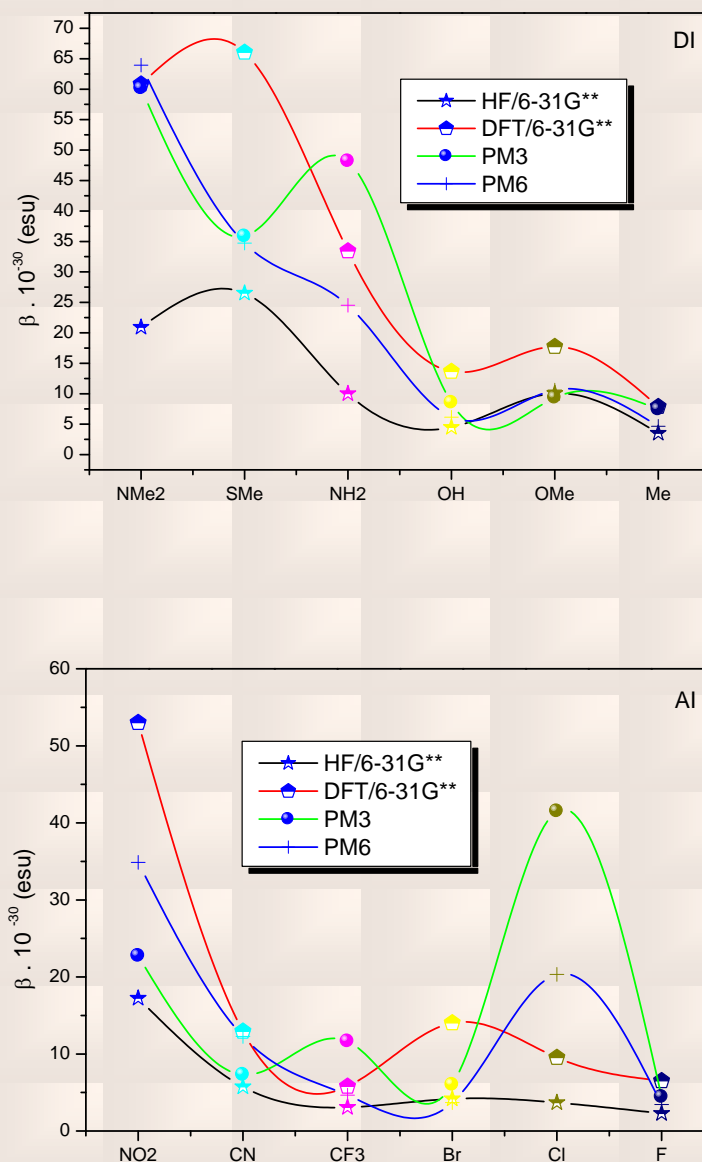


Figure. V.18. Variation de hyperpolarisabilité en fonction de donneur (DI) et Acceptor (AI) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6

Avec la méthode d'HF, on trouve :

$$\beta_{(DI2)} > \beta_{(DI1)} > \beta_{(DI5)} > \beta_{(DI3)} > \beta_{(DI4)} > \beta_{(DI6)}$$

$$\beta_{(AI1)} > \beta_{(AI2)} > \beta_{(AI4)} > \beta_{(AI5)} > \beta_{(AI3)} > \beta_{(AI2)}$$

et cette hiérarchie avec la DFT devient :

$$\beta_{(DI2)} > \beta_{(DI1)} > \beta_{(DI3)} > \beta_{(DI5)} > \beta_{(DI4)} > \beta_{(DI6)}$$

$$\beta_{(AI1)} > \beta_{(AI4)} > \beta_{(AI2)} > \beta_{(AI5)} > \beta_{(AI6)} > \beta_{(AI3)} \text{ avec la DFT.}$$

De plus on constate une forte augmentation des valeurs de β entre la méthode HF et la DFT. Cette augmentation est due de l'effet d'échange et corrélation. D'après les résultats de l'hyperpolarisabilité trouvés par la méthode DFT et la méthode semi-empirique PM6 on peut dire que les molécules étudiées présentent des nonlinéarités fortes. Les valeurs de β sont plus importantes pour les groupements les plus donneurs (DI1 et DI2) et les plus attracteurs (AI1 et AI2). On peut conclure que la présence des groupements donneur et attracteur augmente la nonlinéarité moléculaire et donc l'efficacité de ces groupements dans l'optique non linéaire.

Les méthodes ab initio, DFT et semi-empiriques PM3 et PM6 sont utilisées pour calculer des énergies des orbitales moléculaires les plus hautes occupées HOMO, et les énergies des orbitales moléculaires les plus basses LUMO, et le gap $|HOMO - LUMO|$.

Pour les différents substituants. Nos calculs donnent le classement suivant le gap :

Gap_(DI6) > Gap_(DI4) > Gap_(DI5) > Gap_(DI3) > Gap_(DI2) > Gap_(DI1) (HF, DFT et PM3)

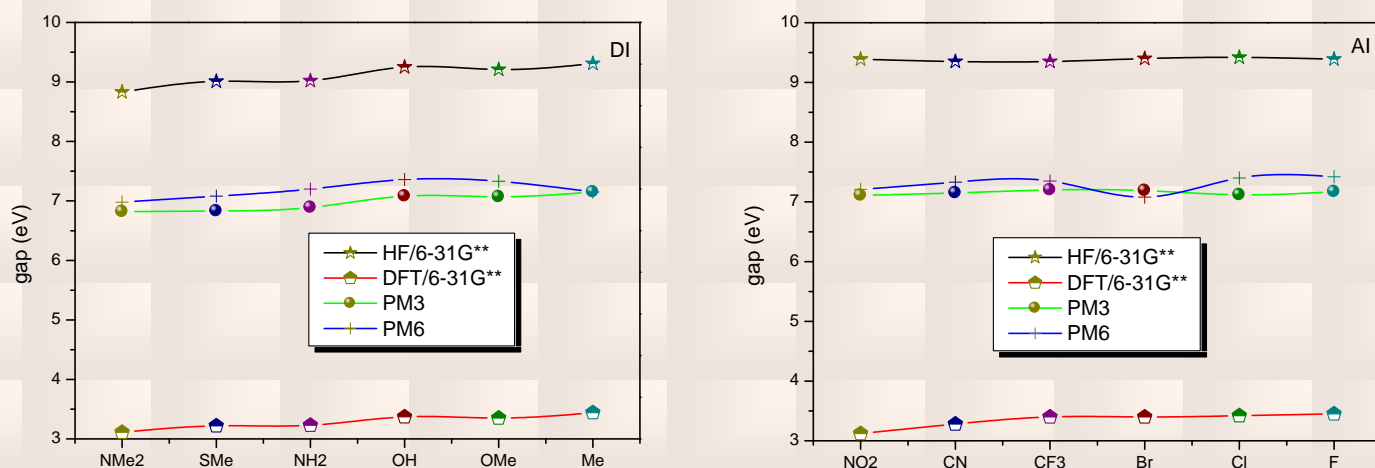


Figure. V.19. Variation du gap en fonction de donneur (DI) et Accepteur (AI) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6

Tab. V.9. Effet de substitution (DI) et (AI) sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires obtenus au niveau d'HF-6-31G**.

R1	Donneur (DI)						Accepteur (AI)					
	NMe ₂	SMe	NH ₂	OH	OMe	Me	NO ₂	CN	CF ₃	Br	Cl	F
μ_x	-6.3238	-3.6907	-4.9472	-4.0772	-4.7445	-3.3995	2.8476	2.3869	0.3739	-0.7223	-0.6241	-1.3082
μ_y	-3.4497	-1.2063	-3.9300	-1.7220	-1.9213	-3.0241	0.2425	0.1947	-0.9641	-1.4119	-1.4545	-1.8676
μ_z	1.1814	1.5483	2.1950	1.5417	1.5048	1.1577	1.5253	1.5147	1.2757	1.3389	1.3194	1.2761
μ (D)	7.2998	4.1801	6.6886	4.6867	5.3354	4.6949	3.2394	2.8336	1.6422	2.0756	2.0606	2.6130
α_{xx}	403.64	435.66	372.07	355.38	402.14	365.72	395.44	384.77	361.66	404.58	389.45	342.76
α_{xy}	16.42	25.07	20.77	14.81	15.53	18.28	9.55	22.67	-0.10	11.89	17.06	12.18
α_{yy}	238.81	233.07	219.27	214.56	223.44	223.38	232.41	224.68	221.76	227.21	222.60	211.96
α_{xz}	-6.97	-21.48	-18.41	-19.47	-20.00	-20.43	-21.00	-19.69	-21.65	-20.12	-19.80	-20.77
α_{yz}	1.89	14.50	15.64	15.68	15.21	15.90	17.65	16.65	16.34	16.33	15.95	15.87
α_{zz}	182.74	177.40	163.11	161.66	171.87	168.34	165.74	164.31	168.52	169.60	165.12	160.16
α (u.a)	275.06	282.04	251.48	243.87	265.82	252.48	264.53	257.92	250.65	267.13	259.06	238.29
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	4.08	4.18	3.73	3.61	3.94	3.74	3.92	3.82	3.71	3.96	3.84	3.53
β_{xxx}	2087.90	2751.09	949.27	386.02	1037.89	301.19	-1717.19	-570.91	-397.65	272.48	263.85	152.56
β_{xxy}	463.60	539.17	93.80	-104.13	16.01	-159.98	-1116.25	-546.83	-393.12	-273.14	-272.19	-193.79
β_{xyy}	194.98	193.65	91.75	32.86	45.59	9.35	-137.76	-51.37	68.70	85.26	37.98	0.66
B_{yyy}	143.32	184.21	189.97	180.59	165.10	159.67	207.70	173.69	183.00	176.88	193.52	168.66
B_{xxz}	-90.38	-92.76	-61.95	-88.78	-62.06	-86.19	-103.18	-109.66	-84.68	-82.89	-62.71	-76.53
B_{xyz}	115.40	30.75	26.51	12.20	16.84	17.07	54.07	23.44	39.27	39.86	30.96	10.32
β_{yyz}	105.82	63.30	70.70	68.89	54.52	70.05	73.59	66.65	59.08	68.71	56.09	69.71
β_{xzz}	70.46	46.12	89.47	89.61	67.97	82.47	107.44	109.82	103.70	91.36	93.12	94.14
β_{yzz}	-48.81	-49.54	-32.15	-34.91	-34.48	-60.60	-49.40	-36.68	-48.93	-51.49	-53.91	-35.87
β_{zzz}	-101.20	-92.45	-71.78	-69.13	-69.56	-64.80	-89.87	-67.63	-67.58	-88.29	-86.47	-67.07
β (u.a)	2420.13	3068.25	1159.87	517.89	1163.31	405.85	1996.43	665.44	355.71	483.76	426.88	265.27
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	20.91	26.51	10.02	4.47	10.05	3.51	17.25	5.75	3.07	4.18	3.69	2.29
Energie	-1822.670	-2126.125	-1744.619	-1764.443	-1803.466	-1728.622	-1893.049	-1781.312	-2025.200	-4258.886	-2148.479	-1788.431
HOMO	-0.26794	-0.28701	-0.27686	-0.28995	-0.28754	-0.29479	-0.32303	-0.31882	-0.31559	-0.30619	-0.30654	-0.30221
LUMO	0.05656	0.04416	0.05460	0.04997	0.05110	0.04738	0.02229	0.02894	0.03753	0.03929	0.03977	0.04306
Gap (a.u)	0.32450	0.33117	0.33146	0.33992	0.33864	0.34217	0.34532	0.34776	0.35312	0.34548	0.34631	0.34527
Gap (eV)	8.83	9.01	9.02	9.25	9.21	9.31	9.39	9.35	9.35	9.40	9.42	9.39

