



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : D...../2014

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

En Cristallographie

Par

M^{me} BOUBEGRA Naima

Etude de la distribution de charge dans un composé organique à propriétés optiques non linéaires le Di-Methyl Amino Cyano Biphenyl (DMACB)

Soutenue le **29 / 05 / 2014** devant le jury composé de :

Président :	Benaouda BESTANI	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs :	Abdelouahab ZANOUN	Professeur	ENP – Oran
	Réda MAROUF	Maître de Conférences A	Université de Mascara
Rapporteur :	Abdelkader CHOUAIIH	Professeur	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	Mokhtaria DRISSI	Maître de Conf. B	Université de Tiaret

A mon mari
A mon fils

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Technologie et Propriétés du solide (LTPS) à l'université de Mostaganem dirigé par Professeur F. HAMZAOUI, que je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour ses conseils et ses critiques qui m'ont été d'une valeur inestimable. Je le remercie sincèrement de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ces compétences dans le domaine de cristallographie.

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements de reconnaissance au professeur A. CHOVAIH pour son encadrement exceptionnel et son soutien en mobilisant tous les moyens possibles pour la réalisation de ce travail.

Je voudrais remercier spécialement Dr. M. DRISSI pour avoir Co-encadré et assuré de manière agréable le suivi quotidien de mon travail et pour m'avoir fait profiter de son expérience, sa disponibilité ainsi que ses conseils ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent à Monsieur B. BESTANI, Professeur à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Je suis très reconnaissante au professeur A. ZANOUN de l'école nationale polytechnique d'Oran et à Monsieur R. MAROUF Maître de conférences A à l'Université de Mascara, qui nous ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi aux Dr. N. BENHALIMA et Dr. C. TABTI pour leurs aides et leurs conseils enrichissants.

Je tiens à remercier tous le corps professoral et le personnel du département de génie des procédés.

Enfin, je remercie mes parents pour leur encouragement durant toutes ces longues années d'études, à mes frères et sœurs, à ma belle famille, à mes amies et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail, vous trouvez ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : THEORIE DE DETERMINATION DES STRUCTURES	
I .1 Modélisation moléculaire	5
I .1.1 Equation de Schrödinger	5
I .1.2 Méthode H	10
I .1.3 Méthode DFT	12
I .2 Diffraction des rayons X	20
I .2.1 Interaction des rayons X avec la matière	20
I .2.2 Résolution de la structure	22
I .2.3 Affinement de la structure	34
CHAPITRE II : ENREGISTREMENT ET TRAITEMENT DES DONNEES	
II. 1 Description de l'appareillage utilisé	36
II.1.1 Système diffractométrique	36
II.1.2 Système de refroidissement	39
II.2 Traitement des données	39
II.2.1 Enregistrement des données	40
II.2.2 Correction Apportée aux Intensités Mesurées	43
II.2.3 Données cristallographiques	47
CHAPITRE III : ANALYSE STRUCTURALE ET THERMIQUE	
III.1 Résolution structurale de la molécule DMACB	49
III.2 Analyse structurale	58
III .2.1 Longueurs des liaisons	58
III .2.2 Angles de valence	59
III .2.3 Angles de torsion	59
III .2.4 Liaisons hydrogène	63
III .2.5 Empilement moléculaire	64
III.3 Analyse thermique	65
III.3.1 Description des paramètres d'agitation thermique dans une molécule rigide	65
III.3.2 Modèle des segments rigides	65
CHAPITRE IV : ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE	
IV.1 Accès à la densité électronique, à partir des expériences de diffraction X	73
IV.2 Approximation des pseudo-atomes rigides et facteur de température	76
IV.3 Modèle de molécules rigides	77
IV.4 Modèles de pseudo atomes rigides	79
IV.4.1 Modèle des atomes sphériques	79
IV.4.2 Méthode de la série différence de fourrier	80
IV.4.3 Modèle de déformation (Hansen et Coppens)	81
IV.5 Détermination de la densité électronique	83
IV.5.1 Formalisme Kappa	83
IV.5.2 Modèle multipolaire	84
IV.5.3 Réduction des populations	84
IV.6 Affinement kappa et multipolaire	87
IV.6.1 Affinement de Kappa	87
IV.6.2 Affinement multipolaire	89
IV.7 Cartes de densité de déformation électronique	92
IV.7.1 Cartes de densité de déformation expérimentale	92
IV.7.2 Cartes de densité de déformation dynamique	93
IV.7.3 Cartes de densité de déformation dans le plan de la liaison hydrogène	97
IV.7.4 Cartes de densité de déformation résiduelle	98
CHAPITRE V : PROPRIETES ELECTROSTATIQUES	
V.1 Calcul des charges atomiques	99
V.2 Moment dipolaire moléculaire	101
V.2.1 Moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires	102
V.2.2 Orientation du moment dipolaire	103
V.3 Potentiel électrostatique	105
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE	
	108
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
	111
ANNEXES	
	118
Annexe I : Publication des résultats du DMACB	
Annexe II : Fichier CIF (Validation de la structure)	

Introduction générale

Les recherches portées sur des matériaux organiques ont connu un développement spectaculaire. Parmi ces matériaux, les composés organiques conjugués, dont les molécules présentent une suite de liaisons alternativement simples et multiples. De tels composés se caractérisent par une grande flexibilité et peuvent par ailleurs donner lieu à des réponses extrêmement rapides (inférieures à la picoseconde) ainsi qu'à des non linéarités en optique beaucoup plus grandes que celles des cristaux inorganiques [1-15]. En effet, les électrons sont, dans ces molécules, particulièrement mobiles et le nuage électronique est très sensible à l'influence d'un champ électrique extérieur.

En général, ces molécule présentent des hyperpolarisabilités du second ordre qui peuvent être évaluées expérimentalement par la méthode « **EFISHG** » (**Electric-Field-Induces Second Harmonic Generation**) [16] et ont la structure générale représentée sur la figure 1 :

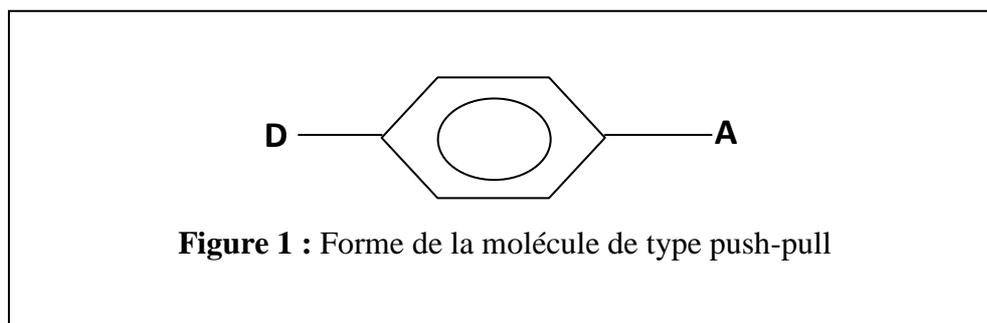


Figure 1 : Forme de la molécule de type push-pull

Où (D) est un groupement électro-donneur et (A) est un groupement électro-accepteur placés en position conjuguée, ce qui favorise une interaction de résonance avec un transfert de charge important à travers le cycle aromatique.