Tab. V.10. Effet de substituant (DI) et (AI) sur les propriétés optique linéaire et non linéaire obtenus au niveau de DFT/6-31G**

R1	Donneur (DI)						Accepteur (AI)					
	NMe ₂	SMe	NH ₂	OH	OMe	Me	NO ₂	CN	CF ₃	Br	Cl	F
μ_x	-7.1301	-4.0059	-5.4951	-4.0612	-4.7321	-3.0253	3.2608	2.8137	0.5747	-0.7925	-0.5409	-1.1821
μ_y	-3.9059	-1.5120	-4.1655	-1.8887	-2.1126	-2.9350	-0.1024	-0.0708	-1.1754	-1.6405	-1.6005	-1.8992
μ_z	1.3569	1.6148	2.1861	1.6703	1.6027	1.3687	1.4761	1.5092	1.2983	1.3903	1.3891	1.4071
μ (D)	8.2423	4.5761	7.2337	4.7802	5.4244	4.4317	3.5808	3.1937	1.8432	2.2918	2.1872	2.6428
α_{xx}	494.85	539.51	446.90	417.33	447.29	423.84	475.11	451.40	422.17	476.12	456.51	399.09
α_{xy}	32.05	42.73	36.64	25.83	23.78	28.16	25.19	34.18	5.46	20.63	28.14	21.56
α_{yy}	257.74	251.37	237.80	231.15	237.56	239.47	249.02	241.25	237.00	242.57	238.91	227.95
α_{xz}	-8.89	-23.56	-20.19	-21.64	-23.83	-22.80	-23.57	-21.94	-24.66	-22.87	-22.73	-23.10
α_{yz}	3.43	16.35	18.08	17.86	17.11	18.02	19.14	18.77	18.35	18.30	17.74	18.04
α_{zz}	192.72	186.73	172.05	170.64	180.16	177.22	174.54	173.13	178.04	178.59	174.16	169.06
α (u.a)	315.10	325.87	285.58	273.04	288.34	280.18	299.56	288.59	279.07	299.09	289.86	265.37
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	4.67	4.83	4.23	4.05	4.27	4.15	4.44	4.28	4.14	4.43	4.30	3.93
β_{xxx}	6463.27	7182.25	3409.49	1435.42	1924.67	873.85	-5069.47	-1098.30	-542.98	1460.93	1004.64	716.77
β_{xxy}	1356.21	1298.26	723.17	55.53	72.94	-178.53	-2399.66	-924.52	-629.11	-166.44	-213.89	-179.20
β_{xyy}	332.68	249.08	208.85	-12.64	-13.02	-97.32	-723.37	-294.91	-67.07	29.99	-43.67	-105.15
B_{yyy}	201.44	251.44	302.42	230.51	234.03	187.68	84.46	179.81	242.48	253.03	242.70	208.35
B_{xxz}	-195.50	-188.45	-88.47	-152.55	-171.35	-157.31	-137.03	-189.12	-149.78	-140.00	-117.72	-128.64
B_{xyz}	103.59	24.07	12.17	-15.41	-1.17	-11.36	28.31	-8.19	24.93	19.42	10.38	-21.05
β_{yyz}	120.88	79.29	80.54	72.24	66.65	74.82	78.27	72.91	67.90	80.39	64.33	72.52
β_{xzz}	78.84	61.10	118.43	123.69	105.86	112.34	133.27	138.14	142.35	119.66	124.80	122.28
β_{yzz}	-55.16	-50.14	-28.73	-30.00	-30.29	-60.53	-48.58	-37.27	-45.92	-48.45	-53.74	-31.21
β_{zzz}	-155.87	-155.94	-117.35	-128.08	-155.69	-120.85	-143.45	-120.49	-129.96	-140.97	-144.51	-114.07
β (u.a)	7040.83	7645.62	3869.48	1581.31	2052.97	913.28	6136.70	1497.57	671.36	1623.47	1103.94	753.38
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	60.83	66.05	33.43	13.66	17.74	7.89	53.02	12.94	5.80	14.03	9.54	6.51
Energie	-1830.527	-2134.053	-1751.911	-1771.771	-1811.076	-1735.870	-1901.046	-1788.789	-2033.583	-4267.651	-2156.142	-1795.780
HOMO	-0.18907	-0.20595	-0.19649	-0.20830	-0.20632	-0.21374	-0.23163	-0.22976	-0.22625	-0.22110	-0.22167	-0.21862
LUMO	-0.07464	-0.08748	-0.07765	-0.08424	-0.08297	-0.08723	-0.11701	-0.10905	-0.10115	-0.09601	-0.09595	-0.09158
Gap (a.u)	0.11443	0.11847	0.11884	0.12406	0.12335	0.12651	0.11462	0.12071	0.12510	0.12509	0.12572	0.12704
Gap (eV)	3.11	3.22	3.23	3.37	3.35	3.44	3.12	3.28	3.40	3.40	3.42	3.45

Tab. V.11. Effet de substituant (DI) et (AI) sur les propriétés optique linéaire et non linéaire obtenus au niveau de la méthode semi-empirique

PM3

R1	Donneur (DI)						Accepteur (AI)					
	NMe ₂	SMe	NH ₂	OH	OMe	Me	NO ₂	CN	CF ₃	Br	Cl	F
μ_x	-4.1514	-3.0410	-3.1857	-3.1246	-3.6043	-2.6257	3.3809	1.3074	1.0868	-1.2770	-1.4973	-0.6626
μ_y	-3.3136	-1.6405	-4.0833	-2.4138	-2.5007	-3.4313	-0.1536	-1.0228	-1.4199	-2.3179	-2.5777	-2.2195
μ_z	0.0675	1.1417	1.6811	0.9575	0.9212	0.6199	0.9418	0.8740	0.8050	0.7752	0.7163	0.7150
μ (D)	5.3121	3.6390	5.4450	4.0628	4.4825	4.3649	3.5130	1.8760	1.9609	2.7576	3.0659	2.4241
α_{xx}	441.15	443.50	424.24	358.94	375.43	356.96	391.56	385.82	371.71	405.46	409.94	345.84
α_{xy}	34.71	33.34	50.81	29.18	26.49	28.51	19.46	36.90	10.92	26.31	42.01	27.10
α_{yy}	230.10	225.18	223.32	207.67	212.20	211.98	224.63	215.76	211.02	212.01	216.10	205.50
α_{xz}	-22.41	-22.44	-20.40	-20.71	-24.98	-22.85	-23.47	-21.61	-22.07	-22.05	-20.58	-22.65
α_{yz}	20.75	23.95	22.46	23.29	21.28	23.35	24.27	24.02	22.96	23.57	22.85	23.91
α_{zz}	142.53	137.26	130.41	129.08	135.53	133.99	129.55	130.66	135.82	128.46	129.04	127.81
α (u.a)	271.26	268.65	259.32	231.90	241.05	234.31	248.58	244.08	239.52	248.64	251.69	226.38
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	4.02	3.98	3.84	3.44	3.57	3.47	3.68	3.62	3.55	3.68	3.73	3.35
β_{xxx}	6019.37	3536.93	4735.03	730.72	806.38	578.97	-2275.93	-628.64	-1240.66	116.32	3924.52	127.98
β_{xxy}	1201.11	253.26	969.08	-432.67	-465.84	-514.63	-1744.24	-959.66	-1168.96	-787.87	672.60	-658.54
β_{xyy}	667.52	417.23	518.26	67.37	93.57	71.63	-91.45	5.13	109.75	199.95	568.88	-11.43
B_{yyy}	575.46	644.44	628.16	487.53	488.84	483.87	547.02	461.42	470.46	483.91	692.49	457.07
B_{xxx}	-209.26	-219.06	-39.27	-251.52	-219.47	-254.17	-265.56	-247.45	-238.87	-236.12	-175.56	-245.52
B_{xyz}	87.55	109.63	120.69	58.62	83.57	66.08	128.44	83.59	126.63	123.57	105.81	59.27
β_{yyz}	106.61	142.25	130.69	149.79	128.81	150.62	152.61	135.82	135.92	129.72	155.75	154.98
β_{xzz}	48.70	81.75	99.87	97.38	98.75	100.80	91.36	117.96	92.33	87.15	107.36	95.81
β_{yzz}	-69.12	-22.69	-56.71	-25.64	-41.46	-40.40	-47.73	-33.84	-39.45	-46.87	-24.83	-28.24
β_{zzz}	-332.56	-321.85	-323.85	-315.67	-330.17	-310.91	-335.53	-309.86	-339.55	-336.90	-336.67	-314.16
β (u.a)	6962.25	4148.87	5575.26	988.40	1083.90	861.07	2632.74	846.37	1348.71	694.51	4805.24	511.51
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	60.15	35.84	48.17	8.54	9.36	7.44	22.74	7.31	11.65	6.00	41.51	4.42
HOMO	-0.30962	-0.31562	-0.31305	-0.32167	-0.32066	-0.32468	-0.34322	-0.33628	-0.33873	-0.33150	-0.32779	-0.33074
HOMO	-0.05901	-0.06445	-0.05975	-0.06143	-0.06074	-0.06192	-0.08198	-0.07350	-0.07410	-0.06730	-0.06609	-0.06725
Gap (a.u)	0.25061	0.25117	0.25330	0.26024	0.25992	0.26276	0.26124	0.26278	0.26463	0.26420	0.26170	0.26349
Gap (eV)	6.82	6.83	6.89	7.08	7.07	7.15	7.11	7.15	7.20	7.19	7.12	7.17