Rappelons que l'hyperpolarisabilité β déterminée expérimentalement par la méthode de génération des seconds harmoniques sous champ électrique [17], est le tout premier critère pour s'assurer de l'efficacité optique non linéaire d'un matériau. En fait, cette technique permet de mesurer la composante vectorielle du tenseur β sur le moment dipolaire. On comprend ainsi l'importance de la détermination précise du moment dipolaire de la molécule dans son état fondamental.

Des travaux récents ont été effectués sur les composés organiques à propriétés optiques non linéaires (ONL) dans notre laboratoire [18-26].

Nous nous sommes intéressés à la détermination de la structure du composé organique *4, 4 Dimethyl Amino Cyano Biphenyl* connu sous l'acronyme DMACB (Figure 2) pour ses remarquables propriétés en O.N.L, de formule brute $C_{15}H_{14}N_2$, de masse moléculaire $M = 222$ g/mol. Il cristallise dans le groupe d'espace Cc du système cristallin monoclinique avec les paramètres de maille : $a = 9.503(2)$ Å, $b = 16.429(6)$ Å, $c = 8.954(4)$ Å et $\beta = 122.04(3)^\circ$.

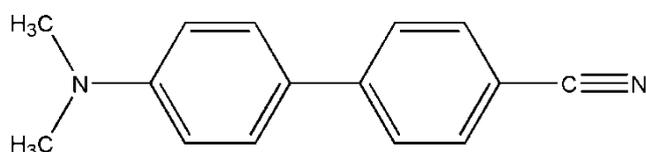


Figure 2 : Structure de la molécule du DMACB

Deux méthodes seront utilisées pour la détermination structurale de la molécule de DMACB, les calculs théoriques avec l'approximation d'Hartree - Fock et la densité de la fonctionnelle de la théorie et la diffraction des rayons X. Nous avons réalisé une expérience de diffraction des rayons X haute résolution à une température voisine à 123K.

Nous étudierons de façon détaillée la densité électronique de ce composé en utilisant les données de la diffraction des rayons X. L'étude de la densité électronique permettra par la suite d'accéder aux propriétés électrostatiques de la molécule engagée dans le cristal.

Le document présenté ici se compose de cinq chapitres qui s'attachent à considérer au point précis de l'étude globale.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une présentation générale de la cristallographie des rayons X et des théories de détermination des structures ; des méthodologies, et outils employés pour permettre la résolution et l'affinement structural, nous rappelons aussi le formalisme mathématique appliqué à cette étude. Le deuxième chapitre est plus spécifique aux dispositifs expérimentaux utilisés dans la récolte des

données obtenues à très haute résolution par diffraction des rayons X sur monocristal. Celles-ci sont obtenues à l'état brut et doivent être corrigées des erreurs systématiques. A cet effet nous avons employé la procédure de R. H. Blessing [27] pour le traitement des intensités mesurées par diffraction des rayons X

La figure de diffraction obtenue est constituée de milliers de taches régulièrement espacées et parfaitement définies. Chaque tache de diffraction observée se caractérise par son intensité. Les intensités recueillies ne caractérisent que les modules des facteurs de structure. Pour étudier la densité électronique, il est nécessaire de connaître non seulement les modules de ces facteurs de structure mais aussi leurs phases.

Dans le cas d'une structure cristalline centrosymétrique, les phases des facteurs de structure sont supposées égales aux phases calculées à partir de la superposition d'atomes sphériques. Par contre, dans le cas d'une structure non centrosymétrique, la phase peut prendre une valeur comprise entre 0 et 2π et son estimation reste approximative [28]. Pour établir la distribution de la charge électronique à partir des facteurs de structures, nous allons utiliser des modèles mathématiques, qui sont développés en détail dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre expose l'analyse structurale et thermique de la molécule. Pour ce type d'étude, les affinements par la méthode des moindres carrés sont effectués avec des facteurs de structures correspondant à des angles de Bragg. Pour améliorer les paramètres positionnels et déterminer les paramètres de vibration thermique des atomes

En réponse à cette avancée technique, des modèles de distribution de charges permettant de prendre en compte la déformation du nuage électronique ont été proposés, parmi ces derniers, le modèle atomique Hansen & Coppens [29] qui donne une représentation analytique en termes de multipôles de la densité de charges expérimentale. Disposé d'un tel modèle permet non seulement d'étudier la structure atomique du composé comme cela est le cas usuellement, mais aussi d'analyser la distribution de charges du composé et d'estimer ses propriétés dérivées : transfert de charges, potentiel et énergie d'interaction électrostatique qui sera détaillée dans le quatrième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons ainsi les cartes de densité électronique pour illustrer la répartition des charges électroniques sur les atomes et le long des différentes liaisons de la molécule. On verra que l'obtention de ces cartes est soumise à la connaissance avec la plus grande précision possible des paramètres structuraux

(paramètres de position et d'agitation thermique) des atomes constituant la molécule, ce chapitre expose aussi l'affinement kappa et multipolaire.

Le dernier chapitre est consacré au calcul des grandeurs électrostatiques de la molécule telles que les charges nettes atomiques et le moment dipolaire de la molécule; Et sur ce principe, nous allons utilisés les calculs théoriques pour faire une étude comparative avec l'analyse expérimentales sur notre molécule, et aussi la représentation du potentiel électrostatiques ; car essentielles à ce travail, sont à cette occasion exposées.

Nous verrons à la fin de ce mémoire que la confrontation de résultats obtenus par l'expérience des rayons X et ceux obtenus par les calculs théoriques, peut conduire à des conclusions intéressantes concernant le module du moment dipolaire.

CHAPITRE- I : Théorie de détermination des structures

I.1 Modélisation moléculaire

La science des matériaux rencontre, avec l'introduction des modélisations moléculaires, une nouvelle évolution depuis le début des années 1980. Ces modélisations ne remplacent pas les méthodes expérimentales ou théoriques, précédemment développées, mais donnent un outil supplémentaire pour comprendre le comportement des matériaux. Elles se situent à la jonction entre la mécanique quantique et la mécanique des milieux continus. Les modélisations moléculaires décrivent les matériaux à l'échelle atomique en appliquant les équations de la mécanique newtonienne pour prédire le comportement macroscopique des matériaux à partir des interactions interatomiques. Selon leur degré de raffinement, ces modèles prédisent, entre autres, les phases cristallines, leur stabilité thermique et leur enthalpie de changement de phase ainsi que leur rhéologie (élasticité, déformation plastique) ou des mécanismes d'endommagement et de rupture ou des phénomènes de diffusion. Cette diversité d'informations, couplée à une visualisation en trois dimensions, permet de mieux comprendre des phénomènes qui ne sont pas directement observables expérimentalement.