Tab. V.12. Effet de substituant (DI) et (AI) sur les propriétés optique linéaire et non linéaire obtenus au niveau de la méthode semi-empirique

PM6

R1	Donneur (DI)						Accepteur (AI)					
	NMe ₂	SMe	NH ₂	OH	OMe	Me	NO ₂	CN	CF ₃	Br	Cl	F
μ_x	5.4868	-2.8382	-4.4176	-3.1026	-4.4319	2.6782	3.5654	1.9662	1.5163	-0.3950	-0.3607	-0.5795
μ_y	2.0777	-0.9014	-3.8736	-1.1742	-1.3329	1.0027	1.0001	0.4815	-0.0457	-0.3079	-0.8930	-1.0627
μ_z	1.6009	1.5121	3.2720	1.6239	1.6277	2.2815	2.2415	2.1373	2.0887	1.8726	2.1093	2.1264
μ (D)	6.0815	3.3398	6.7250	3.6935	4.9059	3.6583	4.3286	2.9437	2.5814	1.9384	2.3188	2.4467
α_{xx}	533.11	558.84	490.18	432.71	454.18	428.51	489.31	466.07	428.51	486.55	483.84	420.27
α_{xy}	37.51	39.13	44.77	27.86	25.45	24.85	22.91	36.68	24.85	21.81	35.34	25.20
α_{yy}	288.61	308.54	280.43	272.04	276.00	273.94	292.40	279.80	273.94	275.73	277.64	269.83
α_{xz}	-24.81	-22.18	-23.63	-23.57	-27.68	-24.90	-26.27	-23.68	-24.90	-24.80	-23.28	-24.56
α_{yz}	20.90	20.80	21.83	22.91	20.69	23.13	25.94	24.21	23.13	23.66	22.63	23.83
α_{zz}	165.82	174.72	155.29	154.86	161.07	159.21	155.15	156.36	159.21	156.41	156.28	153.84
α (u.a)	329.18	347.37	308.63	286.54	297.08	287.22	312.29	300.74	287.22	306.23	305.92	281.31
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	4.88	5.15	4.57	4.25	4.40	4.26	4.63	4.46	4.26	4.54	4.53	4.17
β_{xxx}	6229.63	3333.34	2341.58	464.85	889.95	311.79	-3490.08	-1322.75	311.79	-491.65	1884.26	-305.83
β_{xxy}	1547.23	158.57	359.46	-418.60	-290.67	-541.91	-2428.50	-1271.71	-541.91	-976.86	-102.43	-788.01
β_{xyy}	627.17	363.84	125.73	-44.07	33.51	-51.31	-382.62	-173.22	-51.31	84.08	143.67	-172.08
B_{yyy}	919.07	841.44	734.25	706.99	781.62	701.20	837.99	739.91	701.20	844.75	834.36	656.84
B_{xxx}	-30.19	-103.59	107.52	-108.97	-68.57	-120.70	-201.75	-164.41	-120.70	-123.46	-77.78	-123.57
B_{xyz}	24.74	103.03	49.68	-23.25	13.72	-9.83	59.43	7.00	-9.83	53.80	23.62	-21.69
β_{yyz}	135.41	118.84	140.50	176.06	157.05	178.89	175.38	167.20	178.89	161.29	173.50	181.99
β_{xzz}	149.44	188.88	183.27	214.49	207.10	216.67	212.42	242.19	216.67	194.38	212.45	218.47
β_{yzz}	-93.60	-39.38	-88.41	-61.48	-74.07	-70.87	-71.94	-68.67	-70.87	-72.82	-53.86	-63.48
β_{zzz}	-344.87	-368.69	-346.86	-294.46	-325.58	-292.17	-349.34	-297.62	-292.17	-346.66	-341.78	-292.30
β (u.a)	7400.98	4018.61	2836.54	711.87	1228.08	538.74	4037.64	1421.07	538.74	427.58	2353.64	399.87
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	63.94	34.72	24.51	6.15	10.61	4.65	34.88	12.27	4.65	3.69	20.33	3.45
HOMO	-0.30038	-0.31183	-0.30989	-0.32081	-0.31682	-0.31173	-0.33665	-0.33262	-0.33272	-0.31813	-0.32846	-0.32772
LUMO	-0.04374	-0.05161	-0.04506	-0.05020	-0.04748	-0.04898	-0.07163	-0.06295	-0.06250	-0.05782	-0.05642	-0.05499
Gap (a.u)	0.25664	0.26022	0.26483	0.27061	0.26934	0.26275	0.26502	0.26967	0.27022	0.26031	0.27204	0.27273
Gap (eV)	6.98	7.08	7.20	7.36	7.33	7.15	7.21	7.33	7.35	7.08	7.40	7.42

Durant cette partie, nous nous sommes intéressés à une famille de molécules prometteuses pour l'optique non linéaire : les **thiazolidinone** et leurs dérivées (Tab. V.13.). Le but de l'étude sur les dérivées de thiazolidinone est de faire une étude comparative entre les résultats des propriétés linéaires et nonlinéaires trouvés par la méthode semi-empirique et ceux obtenus par d'autres méthodes, comme la méthode de Hartree Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité, et aussi voir l'influence de substituant sur ces propriétés linéaires et nonlinéaires.

V.5. Effet des substituants (donneur DII et accepteur AII) sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires

La géométrie de départ, pour chaque molécule, a été optimisée au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques PM3, et PM6. Les résultats des calculs des propriétés ONL sont donnés dans les tableaux V.14, V.15, V.16 et V17.

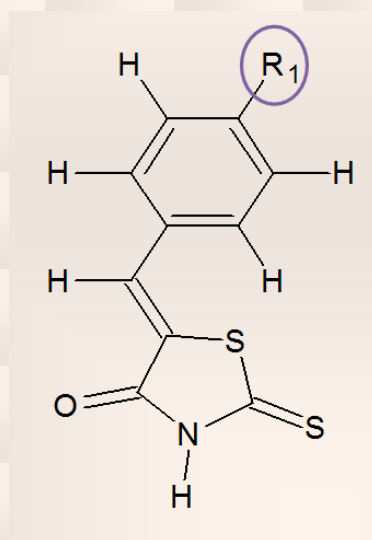
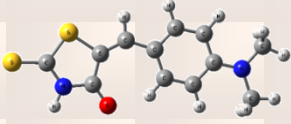
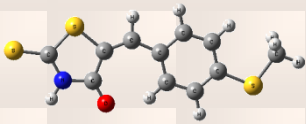
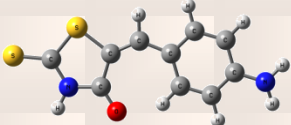
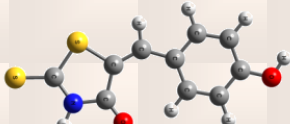
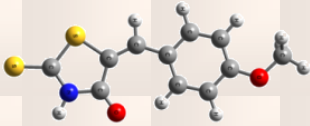
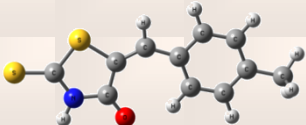
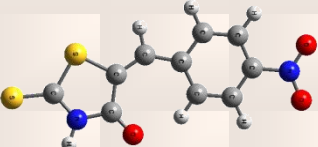
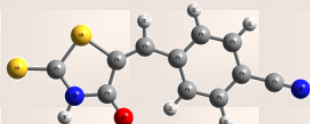
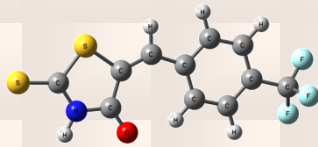
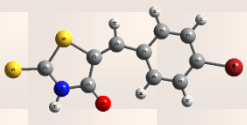
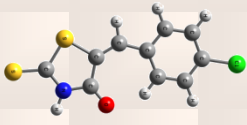
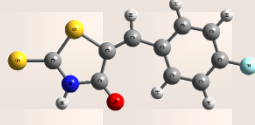


Figure. V.20. Représentation de $R_1 =$ (DII) NMe_2 , SMe , NH_2 , OH , OMe , Me et $R_1 =$ (AII) NO_2 , CN , CF_3 , Br , Cl , F

Tab. V.13. Les formules brutes, structures géométriques et nomenclature des molécules étudiées (DII) et (AII)

$C_{12}H_{12}N_2OS_2$ (DII1)	$C_{11}H_9NOS_3$ (DII2)	$C_{10}H_8N_2OS_2$ (DII3)	$C_{10}H_7NO_2S_2$ (DII4)
			
(5E)-5-[4-(dimethylamino)benzylidene]-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one.	(5E)-5-[4-(methylsulfanyl)benzylidene]-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one.	(5E)-5-(4-aminobenzylidene)-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one	(5E)-5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one [67]
$C_{11}H_9NO_2S_2$ (DII5)	$C_{11}H_9NOS_2$ (DII6)	$C_{10}H_6N_2O_2S_2$ (AII1)	$C_{11}H_6N_2OS_2$ (AII2)
			
(5E)-5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one	(5E)-5-(4-methylbenzylidene)-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one	(5E)-5-(4-nitrobenzylidene)-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one	4-[(E)-(4-oxo-2-thioxo-1,3-thiazolidin-5-ylidene)methyl]benzonitrile
$C_{11}H_6NOS_2F_3$ (AII3)	$C_{10}H_6NOS_2Br$ (AII4)	$C_{10}H_6NOS_2Cl$ (AII5)	$C_{10}H_6NOS_2F$ (AII6)
			
(5E)-2-thioxo-5-[4-(trifluoromethyl)benzylidene]-1,3-thiazolidin-4-one	(5E)-5-(4-bromobenzylidene)-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one	(5E)-5-(4-chlorobenzylidene)-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one	(5E)-5-(4-fluorobenzylidene)-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one

Les valeurs reportées dans les tableaux V14, V15, V16 et V.17 donnent un bon exemple de l'efficacité de groupement donneur d'électron ou accepteur d'électron sur les propriétés optique linéaire et nonlinéaires. La méthode DFT reproduit pour le moment dipolaire, un classement analogue à celui obtenu avec la méthode semi-empirique PM6.