• Définition de la Modélisation Moléculaire

MODELE: Représentation physique « modèle » simplifiée des interactions

MOLECULE: Ensemble d'atomes interagissant par des liaisons covalentes ou non.

Les méthodes de chimie quantique utilisé dans se travail Sant les méthodes *ab initio*

I.1.1 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système physique dans le temps. Cette équation porte le nom de son père, Erwin Schrödinger, qui l'a découverte en 1926.

Obtenir des prédictions pour des observables à partir de calculs *ab initio* passe par la détermination de la fonction d'onde du système étudié. Les concepts de la chimie quantique sont issus de la physique quantique appliquée aux systèmes moléculaires[30].

Le but est de décrire un système composé de M noyaux et N électrons par une fonction de leurs coordonnées : la fonction d'onde.

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (\text{I-1})$$

Chaque coordonnée nucléaire R_A ou électronique x_i est, pour chaque particule, l'ensemble de ses coordonnées de position dans l'espace R^3 aux quelles on ajoute une coordonnée dite de spin σ , pour décrire entièrement chaque particule. A l'échelle

moléculaire, la physique ne répond plus aux lois de la mécanique newtonienne, et on doit utiliser les règles de la physique quantique.

Les grandeurs physiques observables sont obtenues à l'aide d'opérateurs que l'on applique à la fonction d'onde. Cette dernière, par définition, décrit entièrement un système de particules dans un état donné. Elle est solution de l'équation de Schrödinger pour ce système :

$$H \psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = E \psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (\text{I-2})$$

La fonction d'onde en elle-même n'a pas de signification physique, mais elle entièrement le système dans un état donné. On peut en déduire toutes les grandeurs intrinsèques du système étudié. L'équation de Schrödinger est une équation aux valeurs propres de l'opérateur hamiltonien \hat{H} . Pour un système moléculaire à M noyaux et N électrons il s'écrit :

$$H = -\sum_{A=1}^M \frac{\Delta_A}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta}{2} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I-3})$$

Z_p et M_p sont respectivement la charge nucléaire et la masse du noyau p, r_{pq} la distance entre les particules p et q. C'est une écriture plus compacte de $|r_p - r_q|$. Enfin, Δ_p^2 correspond à l'opérateur laplacien associé à la particule p défini en coordonnées cartésiennes comme :

$$\nabla_p^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_p^2} \quad (\text{I-4})$$

Les deux premiers termes de l'équation (I-3) correspondent respectivement à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les trois derniers sont l'ensemble des interactions coulombiennes pour chaque couple de particules : électron-noyau, électron-électron, noyau-noyau. L'hamiltonien est donc une somme d'opérateurs de différents types. Dans les termes coulombiens, on reconnaît l'expression classique en fonction des charges et de l'inverse de leur distance. Par contre, les opérateurs d'énergie cinétique ne ressemblent pas à leur équivalent classique. Ils viennent en fait de l'expression de l'impulsion d'une particule en physique quantique ($p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r}$). L'absence de constante fondamentale de la physique ou de grandeurs comme la masse des électrons dans cette expression est due à l'utilisation d'unités atomiques. Elles ont été choisies pour que la majorité des grandeurs soient égales à 1.

• **L'approximation de Born-Oppenheimer:**

L'opérateur hamiltonien tel qu'il est donné par l'expression (I-3) est la forme stationnaire, non relativiste, de l'opérateur d'énergie exacte d'un système moléculaire. On ne peut résoudre l'équation de Schrödinger avec un hamiltonien exact, sauf dans le cas des atomes hydrogénoïdes.

Cette difficulté est due aux termes croisés dans les doubles sommes. On se contente donc d'approcher le mieux que l'on peut la solution exacte. L'équation de Schrödinger peut être simplifiée, par le biais de certaines approximations. La première, et la plus célèbre, est l'approximation de Born-Oppenheimer. On considère que la masse des noyaux est très grande par rapport à celle des électrons. Le plus léger des noyaux, celui d'hydrogène a une masse approximativement 1800 fois plus grande que celle d'un électron. On peut alors considérer que les électrons dans la molécule évoluent dans le champ de noyaux fixes. Le terme d'énergie cinétique nucléaire peut alors être négligé, et le terme d'interaction coulombienne entre noyaux considéré comme constant. L'opérateur hamiltonien se sépare ainsi en une partie électronique et une constante qui correspond directement à l'énergie des noyaux.

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_{nuc} \quad (I-5)$$

avec

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (I-6)$$

L'énergie totale est la somme

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}$$

avec E_{elec} l'énergie électronique valeur propre de l'hamiltonien électronique \hat{H}_{elec} . Ψ_{elec} est la fonction d'onde électronique fonction propre de \hat{H}_{elec} . Dans son expression, l'ensemble $\{RA\}$ des coordonnées nucléaires est un jeu de paramètres. On calcule donc une fonction d'onde, et une énergie associée, en fonction de la position des noyaux. La connaissance partielle de $E_{tot}(\{RA\})$, aussi appelée surface d'énergie potentielle, permet d'obtenir un grand nombre d'informations sur la molécule, telles que les structures d'équilibre et les modes et fréquences de vibration.

La résolution de l'équation de Schrödinger peut donc se limiter au problème électronique. Pour simplifier l'écriture on considérera implicitement que les grandeurs sont relatives aux électrons, sauf indication contraire. Pour l'instant, la fonction d'onde d'un

système d'électrons dans un champ de noyaux semble juste utile par la valeur de l'énergie du système qu'elle nous permet de connaître. Elle n'a effectivement aucune signification physique en elle-même, mais son carré est directement lié à la distribution de la densité électronique.

$$|\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (I-7)$$

Ainsi représente la probabilité de trouver simultanément les électrons 1, 2, ..., N dans les éléments de volumes $dx_1 dx_2 \dots dx_N$

Les principes de résolution de l'équation sont plus ou moins les mêmes quel que soit ce qu'on appelle le niveau de calcul. On fait, en général, des approximations qui rendent le calcul faisable, et on utilise certains procédés pour corriger les erreurs dues à ces approximations. Pour résoudre ce genre d'équation, on doit d'abord décider de la forme générale de la fonction d'onde.

A cette étape déjà, on fait des approximations. Nous allons voir maintenant, quelles sont les caractéristiques d'une fonction d'onde polyélectronique.

- **Le déterminant de Slater:**

L'utilisation de l'algèbre linéaire est présente à différents niveaux en physique quantique. Il a déjà été fait mention d'opérateurs, de valeurs et de fonctions propres. On essaiera néanmoins de limiter le plus possible les détails mathématiques. Nous avons vu, qu'il est impossible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour un système à plus d'un électron, et qu'il est nécessaire de faire un certain nombre d'approximations. On fait en général toujours l'approximation orbitalaire.

Son principe est d'écrire la fonction d'onde polyélectronique à l'aide de fonctions d'onde monoélectroniques que l'on appelle orbitales moléculaires.

- **Les orbitales moléculaires**

Elles ont certaines propriétés que l'on va décrire brièvement. Ce sont d'abord des fonctions électroniques d'espace. En d'autres termes, elles ne dépendent que des coordonnées d'espace, le vecteur position r_i . Rappelons que pour un atome i , l'ensemble des coordonnées de x_i est l'union des composantes du vecteur position r_i et de la coordonnée de spin qu'on note souvent σ_i . Comme la fonction d'onde globale, l'orbitale moléculaire $\Psi_i(r)$ n'a pas de signification physique mais $|\Psi_i(r)|^2 dr$ est la probabilité de présence de l'électron dans élément de volume dr centré sur r . Les orbitales moléculaires sont toujours normées de sorte que la probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace soit toujours 1. En

général, pour décrire un système polyélectronique, l'ensemble d'orbitales moléculaires est également orthogonal. On va régulièrement utiliser une terminologie vectorielle sur des fonctions. Au même titre qu'un ensemble de vecteurs $\{v_i\}$ est orthonormé si tous les vecteurs vérifient $v_i \cdot v_j = \delta_{ij}$, on peut définir la même propriété pour un ensemble de fonctions. Le produit scalaire de deux orbitales est défini comme :

$$\int dr \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) \quad (\text{I-8})$$

C'est la forme la plus générale. La forme conjuguée vient du fait qu'a priori la fonction d'onde peut être complexe. Par commodité et aussi pour faciliter toutes les manœuvres algébriques avec des matrices, on utilise les notations de Dirac. Ces notations sont communément appelées bra pour le vecteur $\langle a|$ et ket pour $|b\rangle$. À chaque fonction $a(x)$, est associé un vecteur noté $|a\rangle$. Le vecteur $\langle a|$ correspond à $a^*(x)$. Si on considère $|a\rangle$ comme une matrice colonne $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix}$, en est la matrice adjointe, donc une matrice ligne avec les éléments de matrice conjugués. On a donc :

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_N \end{pmatrix} \equiv \langle a|b\rangle = a \uparrow b = (a_1^* a_2^* \dots a_N^*) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_N \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i \quad (\text{I-9})$$

Le produit scalaire est défini naturellement en passant à la somme continue.

$$\int dx a^*(x) b(x) = \langle a|b\rangle \quad (\text{I-10})$$

Cette façon d'écrire permet aussi d'utiliser des matrices d'opérateurs pour lesquelles on peut transposer les propriétés des structures algébriques telles que l'existence d'un élément neutre, les morphismes et les propriétés de commutativité.

De façon générale, on considère que si l'ensemble des orbitales moléculaires est infini, on peut développer n'importe quelle fonction en combinaison linéaire d'éléments de $\{\Psi_i\}$:

$$\Psi(r) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i(r) \quad (\text{I-11})$$

Pour définir entièrement un électron, on a vu qu'il fallait décrire aussi son état de spin.

Pour un seul électron, l'espace des fonctions de spin, comporte seulement deux éléments, qui correspondent au deux état de spin possibles pour un électron. Ce sont les fonctions $\alpha(\sigma)$ et $\beta(\sigma)$.

Pour chaque orbitale moléculaire on définit deux spin-orbitales $\chi(x)$ qui contiennent toutes les informations pour un seul électron :

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\sigma) \\ ou \\ \psi(r)\beta(\sigma) \end{cases} \quad (I-12)$$

Si l'ensemble des orbitales est orthonormé, les spin-orbitales le sont aussi :

$$\int dr \chi_i^*(x) \chi_j(x) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (I-13)$$

I.1.2 Méthode HF

L'approximation Hartree-Fock (HF) est peut-être grossière mais elle permet d'introduire d'importants concepts de la chimie quantique. De plus, elle constitue un point de départ pour beaucoup de méthodes plus sophistiquées.

- **Principe général**

Si l'on regarde l'opérateur Hamiltonien électronique, on peut le séparer en deux contributions.

L'une ne dépend que de l'énergie cinétique de chaque électron et du potentiel coulombien créé par les noyaux que l'on appelle aussi potentiel externe. Cette contribution est écrite comme une somme sur tous les électrons d'opérateurs mono électroniques $h(x_i)$. L'autre contribution est celle de l'interaction coulombienne électron-électron. C'est cette partie, construite à partir de la somme sur tous les couples d'électron de l'opérateur $1/r_{ij}$ qui constitue la difficulté et le défi de toutes les méthodes de chimie quantique. On ne peut pas calculer exactement le terme biélectronique et toutes les méthodes de chimie quantique diffèrent par leur façon de l'approcher.

On peut donc écrire l'hamiltonien sous cette forme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(x_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (I-14)$$

Avec $h(x_i)$, souvent appelé opérateur de coeur :

$$h(x_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{z_A}{r_{iA}} \quad ou \quad -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}(x_i) \quad (I-15)$$

En prenant une fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater de spin-orbitales χ_i , on démontre facilement que :

$$\langle \psi | \sum_{i=1}^N h(x_i) | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | h(x) | \chi_i \rangle \quad (I-16)$$

L'approximation Hartree-Fock consiste à écrire la contribution bi-électronique comme une

somme d'opérateurs mono-électroniques. Chacun des N opérateurs mono-électroniques représente l'influence moyenne du champ électrostatique des N-1 autres électrons. On définit de la sorte l'opérateur mono électronique de Fock $f(i)$, dont les spin-orbitales sont fonctions propres, et l'hamiltonien de Fock qui en est simplement la somme sur toutes les spin-orbitales occupées :

$$\hat{H}_{HF} = \sum_i f(i) \text{ avec } f(i) = h(i) + \sum_b [J_b(i) - k_b(i)] \quad (\text{I-17})$$

$f(i)$ est en fait $f(\chi_i)$, mais on simplifiera dorénavant l'écriture pour toutes les fonctions des coordonnées de spin et d'espace de l'électron i . On intégrera souvent les fonctions sur tout l'espace des χ_i , elles seront donc souvent inuettées. On considérera au plus des intégrales à deux électrons, donc on les nommera simplement 1 et 2. Le compte des électrons correspondra au nombre de spin-orbitales occupées.