$\mu_{(DII1)} > \mu_{(DII3)} > \mu_{(DII5)} > \mu_{(DII4)} > \mu_{(DII6)} > \mu_{(DI2)}$

$\mu_{(AII1)} > \mu_{(AII6)} > \mu_{(AII5)} > \mu_{(AII4)} > \mu_{(AII2)} > \mu_{(AII3)}$

et la méthode HF reproduire un classement analogue à celui obtenus avec la méthode semi-empirique PM3.

$\mu_{(DII1)} > \mu_{(DII3)} > \mu_{(DII4)} > \mu_{(DII5)} > \mu_{(DII6)} > \mu_{(DI2)}$

$\mu_{(AII5)} > \mu_{(AII1)} > \mu_{(AI4)} > \mu_{(AII6)} > \mu_{(AII2)} > \mu_{(AII3)}$

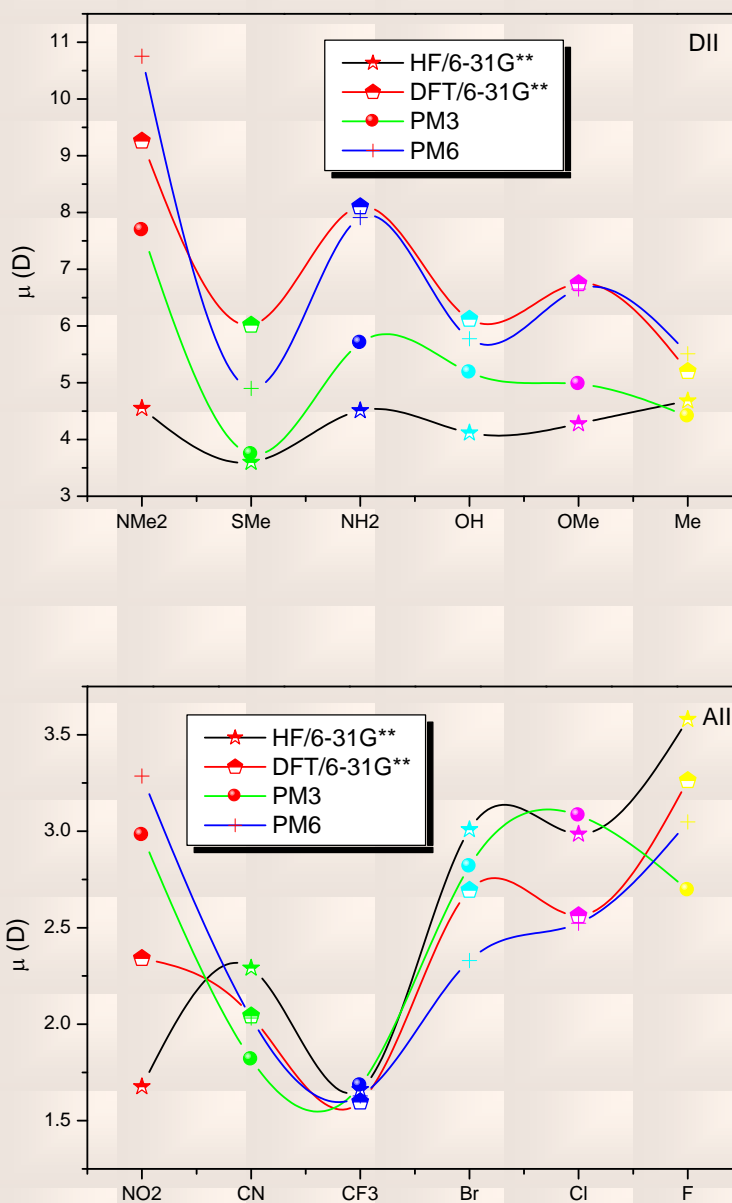


Figure. V.21. Variation de moment dipolaire en fonction de donneur (DII) et Acceptor (AII) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6

L'examen de la **Figure. V.22** montre que La méthode DFT reproduit pour le composantes du tenseur de la polarisabilité, un classement analogue à celui obtenus avec les méthodes

$$d'HF : \alpha_{(DII1)} > \alpha_{(DII2)} > \alpha_{(DII5)} > \mu_{(DII6)} > \alpha_{(DII3)} > \alpha_{(DII4)}$$

$$\alpha_{(AII4)} > \alpha_{(AII1)} > \alpha_{(AII2)} > \mu_{(AII5)} > \alpha_{(AII3)} > \alpha_{(AII6)}$$

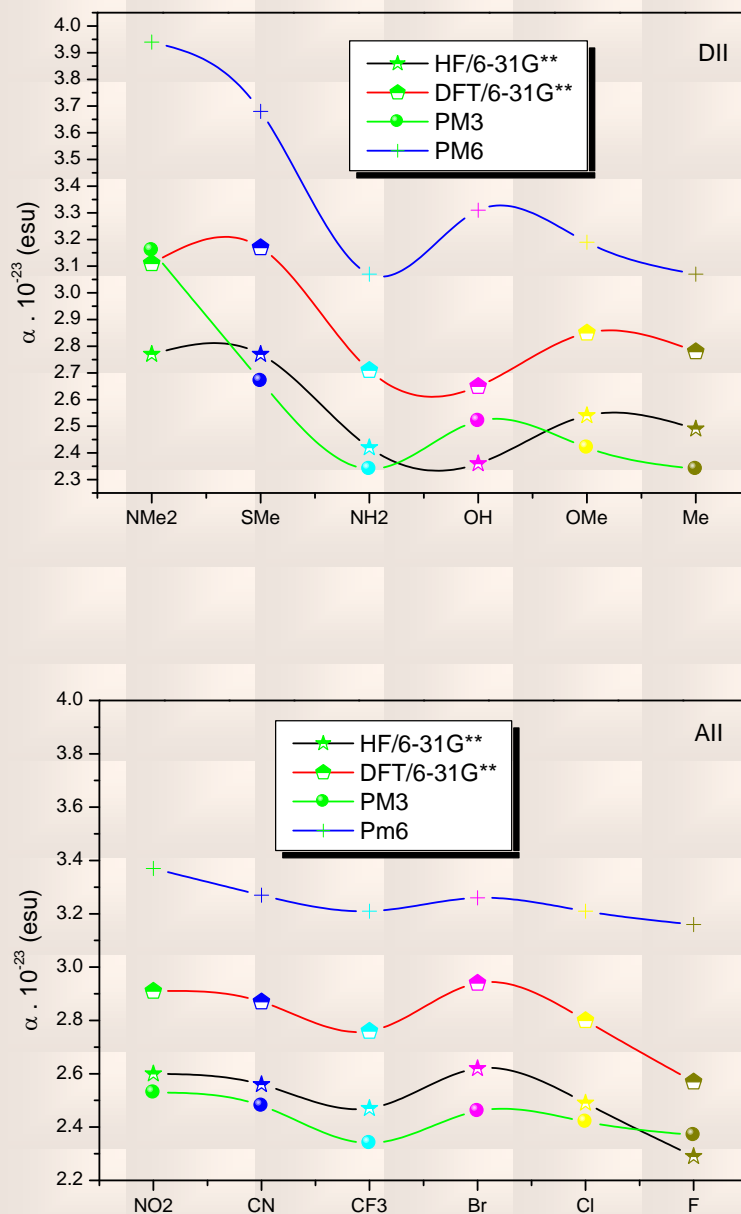


Figure. V.22. Variation de polarisabilité en fonction de donneur (DII) et Acceptor (AII) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6

L'examen de la **Figure. V.23** montre l'influence de la nature des groupements attracteurs d'électrons et donneur d'électrons est remarquable dans cette série, la présence des groupements attracteurs comme NO_2 et CN , et donneur comme NMe_2 et SMe augmente la non linéarité moléculaire. Le classement par ordre décroissance obtenu au niveau la méthode semi-empirique PM6 est le suivant

$$\beta_{(\text{AII1})} > \beta_{(\text{AII2})} > \beta_{(\text{AI3})} > \beta_{(\text{AII4})} > \beta_{(\text{AI5})} > \beta_{(\text{AII6})} \text{ (PM6)}$$

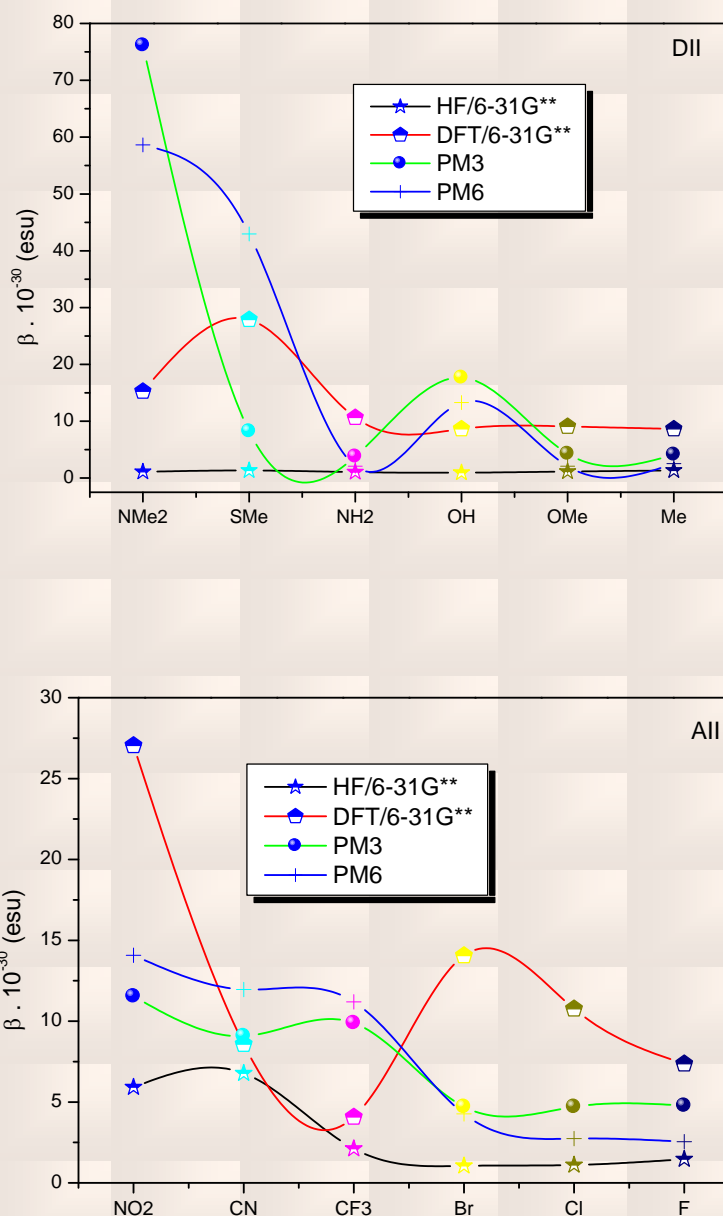


Figure. V.23. Variation de hyperpolarisabilité en fonction de donneur (DII) et Acceptor (AII) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6