$J_b(1)$ et $K_b(1)$ sont des opérateurs particuliers qui sont définis par leur action sur une spinorbitale $\chi_a(1)$:

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (\text{I-18})$$

C'est l'opérateur coulombien, qui représente l'énergie d'interaction avec l'électron 2 dans la spinorbitale χ_b . La valeur moyenne de cet opérateur appliqué à une spin-orbitale χ_a porte le nom d'intégrale coulombienne, et peut se trouver sous ces formes :

$$J_{ab} = \langle \chi_a(1) | J_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_b^*(2) \chi_b(2) = [aa|bb] \quad (\text{I-19})$$

L'opérateur $K_b(1)$ est la conséquence de la forme antisymétrique du déterminant Slater et fait intervenir dans les spin-orbitales l'échange de deux électrons.

$$k_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (\text{I-20})$$

On qualifie cet opérateur ainsi que sa valeur moyenne sur une spin-orbitale χ_a , respectivement d'opérateur et d'intégrale d'échange

$$K_{ab} = \langle \chi_a(1) | k_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_b^*(2) \chi_a(2) = [ab|ba] \quad (\text{I-21})$$

L'hamiltonien Hartree-Fock est donc une somme d'opérateurs mono-électroniques f et pour les quels chaque spin-orbitale est fonction propre. On démontre facilement que la fonction d'onde déterminant de Slater est également fonction propre de l'hamiltonien HF. On remarque également que les spin-orbitales interviennent dans les opérateurs de Fock,

alors que ce sont elles que l'on cherche à déterminer. La résolution des équations Hartree-Fock se fait de façon itérative en partant d'une fonction d'essai. Les spin-orbitales de cette fonction d'essai sont utilisées dans les opérateurs J_i et K_i . Les opérateurs de Fock ainsi obtenus permettent de trouver un nouvel ensemble de spin-orbitales avec leurs énergies. Ces nouvelles spin-orbitales sont réutilisées dans les opérateurs de Fock. On procède ainsi jusqu'à ce que l'énergie de l'étape N-1 et celle de l'étape N soient sensiblement égales (on fixe un critère de convergence). Cette technique porte le nom de Champ auto-cohérent (mais on trouvera surtout l'appellation anglo-saxonne, Self-Consistent Field ou son sigle SCF). On a donc, un ensemble de spin-orbitales telles que :

$$\forall i, f \left| \chi_i \right\rangle = \varepsilon_i \left| \chi_i \right\rangle \text{ et } \sum_i^N \varepsilon_i = E_{HF} = \left\langle \psi \left| \hat{H}_{HF} \right| \psi \right\rangle \quad (\text{I-22})$$

ε_i est l'énergie HF de la spin-orbitale χ_i . Elle contient l'énergie d'interaction avec le champ effectif créé par les électrons dans les autres spin-orbitales. Koopmans dans son théorème interprète ε_i comme l'opposé de l'énergie d'ionisation d'un électron dans χ_i .

$$\varepsilon_i \approx -EI(i) \quad (\text{I-23})$$

Pour être résolue, l'équation Hartree-Fock est projetée sur la base des fonctions atomiques. Le système d'équation obtenu, est réellement celui qui est résolu par les logiciels de calculs de structures électroniques. Ce sont les équations de Roothan [31].

I.1.3 Méthode DFT

Initiée en 1926 par Thomas et Fermi, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière [32]. C'est une méthode dite de premiers principes. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales : pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recouru à des approximations comme par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer. La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT) constitue une alternative sérieuse aux méthodes post-Hartree-Fock. Depuis les travaux de

Hohenberg, Kohn, Sham, Slater et d'autres dans les années 60, ce domaine de la chimie quantique a connu un essor spectaculaire et continue à se développer. Les articles les plus cités dans les publications parues en 2004 dans le domaine de la chimie, sont sur des fonctionnelles de la densité. Cet engouement vient du fait que la DFT promet des résultats de très bonne qualité pour beaucoup de systèmes, pour un coût de calcul voisin de celui de la méthode Hartree-Fock. C'est une méthode incontournable pour l'étude de système de grande taille.

La grandeur fondamentale de la DFT est la densité électronique. La détermination de l'énergie passe par la résolution d'une équation qui dépend non plus de la fonction d'onde à $3N$ variables d'espace plus N variables de spin, mais de la densité électronique définie dans l'espace euclidien R^3 .

- **Définitions essentielles**

Il est nécessaire à présent de définir quelques notions que l'on va retrouver en DFT.

- **La densité électronique**

La notion qui se rapproche le plus de la densité électronique dans ce qui a été vu est la probabilité de présence des électrons issue du carré de la fonction d'onde. Mais on peut définir à peu près autant de probabilités qu'il y a d'électrons. La probabilité de trouver un électron en un point r_1 n'a de sens que si l'on pose des conditions sur les autres électrons. La densité électronique est définie ainsi :

$$\rho(r) = \rho(r_1) = N \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (\text{I-24})$$

Comme la probabilité de trouver n'importe lequel des N électrons dans l'élément de volume dr , quelque soit son spin, et quelque soit la position et le spin des $N-1$ autres électrons. L'intégrale multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans dr_1 . Mais du fait de l'indiscernabilité des électrons, la densité électronique est N fois cette probabilité. On peut noter deux propriétés importantes de $\rho(r)$ qui découlent de la fonction d'onde qui la définit :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \quad (\text{I-25})$$

$$\text{et } \int \rho(r) dr = N$$

Enfin, selon les variables suivant les quelles on va choisir d'intégrer $|\Psi|^2$ on va pouvoir définir des fonctions à une ou plusieurs variables comme la densité de paires :

$$\rho_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_3 \dots dx_N \quad (\text{I-26})$$

$\rho_2(\chi_1, \chi_2)$, qui représente la probabilité de trouver simultanément un électron dans dr_1 avec un spin σ_1 et un autre électron dans dr_2 avec un spin σ_2 quelque soit la configuration des N-2 autres électrons. Il en va de même pour les densités de spin, les densités de paires parallèles et antiparallèles.

- **Les fonctions de trou**

Pour illustrer l'échange et la corrélation électronique, on définit deux grandeurs qui représentent la diminution de la densité électronique autour d'un point r en fonction du spin. De manière générale le trou d'échange-corrélation permet de donner une relation entre la densité de paires $\rho_2(\chi_1, \chi_2)$, et la densité électronique. Si la probabilité de trouver l'électron 1 à une position d'espace et de spin donnée était indépendante de la position d'espace et de spin de l'électron 2, la densité de paires serait :

$$\rho_2(\chi_1, \chi_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\chi_1) \rho(\chi_2) \quad (\text{I-27})$$

En réalité, on doit introduire $h_{xc}(\chi_1; \chi_2)$, qui représente la baisse de la densité électronique due à la répulsion électronique. On parle de trou parce qu'on imagine une zone de l'espace autour d'un électron dans laquelle la probabilité d'en trouver un autre, quelque soit son spin, est moindre. La densité de paires en fonction de cette grandeur, s'écrit :

$$\rho_2(\chi_1, \chi_2) = \rho(\chi_1) \rho(\chi_2) + \rho(\chi_1) h_{xc}(\chi_1; \chi_2) \quad (\text{I-28})$$

en intégrant suivant les spins :

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho(r_1) \rho(r_2) + \rho(r_1) h_{xc}(r_1; r_2) \quad (\text{I-29})$$

On sépare en général le trou d'échange-corrélation en une composante appelée trou de Coulomb $h_c^{\sigma_1 \sigma_2}(r_1, r_2)$ et une autre appelé trou de Fermi $h_f^{\sigma_1 \sigma_2}$. Le trou de Fermi est la conséquence directe du principe de Pauli. Il représente, au voisinage d'un électron de spin σ , la baisse dans la densité électronique de même spin. Le trou de Coulomb est dû à la répulsion de charge et ne dépend pas du spin des électrons. Par définition, les intégrales sur tout l'espace, des trous de Fermi et de Coulomb sont

$$\int h_f^{\sigma_1 \sigma_2}(r_1, r_2) dr_2 = -1$$

$$\text{et } \int h_c^{\sigma_1 \sigma_2}(r_1, r_2) dr_2 = 0 \quad (\text{I-30})$$

- **La fonctionnelle**

Une autre notion fondamentale est celle de la fonctionnelle. la valeur moyenne d'un opérateur est définie par rapport à une fonction d'onde, cette valeur, qui est un scalaire, correspond à une grandeur observable du système décrit par cette fonction d'onde. L'exemple le plus évident est celui de l'énergie :

$$E = \left\langle \psi \left| \hat{H} \right| \psi \right\rangle + \int \dots \int \psi^* \hat{H} \psi dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (\text{I-31})$$

E dépend donc de la fonction $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ entière, et non pas de sa valeur en un point particulier. Autrement dit, c'est une fonction dont la variable est elle-même une fonction. C'est ce qu'on appelle une fonctionnelle. Pour ne pas confondre les notations, on utilisera des crochets [] pour indiquer la variable d'une fonctionnelle :

$$E = E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (\text{I-32})$$

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, la fonction fondamentale étant $\rho(r)$ on manipulera souvent des $F[\rho]$.

- **Les premiers usages de la fonction ρ**
- **Le modèle de Slater**

La contribution de Slater à la DFT, bien que ce n'était pas son but, vient d'une tentative d'exprimer l'énergie d'échange Hartree-Fock d'une façon plus simple. Son expression en fonction du trou de Fermi est :

$$E_x = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) h_x(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{I-33})$$

Le modèle de Slater consiste en une sphère centrée sur le point r_1 de référence, à l'intérieur de laquelle $h_x = -\rho$. Le rayon r_s est défini de sorte que l'intégrale de h_x soit égale à -1. Il est aussi appelé rayon de *Wigner-Seitz* et correspond à la distance moyenne entre deux électrons dans le système.

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r_1)^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{I-34})$$

Le potentiel électrostatique d'une charge sphérique étant inversement proportionnel à son rayon, on peut écrire, à une constante près, l'énergie d'échange comme une fonctionnelle de la densité.

$$E_x[\rho] \propto \int \rho(r_1)^{\frac{4}{3}} dr_1 \quad (\text{I-35})$$

La méthode X_x (ou Hartree-Fock-Slater) qui a été très populaire auprès des physiciens, utilisait une expression de l'énergie d'échange avec un paramètre semi empirique α ajustable

$$E_{XC}[\rho] = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \alpha \int \rho(r_1)^{\frac{4}{3}} dr_1 \quad (I-36)$$

Si l'on ajoute cette contribution au modèle de *Thomas-Fermi*, on obtient le modèle de *Thomas-Fermi-Dirac*. Malgré son insuccès chez les chimistes, ce fut le premier modèle dans lequel on cherche à tenir compte de phénomènes quantiques comme l'échange dans l'énergie totale d'un système décrite comme une pure fonctionnelle de la densité.

- **Les théorèmes fondateurs de la DFT**

Les modèles de Thomas-Fermi et de Slater n'avaient pas pour but d'établir une méthode quantique entièrement fondée sur la densité, mais ils ont influencé les travaux fondateurs de la DFT.

La théorie de la fonctionnelle de la densité a réellement vu le jour avec les travaux de *Hohenberg* et *Kohn* en 1964 [33].

- **Les grandes familles de fonctionnelles**

Le potentiel $V_S(r)$ est local, dans le sens où il dépend uniquement de la variable d'espace r . Par conséquent, le potentiel $V_{XC}(r)$ est également une fonction locale, par opposition à la contribution d'échange dans la méthode Hartree-Fock. En effet, l'action de l'opérateur $K_b(x_1)$ sur la spin-orbitale $\chi_a(x_1)$ dépend de la valeur de χ_a dans tout l'espace. Cependant, le potentiel de *Kohn-Sham* n'est pas si simple et non local quand il s'agit de l'exprimer comme une fonctionnelle de la densité. La valeur de $V_S(r)$ dépendra de la densité au point r , mais également de la densité en tout point de l'espace. C'est pourtant l'approximation faite dans les premiers modèles de fonctionnelle d'échange-corrélation.

- **L'approximation locale**

L'approximation locale (ou LDA pour *local density approximation*) consiste à utiliser des expressions de l'énergie d'échange-corrélation qui ont été démontrées exactes dans l'hypothèse fictive du gaz homogène d'électrons. C'est le cas du modèle de *Thomas-Fermi-Dirac* par exemple. L'approximation locale nous autorise à écrire la fonctionnelle E_{XC} sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (I-37)$$

$\epsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule pour un gaz uniforme d'électron de densité $\rho(r)$. On peut séparer cette quantité en une partie d'échange et une partie de corrélation.

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (\text{I-38})$$

La part d'échange ϵ_x possède à une constante près la même forme qu'avant été utilisée par Slater dans son approximation de l'énergie d'échange.

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-39})$$

On retrouve la dépendance en $\rho^{4/3}$ pour ϵ_x^{LDA} comme pour l'énergie d'échange de Slater. Ce genre de fonctionnelle locale d'échange est couramment appelé *l'échange de Slater*.

Pour la corrélation, il n'existe pas d'expression analytique, même dans l'approximation du gaz homogène. Il a fallu attendre les années 80 pour en obtenir une évaluation. On doit ces résultats à des simulations de type Monte-Carlo quantique sur le modèle du gaz homogène d'électrons effectués par Ceperly et Alder [34]. Une expression analytique en a été déduite par interpolation par Vosko, Wilk et Nusair [35]. C'était la fonctionnelle locale la plus utilisée pour la corrélation jusqu'en 1992 avec l'apparition de la fonctionnelle de Perdew et Wang [36]. Dans un système moléculaire, l'approximation locale peut sembler inadaptée, étant donné que la densité électronique est loin d'être constante et homogène. Pourtant, des calculs obtenus avec des fonctionnelles LDA ont montré une efficacité comparable à HF et même parfois meilleure. Les performances sont particulièrement bonnes pour le calcul de propriétés moléculaires comme la structure d'équilibre, les fréquences harmoniques ou les moments multipolaires. Par contre, les données énergétiques comme les énergies de liaisons, ou d'ionisation sont assez mal reproduites. D'une manière générale, les phénomènes qui nécessitent de bien décrire les régions où ρ varie beaucoup, comme le voisinage des noyaux, ne peuvent être reproduits par des calculs LDA.