Pour les différents substituants. Nos calculs donnent le classement suivant:

$\text{Gap}_{(D16)} > \text{Gap}_{(D15)} > \text{Gap}_{(D14)} > \text{Gap}_{(D13)} > \text{Gap}_{(D12)} > \text{Gap}_{(D11)}$ (PM3 et PM6)

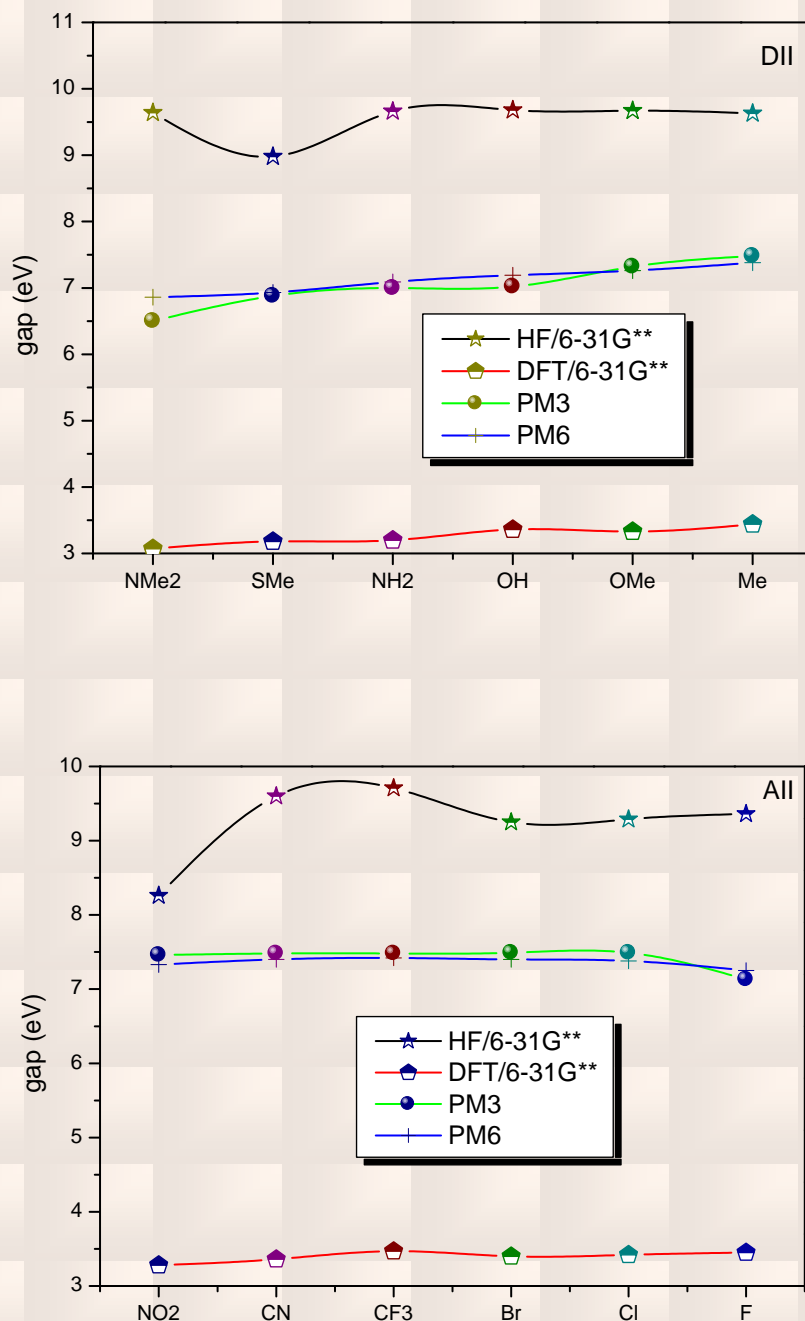


Figure. V.24. Variation du gap en fonction de donneur (DII) et Acceptor (AII) obtenus au niveau d'HF, DFT et les méthodes semi empiriques PM3 et PM6

Tab. V.14. Effet de substitution (DII) et (AII) sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires obtenus au niveau HF-6-31G**.

R1	Donneur (DII)						Accepteur (AII)					
	NMe ₂	SMe	NH ₂	OH	OMe	Me	NO ₂	CN	CF ₃	Br	Cl	F
μ_x	-4.4858	3.1036	4.3689	3.6258	3.8652	4.6564	1.5101	1.4317	1.1584	-2.6626	2.6503	3.3409
μ_y	-0.7229	-1.0035	-1.1097	-1.0471	-0.9524	0.2771	0.3718	1.6531	1.1754	1.4005	-1.3749	-1.2874
μ_z	0.2143	1.5247	0.1593	1.6440	1.5690	0.4014	-0.6263	0.6826	-0.1914	0.0000	0.0000	0.0004
μ (D)	4.5487	3.6006	4.5104	4.1165	4.2789	4.6819	1.6766	2.2910	1.6613	3.0085	2.9857	3.5803
α_{xx}	319.49	329.96	283.77	277.02	298.52	289.85	295.98	311.00	284.58	314.80	299.19	266.66
α_{xy}	7.15	-5.79	-7.47	-7.86	-7.17	-6.12	10.43	-3.49	12.41	-8.08	-5.88	-7.99
α_{yy}	146.72	145.30	132.85	131.31	138.10	138.10	135.82	135.54	138.56	139.27	134.54	129.67
α_{xz}	-0.46	-4.17	-2.61	-1.28	-3.59	-2.81	1.76	2.69	0.16	1.07	2.19	-2.12
α_{yz}	-7.35	6.13	5.98	5.90	6.74	6.14	-2.57	-6.71	6.69	-6.59	-6.73	6.44
α_{zz}	94.10	85.50	73.11	69.27	77.96	75.78	95.03	72.14	76.38	76.20	71.18	67.42
α (u.a)	186.77	186.92	163.24	159.20	171.53	167.91	175.61	172.89	166.51	176.76	168.30	154.58
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	2.77	2.77	2.42	2.36	2.54	2.49	2.60	2.56	2.47	2.62	2.49	2.29
β_{xxx}	-217.09	134.96	246.83	261.57	277.54	241.54	-1010.25	-1030.46	59.47	-289.28	-308.08	327.69
β_{xxy}	78.45	90.25	38.42	27.43	60.86	43.60	117.76	-100.04	-39.72	-6.52	-21.60	34.22
β_{xyy}	210.09	-202.82	-209.68	-204.84	-196.83	-187.85	250.29	238.86	-237.15	225.44	222.05	-197.33
B_{yyy}	49.02	67.51	72.94	75.56	55.75	78.80	95.38	-82.17	-102.80	-102.24	-86.57	77.63
B_{xxz}	-3.45	14.59	-8.16	0.85	-7.02	-13.05	-1.63	-9.40	-4.55	8.21	-0.13	-17.99
B_{xyz}	63.88	61.69	80.62	86.55	81.48	86.79	90.06	68.00	70.16	75.98	82.27	92.83
β_{yyz}	34.34	-25.23	-25.27	-26.95	-23.55	-23.36	35.38	-29.89	36.68	-37.06	-32.30	-28.83
β_{xzz}	-19.74	18.16	16.99	1.02	7.18	11.56	113.65	26.83	-26.06	8.19	12.40	-3.32
β_{yzz}	-7.11	-12.33	-10.08	-8.71	-16.42	10.73	12.13	6.76	7.89	3.29	5.15	-4.87
β_{zzz}	-4.56	36.98	-4.08	11.73	36.88	-6.59	-57.81	8.66	-9.31	6.76	7.56	8.14
β (u.a)	126.07	155.93	120.81	111.49	133.43	154.37	684.87	785.23	245.27	121.28	129.05	170.53
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	1.09	1.35	1.04	0.96	1.15	1.33	5.92	6.78	2.12	1.05	1.11	1.47
Energie	-1440.104	-1743.337	-1362.054	-1381.881	-1420.903	-1346.066	-1510.354	-1398.754	-1642.641	-3876.417	-1766.010	-1405.963
HOMO	-0.30778	-0.29309	-0.30916	-0.31175	-0.31093	-0.30635	-0.33153	-0.32856	-0.32338	-0.31508	-0.31575	-0.31309
LUMO	0.04670	0.03693	0.04613	0.04400	0.04447	0.04780	-0.02797	0.02437	0.03362	0.02513	0.02575	0.03123
Gap (a.u)	0.35448	0.33002	0.35529	0.35575	0.3554	0.35415	0.30356	0.35293	0.3570	0.34021	0.34150	0.34432
Gap (eV)	9.64	8.98	9.66	9.68	9.67	9.63	8.26	9.60	9.71	9.25	9.29	9.36

Tab. V.15. Effet de substitution (DII) et (AII) sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires obtenus au niveau de la DFT-6-31G**.

R1	Donneur (DII)						Accepteur (AII)					
	NMe ₂	SMe	NH ₂	OH	OMe	Me	NO ₂	CN	CF ₃	Br	Cl	F
μ_x	9.2500	5.6645	8.0553	-5.7815	6.5239	-5.1642	-1.7394	1.2668	-0.9881	2.4442	-2.3022	-3.1015
μ_y	-0.4703	-2.0333	-0.3851	-2.0120	-1.7302	-0.6229	-1.5676	-1.6038	-1.2500	1.1354	-1.1264	-1.0151
μ_z	0.0001	0.0003	0.8098	-0.0027	0.0010	0.0453	0.0007	0.0010	-0.1099	0.0001	0.0003	-0.0004
μ (D)	9.2619	6.0183	8.1050	6.1215	6.7494	5.2018	2.3416	2.0438	1.5972	2.6950	2.5630	3.2634
α_{xx}	376.53	401.14	333.36	325.52	351.05	338.71	357.02	365.13	333.10	371.13	352.47	313.48
α_{xy}	7.75	-5.77	-7.77	-8.32	-7.72	-6.46	8.78	-3.38	13.92	-9.39	-6.33	-8.38
α_{yy}	155.81	154.21	141.31	139.73	146.58	146.43	143.08	143.70	147.43	147.70	142.89	138.06
α_{xz}	0.43	-3.97	-2.19	-0.77	-3.22	-2.44	1.56	2.32	-0.45	0.37	1.70	-1.67
α_{yz}	-6.54	4.58	5.00	4.87	5.73	5.12	-3.87	-5.61	5.56	-5.58	-5.68	5.45
α_{zz}	96.59	87.27	74.37	70.46	79.45	76.87	88.91	73.16	78.13	77.28	72.27	68.51
α (u.a)	209.64	214.21	183.01	178.57	192.36	187.34	196.34	194.00	186.22	198.70	189.21	173.35
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	3.11	3.17	2.71	2.65	2.85	2.78	2.91	2.87	2.76	2.94	2.80	2.57
β_{xxx}	1535.86	-3049.42	-986.22	-732.38	-806.77	-730.43	-3316.92	-1147.71	534.58	1329.38	944.30	-567.44
β_{xxy}	264.83	271.70	193.09	207.82	252.08	247.38	500.03	-313.59	-237.35	-190.05	-187.08	214.68
β_{xyy}	219.57	-200.06	-218.56	-207.89	-198.18	-190.92	224.44	241.67	-253.43	247.03	236.33	-197.00
B_{yyy}	103.38	119.90	127.86	134.41	116.17	136.95	151.49	-140.46	-161.18	-162.46	-146.08	137.90
B_{xxz}	37.43	4.83	-60.79	-43.50	-39.68	-61.94	7.11	-64.50	40.01	-43.62	-49.39	-71.55
B_{xyz}	70.56	67.88	90.42	97.91	85.23	96.93	78.18	81.90	86.22	92.33	97.12	105.41
β_{yyz}	44.70	-41.53	-41.65	-44.46	-40.68	-41.38	38.66	-47.38	55.22	-53.86	-49.17	-44.22
β_{xzz}	-27.99	43.46	16.61	-0.98	13.56	8.23	29.10	27.04	-33.23	9.80	17.29	-6.69
β_{yzz}	-8.79	-12.36	-8.27	-6.31	-15.64	14.26	-4.51	4.55	6.96	0.01	3.63	-3.78
β_{zzz}	3.36	47.54	-5.20	10.56	42.23	-7.01	-9.20	8.40	-12.77	8.41	6.66	8.93
β (u.a)	1766.50	3228.39	1233.33	1002.39	1052.92	1002.41	3131.17	992.67	470.73	1627.34	1245.81	853.06
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	15.26	27.89	10.65	8.66	9.10	8.66	27.05	8.58	4.07	14.06	10.76	7.37
Energie	-1445.633	-1749.158	-1367.017	-1386.876	-1426.181	-1350.975	-1516.150	-1403.892	-1648.687	-3882.756	-1771.247	-1410.885
HOMO	-0.19624	-0.21385	-0.20426	-0.21752	-0.21516	-0.22360	-0.24692	-0.24266	-0.23897	-0.23109	-0.23190	-0.22892
LUMO	-0.08335	-0.09698	-0.08661	-0.09403	-0.09255	-0.09716	-0.12615	-0.11918	-0.11149	-0.10617	-0.10618	-0.10190
Gap (a.u)	0.11289	0.11687	0.11765	0.12349	0.12261	0.12644	0.12077	0.12348	0.12748	0.12492	0.12572	0.12702
Gap (eV)	3.07	3.18	3.20	3.36	3.33	3.44	3.28	3.36	3.47	3.40	3.42	3.45

Tab. V.16. Effet de substitution (DII) et (AII) sur les propriétés optique linéaire et non linéaire obtenus au niveau de la méthode semi-empirique PM3

R1	Donneur (DI)						Accepteur (AI)					
	NMe ₂	SMe	NH ₂	OH	OMe	Me	NO ₂	CN	CF ₃	Br	Cl	F
μ_x	7.6885	3.5059	-5.5149	4.9673	-4.7753	4.3815	-1.9334	0.0590	0.3477	2.5792	2.9169	2.5942
μ_y	-0.1362	-0.3317	0.9688	-1.4755	1.3748	-0.4531	-2.2677	-1.8166	-1.6408	1.1373	-0.9901	-0.7312
μ_z	0.0003	1.2610	1.0692	0.0011	-0.2817	0.1650	-0.0004	0.0011	0.1349	0.0002	0.1006	-0.0003
μ (D)	7.6897	3.7405	5.7005	5.1818	4.9772	4.4080	2.9800	1.8175	1.6826	2.8188	3.0820	2.6953
α_{xx}	455.89	356.64	302.86	357.55	314.01	300.64	310.35	332.49	297.55	333.82	325.28	330.78
α_{xy}	-2.54	-1.90	-2.29	-3.54	-1.78	-2.27	8.67	1.99	9.11	-2.14	0.78	2.19
α_{yy}	145.59	132.52	125.10	128.87	129.29	128.71	130.30	127.53	129.96	125.27	124.92	126.66
α_{xz}	-0.002	-5.00	-3.94	0.01	-6.88	-4.28	0.83	4.49	1.55	3.07	4.30	0.001
α_{yz}	-0.0003	4.70	3.71	-0.02	4.34	4.21	-1.05	-4.94	5.30	-5.68	-5.05	-0.007
α_{zz}	38.80	51.87	44.98	23.36	47.30	45.12	70.86	42.36	46.56	39.28	39.29	23.14
α (u.a)	213.43	180.34	157.65	169.93	163.53	158.16	170.50	167.46	158.02	166.12	163.16	160.19
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	3.16	2.67	2.34	2.52	2.42	2.34	2.53	2.48	2.34	2.46	2.42	2.37
β_{xxx}	-8599.61	-420.23	364.16	-1662.96	499.06	329.40	-1726.46	-1343.70	1460.77	-701.72	-13.99	-129.99
β_{xyy}	152.73	160.19	200.14	385.44	269.34	205.78	314.19	-255.90	-183.26	-150.28	-99.38	430.26
β_{yyy}	-320.48	-465.22	-439.22	-406.32	-409.04	-418.16	465.18	444.41	-451.13	446.69	451.96	453.86
B_{yyy}	114.53	153.24	189.60	38.51	175.28	211.32	237.72	-219.34	-264.47	-263.06	-228.10	49.33
B_{xxz}	-0.33	169.26	-37.47	-0.83	-82.55	-47.97	33.53	-54.53	30.73	-30.68	25.80	0.28
B_{xyz}	-0.04	132.81	15.594	-0.58	151.32	161.70	157.28	146.11	127.60	144.89	158.20	0.30
β_{yyz}	-0.08	-6.82	-40.84	-0.19	-28.33	-39.87	83.99	-43.18	53.25	-55.88	-47.28	0.04
β_{xzz}	108.06	9.95	51.83	69.06	37.96	37.40	89.80	-12.66	24.62	-36.47	-32.16	-80.41
β_{yzz}	15.92	2.81	35.79	13.77	23.59	44.06	89.87	-29.72	-32.08	-35.97	-35.21	17.62
β_{zzz}	-0.01	49.08	-24.65	-0.06	4.06	-25.13	-83.47	-12.64	13.71	-15.24	-15.92	-0.04
β (u.a)	8816.58	954.59	438.42	2047.55	497.00	477.56	1336.19	1050.85	1144.31	545.17	545.55	553.62
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	76.17	8.25	3.79	17.69	4.29	4.13	11.54	9.08	9.89	4.71	4.71	4.78
HOMO	-0.30328	-0.32296	-0.32342	-0.32926	-0.33653	-0.34256	-0.35441	-0.35032	-0.35072	-0.34684	-0.34595	-0.33930
LUMO	-0.06442	-0.06994	-0.06604	-0.07123	-0.06741	-0.06760	-0.08020	-0.07535	-0.07589	-0.07137	-0.07047	-0.07725
Gap (a.u)	0.23886	0.25302	0.25738	0.25803	0.26912	0.27496	0.27421	0.27494	0.27483	0.27547	0.27548	0.26205
Gap (eV)	6.50	6.88	7.00	7.02	7.32	7.48	7.46	7.48	7.48	7.49	7.49	7.13

Tab. V.17. Effet de substitution (DII) et (AII) sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires obtenues au niveau de la méthode semi-empirique PM6