Pour aller vers une amélioration de ce modèle, la première idée a été d'ajouter une contribution non-locale sous la forme d'une correction dépendant du gradient de ρ

- **Les fonctionnels hybrides**

La contribution de l'échange est nettement plus grande que celle de la corrélation. Il est donc important d'avoir une expression des plus précises pour l'échange. Par ailleurs, le problème de la méthode Hartree-Fock réside juste dans la description de la corrélation

électronique. L'énergie d'échange d'un déterminant de *Slater* peut être calculée de façon exacte. On peut donc se demander pourquoi utiliser des fonctionnelles approchées pour cette contribution alors que l'on peut utiliser l'expression exacte de l'échange Hartree-Fock. On écrirait ainsi l'énergie E_{XC} :

$$E_{XC} = E_X^{HF} + E_C^{KS}$$

L'expression de E_X^{KS}

S'obtient simplement en remplaçant les spin-orbitales $\{\chi_i\}$ par les orbitales de *Kohn-Sham* $\{\varphi_i\}$. Malheureusement, cette approche ne donne pas les résultats escomptés. La dégradation, par rapport aux calculs effectués avec des fonctionnelles d'échanges GGA, est même spectaculaire.

Cet échec d'un échange totalement Hartree-Fock est notamment dû à la différence entre les définitions de l'énergie d'échange-corrélation en HF et dans le formalisme de *Kohn-Sham*.

$E_{XC}[\rho]$ contient $TC[\rho]$, la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif sans interactions, et pas uniquement E_{ncl} . On contourne ce problème en incluant partiellement l'échange Hartree-Fock.

Par analogie avec la thermodynamique et les processus adiabatiques, on peut passer de l'énergie du système fictif à l'énergie du système réel de façon continue à l'aide d'un paramètre λ qui varie de 0 à 1. La densité est considérée invariante par rapport à λ . Ce principe porte le nom de *connexion adiabatique*. On peut alors écrire :

$$E_{XC} = \frac{1}{2} \int_0^1 E_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (I-41)$$

Quand $\lambda = 1$, on est dans le cas du système réel et l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} peut être approchée à l'aide d'une fonctionnelle LDA ou GGA. Quand $\lambda = 0$, on est dans le système fictif sans interactions, et l'expression de $E_{ncl}^{\lambda=0}$ se limite à l'échange exact HF. On doit faire une approximation pour aller plus loin. En admettant que E_{ncl}^λ varie linéairement avec λ , l'intégrale (1.40) mène à :

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (I-42)$$

En utilisant dans cette relation une fonctionnelle d'échange-corrélation LDA pour $E_{XC}^{\lambda=1}$ et l'échange Hartree-Fock pour $E_{XC}^{\lambda=0}$, Becke a établi l'approche connue sous le nom de "*Half-and- Half*" [37]. Puis, l'étape suivante a été l'intervention de paramètres semi empiriques pour trouver la meilleure proportion d'échange HF.

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{xc}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91} \quad (I-43)$$

Les paramètres optimisés pour cette fonctionnelle sont $a = 0,20$; $b = 0,72$; $c = 0,81$. La fonctionnelle qui a le plus de succès, B3LYP [38], consiste simplement à remplacer la fonctionnelle de corrélation PW91 par la fonctionnelle LYP. Des variantes de ces fonctionnelles ont été développées, avec des contributions de l'échange HF plus ou moins grandes, en fonction des propriétés que l'on cherche à calculer.

- **La DFT et les états excités**

La DFT, à ses premières heures, était considérée comme une théorie de l'état fondamental.

Le principe de *Hohenberg-Kohn* a bien été défini pour la densité de ce dernier, à condition qu'il soit non dégénéré. L'une des conséquences de la méthode de *Kohn-Sham* était d'étendre le principe de *Hohenberg-Kohn* aux états dégénérés [39]. De la même façon, on peut étendre sa validité aux états excités de basse énergie. Cette extension de son domaine d'application a été évoquée par *Gunnarsson* [40], considérant que la DFT est applicable au plus bas état de chaque symétrie d'espace et de spin. Ainsi, on peut calculer par exemple la différence d'énergie entre les deux états électroniques 3B_1 et 1A_1 de NiO_2 en admettant qu'ils constituent deux «états fondamentaux», chacun dans une symétrie particulière. On prend pour cela des déterminants de *Kohn-Sham* correspondant aux symétries que l'on veut considérer (on parle en général de méthode SCF).

Cette technique est couramment utilisée et, même si elle n'a pas de justification formelle, est applicable même aux états excités de basse énergie d'une même représentation, pourvu qu'ils soient descriptibles avec un seul déterminant.

Si l'efficacité de la méthode Δ SCF est établie de façon empirique, la TDDFT (time-dependent DFT) a des fondements théoriques rationnels [41], puisqu'elle est issue de la mécanique quantique non stationnaire. L'avantage de la TDDFT est également qu'elle est implémentée dans de plus en plus de logiciels de calcul de structure électronique, et notamment dans Gaussian.

Les bases théoriques de la TDDFT sont relativement compliquées et nous n'entrerons pas dans les détails. On s'intéresse en fait à la forme de la réponse d'un système à une perturbation dépendante du temps. On utilise le fait que la fonction de réponse linéaire dépendant de la fréquence d'un système finie, en fonction d'une perturbation dépendante du temps possède des asymptotes verticales exactement aux énergies d'excitations du système non perturbé. Dans un système décrit par sa densité électronique,

la polarisabilité moyenne en fonction de la fréquence de la perturbation $\alpha(\omega)$ est reliée aux excitations électroniques par :

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (\text{I-44})$$

Où ω_I est l'énergie d'excitation pour une transition de l'état Ψ_0 à Ψ_I et la somme se fait sur tous les états excités. f_I représente la force d'oscillateur. Ainsi connaître la polarisabilité en fonction du temps de notre système dans l'état fondamental permet de connaître les énergies d'excitations.

I.2 Diffraction des rayons X

I.2.1 Interaction des rayons X avec la matière

- **Intensité diffractée**

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

Soient \vec{k} et \vec{k}_0 les vecteurs unitaires portés respectivement par les directions des faisceaux diffusé et incident (**figure I-3**), $\vec{H} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda}$ est le vecteur de diffusion, dont

le module est $|\vec{H}| = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda}$.

L'intensité diffractée par un cristal de petite dimension de telle sorte que la relation de Bragg soit vérifiée est exprimée par la formule suivante [42].

$$I(\vec{H}) = E \cdot \omega = I_0 \cdot a_e^2 LP \cdot |F(\vec{H})|^2 \cdot |G(\vec{H})|^2 \quad (\text{I-49})$$

E : l'énergie reçue par le détecteur,

ω : vitesse de rotation du cristal;