R1	Donneur (DI)						Accepteur (AI)					
	NMe ₂	SMe	NH ₂	OH	OMe	Me	NO ₂	CN	CF ₃	Br	Cl	F
μ_x	10.7462	4.4604	7.8300	-5.3695	-6.3421	-5.4694	2.3778	0.5399	-0.1066	-1.9395	-2.1522	2.8264
μ_y	-0.3841	2.0304	-0.6173	-2.1309	-1.9932	-0.6176	2.0474	1.8309	1.4878	1.1933	1.2171	-1.1421
μ_z	0.0000	0.0779	0.9506	0.0001	0.2094	-0.2670	0.9768	0.6975	-0.6519	0.4938	0.5041	0.0038
μ (D)	10.7530	4.9014	7.9116	5.7769	6.6513	5.5106	3.2863	2.0323	1.6279	2.3302	2.5234	3.0484
α_{xx}	531.44	457.41	368.58	433.38	385.04	367.43	393.95	408.86	377.07	404.59	395.85	405.51
α_{xy}	-5.62	0.72	-4.61	-4.58	-3.52	-4.55	10.62	0.83	11.20	-6.05	-2.42	4.53
α_{yy}	202.79	204.74	183.72	187.69	188.18	187.05	187.88	186.62	194.68	189.16	187.35	185.79
α_{xz}	-0.001	-10.50	-3.57	0.01	-6.90	-3.66	1.35	4.12	1.00	2.03	3.51	-0.0005
α_{yz}	-0.00031	7.51	4.31	-0.01	4.14	4.62	0.74	-5.36	5.01	-5.98	-5.44	-0.01
α_{zz}	62.90	82.07	68.68	49.36	71.93	69.18	100.29	67.00	77.86	66.53	65.92	49.09
α (u.a)	265.71	248.07	206.99	223.48	215.05	207.89	227.37	220.83	216.55	220.09	216.37	213.46
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	3.94	3.68	3.07	3.31	3.19	3.07	3.37	3.27	3.21	3.26	3.21	3.16
β_{xxx}	-6269.79	-3782.72	739.63	-822.11	806.52	635.16	-2527.22	-2205.89	2143.58	-1184.30	-646.03	-994.54
β_{xyy}	-372.67	-47.16	89.46	73.44	131.23	73.14	335.55	-222.54	-126.97	-41.41	-15.50	287.20
β_{yyy}	-500.90	-906.06	-739.31	-650.71	-711.21	-715.10	816.64	787.69	-815.56	772.53	766.37	743.07
B_{yyy}	32.08	213.38	89.29	109.70	63.37	128.14	138.39	-165.64	-251.70	-257.57	-173.46	-99.40
B_{xxz}	-1.44	571.01	38.25	-1.42	-27.75	15.38	-48.75	10.02	-31.19	41.26	39.11	0.10
B_{xyz}	-0.69	164.60	145.52	-0.90	147.20	154.35	104.63	106.61	82.60	112.28	133.34	0.21
β_{yyz}	0.70	28.11	9.44	0.16	33.33	5.30	24.37	9.12	0.79	-4.70	3.29	0.012
β_{xzz}	-8.89	-233.55	-49.93	-51.82	-52.54	-59.99	179.16	104.24	-106.08	72.56	72.83	48.25
β_{yzz}	27.91	50.00	44.88	22.55	31.83	52.18	71.69	-44.33	-46.32	-53.61	-50.04	25.57
β_{zzz}	0.24	73.51	28.63	0.30	67.54	34.72	-73.16	36.00	-34.06	30.27	34.58	0.11
β (u.a)	6786.79	4972.78	241.45	1538.45	241.76	294.77	1628.64	1384.41	1295.34	493.81	316.80	294.66
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	58.63	42.96	2.09	13.29	2.09	2.55	14.07	11.96	11.19	4.27	2.74	2.55
HOMO	-0.30065	-0.31706	-0.31514	-0.32765	-0.32488	-0.33009	-0.35063	-0.34545	-0.34629	-0.34003	-0.33868	-0.33620
LUMO	-0.04852	-0.06214	-0.05432	-0.06315	-0.05794	-0.05889	-0.08113	-0.07348	-0.07325	-0.06799	-0.06725	-0.06944
Gap (a.u)	0.25213	0.25492	0.26082	0.26450	0.26694	0.27120	0.26950	0.27197	0.27304	0.27204	0.27143	0.26676
Gap (eV)	6.86	6.93	7.09	7.19	7.26	7.38	7.33	7.40	7.42	7.40	7.38	7.25

V.6. Conclusion

D'après les résultats obtenus, nous avons conclu que :

- ❖ La valeur de β est très sensible à toute variation de la géométrie moléculaire. Elle dépend de la nature du groupement donneur et accepteur
- ❖ La valeur maximale de l'hyperpolarisabilité est obtenue pour les conformations les plus stables.
- ❖ La présence de la liaison triple $C\equiv N$ sur l'extrémité de la molécule n'influe pas sur les valeurs de β
- ❖ Les valeurs de β augmentent avec l'augmentation de la dimension de la molécule (une, deux et trois dimension)
- ❖ Effet des groupements donneurs et attracteurs d'électron est plus important sur β que sur μ et α
- ❖ Les valeurs de β augmentent avec la diminution des valeurs du gap énergétique.
- ❖ une étude de la distribution de la densité électronique à partir des données de diffraction des rayons X du composé ARNO permettra de déterminer les différentes propriétés électrostatiques et de les confirmer aux résultats trouvés par modélisation moléculaire.
- ❖ Ces composés présentent une délocalisation électronique importante. Ils peuvent avoir des applications physiques sur le développement des cellules photovoltaïques sont en cours et les résultats sont prometteurs.

- [1] **Langevin ,P.** J.de physique, 678,1905 : P. Langevin. Annales physique et chimie, 5, 70 (1905)
- [2] **Van Vleck, J. H.**, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford University Press, p28 (1932)
- [3] **Boulanger B.** Zyss J, Chapter 1.7: Nonlinear optical properties, in International table for crystallography (2003)
- [4] **Perez J.P,** Carles R, Fleckinger R, Electromagnétisme. 2ed .1996, Paris Masson, 1996
- [5] **N.Bloembergen,** Prac.IEEE,51,124,1963, "Nonlinear optical" , Benjamin, New York, (1996)
- [6] **Buckingham ,A.D.**J.Chem.Phys,30,1580 (1959)
- [7] **Buckingham ,A.D. et Orr ,B.J.**, Ouant.Rev.21,195 (1967)
- [8] **Feynman ,R.P.**, Phys.Rev,340,1939;R.E.Stanton,J.Chim Phys,1298 (1962)
- [9] **Franken ,P.A.** et Ward ,J.F., Rev.Mod.Phys.23,1963
- [10] **Buckingham, A.D. et Orr ,B.J.**, J.Chem.Scc.Quant.Rev.195 (1967)
- [11] **Levine ,B.F. et Bethea, C.G.**,J.Chem.Phys,2666 (1975)
- [12] **Franken, P.A., Hill,A.E;**Peters,C.W;Weinreich,G.Phys.Rev.Lett,7,118 (1961)
- [13] **Bloembergen, N; Pershan,** P.S.Phys.Rev,128,606-622 (1962)
- [14] **Terhune,** R.W.Maker,P.D.Savage,C.M.Phys.Rev.Lett,8,404-406 (1962)
- [15] **Bloembergen,**N.Chang,R.K.Jha,S.S.Lee,C.H.Phys.Rev,174,813-822 (1968)
- [16] **Boyd W .**Nonlinear Optics, Academic Press (1992)
- [17] **Bloembergen,**N.Appl.Phys,68,289-293(1999)
- [18] **B.E.A.Saleh** et Teich M.C.Fundamentals of photonic, Wiley-Interscience, New York, (1991)
- [19] **Chen C.T.**, Development of new nonlinear optical crystals in the borate series. Laser Science and Technology, 15, 1993.
- [20] **Samyn C.**, Verbiest, T., and Persoons, A.. Second-order nonlinear optical polymers. Macromolecular Rapid Communications, 21:1 – 15 (2000)
- [21] **Ibanez ,A.**, Maximov, S., Guiu ,A., Chaillout ,C., and Baldeck,P. L.. Controlled nano-crystallization of organic molecules in sol-gel glasses. Advanced Materials, 10 :1540 – 1543, (1998)
- [22] **Jiang ,M.** and Fang ,Q.. Organic and semiorganic nonlinear optical materials. AdvancedMaterials, 11(13) :1147 – 1151 (1999)

- [23] **Zaccaro, J.**, Haertwig, J., Baruchel, J., and Ibanez, A.. Rapid growth of hybrid organic-inorganic crystals for nonlinear optics. *Journal of Crystal Growth*, 204 :325 – 332,(1999)
- [24] **Huijts, R. A.**; Hesselhink, G. L. J., *Chem. Phys. Lett.*, 156, 209(1989)
- [25] **Cheng, L. T.**; Tam, W.; Marder, S. R.; Stiegman, A. E.; Rikken, G.; Sprangler, C. W., *J. Phys. Chem.*, 95, 10643 (1991)
- [26] **Cheng, L. T.**; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R., *J. Phys. Chem.*, 95, 10631 (1991)
- [27] **Jen, A. K.**; Rao, V. P.; Wong, K. Y.; Drost, K. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 90. (1993)
- [28] **Marder, S. R.**; Kippelen, B.; Jen, A. K. Y.; Peyghambarian, N., *Science*, 388, 845. (1997)
- [29] **Marder, S. R.**; Cheng, L. T.; Tienman, B. G.; Friedli, A. C.; Blanchard-Desce, M.; Perry, J. W. S., *J. Science*, 263, 511(1994)
- [30] **Marder, S. R.**; Beratan, D. N.; Cheng, L. T., *Science*, 103. (1991)
- [31] **Lepetit, C.**; Lacroix, P. G.; Peyrou, V.; Saccavini, C.; Chauvin, R., *J. Comput. Meth. Sci. Eng.*, 4, 569 (2004)
- [32] **Cohen ,H.D. et Roothaan ,C.C.J.**, *J.Chem.Phys*,4.,843,1965
- [33] **Schweig ,A.**, *Chem.Phys.Lett*,1,163,195 (1967)
- [34] **Meyer, C.H.** et Schweig ,A.,*Theot.Chem.Acta*,29,375 (1973)
- [35] **Pople ,J.A.**, McIver Jr ,J.W., et Ostlind ,N.S., *J.Chem.Phys*,49,2960 (1968)
- [36] **Bishop ,D.M. et Solunac, S.A.**, *Chem.Phys.Lett*, 122, 567 (1985)
- [37] **Mclean, A.D.** et Yoshimine, M., *IBM J.Res.Devlop*, 12,206 (1968)
- [38] **Dewar, M.J.S. et Stewart ,J.J.P.**, *Chem.Phys.Lett*, 111, 416 (1984)
- [39] **Feynman ,R.P.**, *Phys.Rev*, 56, 340 (1993)
- [40] **Stanton ,R.E.**, *J.Chem.Phys*, 36, 1298 (1962)
- [41] **Zyss ,J.**, *J.Chem.Phys*, 70, 3333 (1979)
- [42] **Atkins, P.W.**, "Molecular Ountum mechanics", Oxford University Press, p186, 1983
- [43] **Brellouin ,L.**, *Actualités Sci et Ind*, 71 (1993)
- [44] **Szabo, A. et Ostlund ,N.S.**, "Modern Quntum Chemistry" McMillan, New York, p128 (1982)

- [45] **Butler ,R. et Kerr, E.**, "An Introduction to numerical methods", Pitman and Son Editions, London, p98 (1962)
- [46] **Williams ,G.R.J.**, J.Mol.Struct.(Theochem), 151, 215, 1987; ibid, 153,185,191 (1987)
- [47] **Kurtz ,H.A.**, J.J.P.Stewart et K.M.Dieter, J.Comp.Chem, 11, 82 (1990)
- [48] **Bodart ,V.P.**, Dissertation présente pour l'obtention du grade de docteur en science, Namur, p92 (1987)
- [49] **Stewart ,J.J.P.**, QCPE 455, MOPAC 5.0 (1989)
- [50] **Davydov ,B.L.**, Dekacheva ,L.D., Dunina ,V.V., Zhabotinski ,M.E., Zolin ,V.F., Koreneva, L.G. et Samokhina, M.A.. JETP Lettres, 12, 16 (1970)
- [51] **Johnson B.G.** and Fisch M.J., J.Chem.Phys.100, 7429 (1994)
- [52] **Kanis D.R.**, Mark ,T.J., Ratner, M.A.. Mark, T.J., Chem.Rev.94,195 (1994)
- [53] **Kanis ,D.R.**, Mark, T.J., Ratner, T.J.Mark, M.A., Int.J.Quantum Chem. 43,61 (1992)
- [54] **Kurtz ,H.A.**, Int.J.Quantum Chem. Symp, 24,791 (1990)
- [55] **Dewar, M.J.S.**, Zoebisch, E.G., Healy, E.P. et Stewart ,J.J., J.Am.Chem.Soc,107, 3902 (1985)
- [56] **Stewart ,J.J.P.**, J.Comp.Chem.10, 221, 1989; ibid, 12, 320 (1991)
- [57] **Thierry Duval** , Thèse de doctorat, U.Rennes (2001)
- [58] **Benoit Caillaud** Thèse de doctorat, U.Rennes (2001)
- [59] **Sheng ,Y.**, Jiang ,Y., Wang ,X-C., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 47 (1998)
- [60] **Oudar, J. L.**, J. Chem. Phys. Vol. 67, 446-457 (1977)
- [61] **Zyss, J.**, J. Chem. Phys. 71(2), 909-916 (1979)
- [62] **Duclic, A.**, Flytzanis, C., Tang, C. L., Pépin, D., Fétizon, M.& Hoppilliard Y.J.Chem. Phys. 74(3), 1559-1563 (1981)
- [63]. **Keshari, V.**, Karna, S. P. & Prasad, P. N. J. Phys. Chem. 97, 3525-3529 (1993)
- [64]. **Petro, A. J.** & Smyth, C. P. J. Amer. Chem. Soc. 79, 6142-6147 (1957)
- [65]. **Caminati, W.**, Vogelsanger, B. & Bauder, A. J. Mol. Spectrosc. 128, 384-398 (1988)
- [66]. **Vasileva V.N.**, Perekalin, V.V. & Vasilev, V.G. Akad. Nauk. SSSR. 141, 620-3 (1961)
- [67] **Smokal ,V.**, Derkowska, Czaplicki, Krupka ,B., Kolendo R., O., A., Sahraoui B. Optical Materials 31 554–557(2009)
- [68] **Stiegman ,A. E.**, Miskowski, V. M., Perry ,J. W. and Coulter ,D. R., "A Ceries of Donor- acceptor Molecules of the Form $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}\equiv\text{C})_n(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NO}_2$. Unusual Effects of varying n", J. Am. Chem. Soc., 109, 5884-5886(1987)

- [69] **Stiegman ,A. E.**, Graham , Perry ,E., Khundkar, K. J., L. R., Cheng ,L.-T. and Perry, J. W., "The Electronic Structure and Second-Order Nonlinear Optical Properties of Donor-Acceptor Acetylenes: A Detailed Investigation of Structure-Property Relationships", J. Am. Chem. Soc., 113, 7658 - 7666 (1991)
- [70] **Wolff ,J. J.**, Siegler, F., Matschiner, R. and RWortmann ,R., Angew. Chem. Int. Ed., 39, 1436 – 1439(2000)

CONCLUSION GÉNÉRALE

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

En effet, la résolution structurale à partir des intensités diffractées n'était pas directe et que beaucoup de précautions devaient être prises aussi bien dans le domaine expérimental qu'au niveau de traitement des données brutes.

Ceci exige tout d'abord un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction du matériau étudié, suivi d'un traitement approprié de ces intensités. Nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités en tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures, pour donner finalement les meilleurs facteurs de structure.

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

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

En deuxième point, nous avons calculé théoriquement les propriétés électriques tels que le moment dipolaire, la polarisabilité, et l'hyperpolarisabilité pour ARNO et les dérivés de thiazolidinone.

Nos résultats montrent que parmi les différents substituants étudiés, il existe des molécules de très bon rendement dans le domaine l'optique nonlinéaire. Les résultats obtenus par la méthode semi-empirique PM6 donne des valeurs de moment dipolaire polarisabilité et hyperpolarisabilité proches que celle obtenus par la DFT.

Nous avons montré que, ces simulations numériques permettent néanmoins d'obtenir des informations fiables sur le rôle de la structure géométrique, et de la nature des substituant sur les

CONCLUSION GÉNÉRALE

propriétés ONL. Elles constituent un outil précieux pour prédire l'évolution des caractéristiques moléculaires, et permettent ainsi d'optimiser le choix des molécules, avant de les synthétiser.

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

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

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

Abstract

We report here the crystal structure of (Z)-5-(4-nitro-benzyliden)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO) compound. The crystal structure has been determined by X-ray diffraction. The compound crystallizes in the triclinic system with space group $P\bar{1}$ and cell parameters: $a = 9.1289(19) \text{ \AA}$, $b = 9.3717(7) \text{ \AA}$, $c = 12.136(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.133(11)^\circ$, $\beta = 90.99(2)^\circ$, $\gamma = 117.165(9)^\circ$, $V = 895.4(3) \text{ \AA}^3$ and $Z = 2$. The structure has been refined to a final $R = 0.05$ for 2591 observed reflections. The refined structure was found to be significantly non planar. The molecule exhibits intermolecular bond type C–H...O and C–H...S Dipole moment, polarizability, and first-order hyperpolarizability of ARNO and thiazolidinone derivatives have been investigated using ab initio and density functional theory calculations. In general, the first hyperpolarizability is dependent on the choice of method and basis set. The study reveals that the ARNO and thiazolidinone derivatives have large β values hence in general may have potential applications in the development of non-linear optical materials.

Key Word: X ray diffraction, Quantum Chemistry, DFT, ONL, thiazolidinone.

Résumé

Nous rapportons ici la structure cristalline du composé organique (Z) -5 - (4-nitro-benzylidène)-3-N (2-éthoxyphényl)-2-thioxo-thiazolidine-4-one(ARNO). Cette structure a été déterminée par diffraction des rayons X. Le composé cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ du système triclinique avec $Z = 2$, les *paramètres* de mailles sont : $a = 9,1289(19) \text{ \AA}$, $b = 9,3717(7) \text{ \AA}$, $c = 12,136(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 102,133(11)^\circ$, $\beta = 90.99(2)^\circ$, $\gamma = 117.165(9)^\circ$, $V = 895,4(3) \text{ \AA}^3$. *La structure cristalline a été affinée* jusqu'à un résidu R de 0,05 pour 2591 réflexions observées. Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons de type C-H ... O et C-H ... S. Moment dipolaire, polarisabilité et Hyperpolarisabilité de premier ordre de l'ARNO et les dérivés thiazoliques ont été étudiés en utilisant des calculs ab initio et la théorie de fonctionnelle de densité. En général, l'hyperpolarisabilité du premier ordre dépend du choix de la méthode et de la base de calcul. Cette étude montre que ARNO possède une grande valeur de β . Les composés organiques thiazoliques peuvent avoir des applications potentielles dans le domaine de l'optique non linéaire (ONL).

Mots clés : diffraction des rayons X, mécanique quantique, DFT, ONL.

المخلص

في هذا الملخص نوضح البنية البلورية لمركب عضوي (Z)-5-(4-nitro-benzylidène)-3-N (2-éthoxyphényl)-2-thioxo-thiazolidine-4-one (ARNO). لقد تحصلنا علي هذه البنية عن طريق انعراج الأشعة السينية. مركب ARNO يتبلور في المجموعة الفضائية (الزمرة) $P\bar{1}$ ثلاثية الميل و عدد الجزيئات هو $Z = 2$ 'أبعاد هذه الأخيرة هي $a = 9,1289 (19) \text{ \AA}$, $b = 9,3717 (7) \text{ \AA}$, $c = 12,136 (3) \text{ \AA}$, $\alpha = 102,133 (11)^\circ$, $\beta = 90.99 (2)^\circ$, $\gamma = 117.165 (9)^\circ$, $V = 895,4 (3) \text{ \AA}^3$

لقد تمت تسوية البنية البلورية إلي غاية المعامل 0.05 من اجل 2591 انعكاس. الروابط المتحصل عليها هي C-H ... O et C-H ... S.

لقد قمنا بدراسة العزم القطبي و الخواص الضوئية الخطية و الغير خطية ONL لمركب ARNO و مشتقات thiazolidinone باستعمال نظرية ab initio و نظرية تابع دالة الكثافة DFT. علي العموم الخواص الضوئية الخطية و الغير خطية مرتبطة بعدة عوامل من بينها طريقة الحساب و القاعدة المستعملة. و كنتيجة لهذه الدراسة يمكننا ترشيح مركب ARNO وبعض مشتقات thiazolidinone كمواد عضوية جديدة و فعالة في مجال الضوئي الغير خطي.

الكلمات الافتتاحية

الخواص الضوئية الغير خطية, انعراج الأشعة السينية, الميكانيك الكوانتي, نظرية تابع دالة الكثافة.