I_0 : intensité de l'onde incidente,

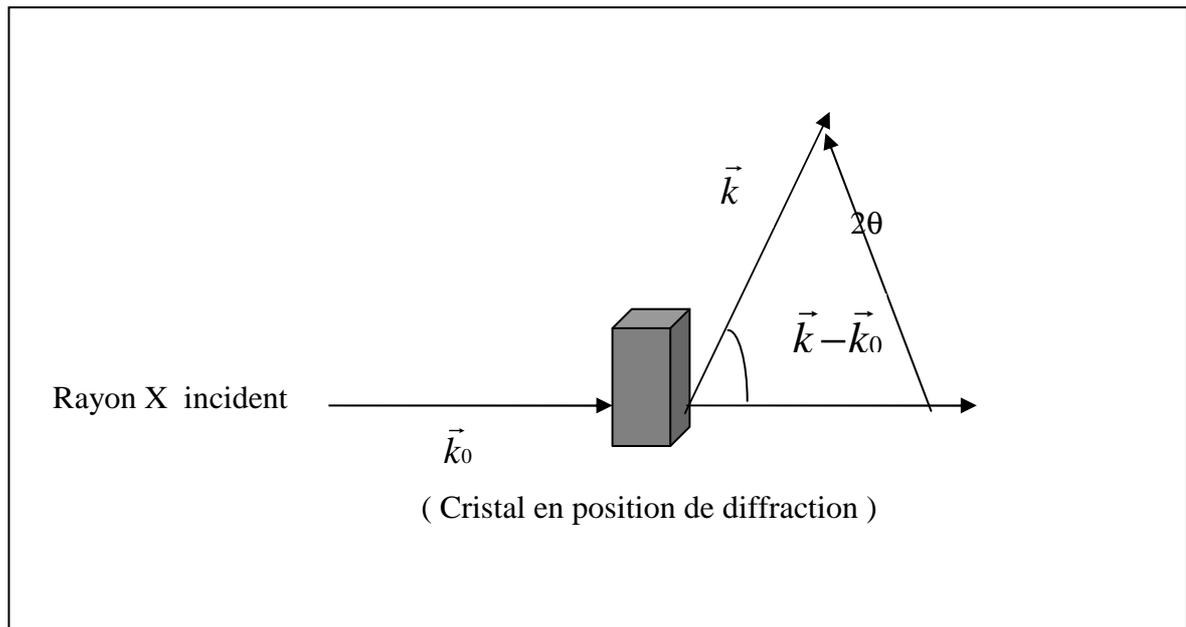
a_e : longueur de diffusion de l'électron, avec $a_e = \frac{e^2}{mc^2}$ où m est la masse de l'électron

et c la vitesse de la lumière;

LP : facteur de Lorentz-polarisation.

\vec{H} : vecteur du réseau réciproque, où $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, (h, k, l sont les indices de **Miller** du plan réticulaire).

Les quantités $F(\vec{H})$ et $G(\vec{H})$ représentent respectivement le facteur de structure et la fonction d'interférence. Cette dernière prend une valeur non nulle à l'intérieur d'un domaine centré sur un nœud du réseau réciproque. Alors, $G(\vec{H})$ prend sa valeur maximale N (N étant le nombre total de mailles dans le cristal).



L'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I_{Bragg} = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 \cdot |F(\vec{H})|^2 \quad (I-50)$$

La nature du motif influence uniquement sur l'intensité diffractée et pas sur les directions de diffraction. La mesure des angles de diffractions des rayons X par un cristal donne seulement des informations sur le réseau translatore du cristal. Donc, pour obtenir la position des atomes dans la maille, il faut utiliser les intensités des figures de diffraction.

Comme, on peut écrire l'intensité diffractée par le cristal sous la forme:

$$I_{hkl} = C \cdot m \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot A \cdot \frac{\Omega}{V^2} \|F_{hkl}\|^2 \quad (I-51)$$

C est la fonction de l'intensité du rayonnement primaire.

m est la multiplicité de la raie.

A est le coefficient d'absorption par l'échantillon.

Ω est le volume de l'échantillon et V est le volume de la maille.

$L(\theta)$ est le facteur de Lorentz et $P(\theta)$ est le facteur de polarisation.

F_{hkl} est le facteur de structure.

I.2.2 Résolution de la structure

- **Principe**

Avec un monocristal il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions hkl , et à partir de ces données on peut déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal mais aussi les positions atomiques. Celle peut être faite avec rapidité et précision et la diffraction des rayons X s'avère la technique de la détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste.

L'expérience de diffraction des rayons X nous donne des réflexions dont l'amplitude ($I = F^2$ l'intensité I est proportionnelle au carré de F) est en relation avec la fonction densité électronique par l'expression :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \exp[-i2\pi(h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z)] \quad (\text{I-52})$$

Où V est le volume de la maille élémentaire.

Le facteur de structure F_{hkl} est une grandeur complexe si on désigne par Φ_{hkl} la phase du facteur de structure, la densité électronique s'écrira :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \exp[\Phi_{hkl} - i2\pi(h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z)] \quad (\text{I-53})$$

Donc la connaissance du facteur de structure F en module et en phase est condition indispensable à la connaissance de $\rho(x, y, z)$ pour tout (x, y, z) de la maille. Les méthodes de résolution de la structure ont pour but la détermination des phases puis la construction de la distribution électronique $\rho(x, y, z)$. Les maxima de cette distribution correspondent bien évidemment aux positions de différents atomes dans la maille [43]. Les méthodes de résolution reposent sur une propriété remarquable de la série de Fourier : sa convergence.

Elles consistent à établir un modèle approximatif de la structure par repérage des atomes lourds.

À partir de cette hypothèse avec les données éventuellement disponibles : symétrie de groupe spatial, propriétés physico-chimiques des atomes et molécules de cristal ; on calcule les facteurs de structure et on déduit leurs phases. On attribue ces phases aux facteurs de structure observés et on effectue les synthèses de Fourier successives. Si le

model de départ et correct ,il y a convergence et les coordonnées des atomes repérés sont affinées .le mécanisme de la résolution d'une structure ,pour tester la possibilité de l'hypothèse de départ ,vérifier s'il y a convergence et déterminer la limite de celle-ci ,on utilise un coefficient qui mesure l'erreur relative moyenne sur l'ensemble des facteurs de structure défini comme étant le facteur de réliabilité formule par l'expression :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \left[\left| F_{obs}(\vec{H}) \right|_i - k \left| F_{cal}(\vec{H}) \right|_i \right]}{\sum_{i=1}^N \omega_i \left| F_{obs}(\vec{H}) \right|_i} \quad (I-54)$$

1. Ou ω_i est la pondération affectée a la réflexion i. en général cette pondération est inversement proportionnelle a l'erreur commise sur l'estimation de l'intensité de la réflexion ($\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$) [44],ce facteur exprime l'écart entre les facteurs de structure observés et ceux calculés a partir des paramètres affinés .

Calcul des phases des facteurs de structure

Ces méthodes de calcul tentent d'apporter une valeur grossière de la phase pour chaque facteur de structure.

Le modèle approximatif ainsi obtenu sera ensuite affiné par la méthode de moindres carrés. On suppose que la formule chimique est connue, et que la maille élémentaire ainsi que le groupe d'espace ont été déterminés.

Chaque fois que l'on affecte des phases a des facteurs de structure on construit une distribution électronique, qui peut être complètement erronée .deux critères généraux permettent d'affirmer si cette distribution est raisonnable ou non:

1. La densité électronique est partout négative.
2. La densité électronique consiste à des pics discrets approximativement sphériques.

Si les amplitudes des facteurs de structure sont connues, ces critères sont suffisants pour déterminer les phases des facteurs de structure les plus importants.

On montre que la connaissance d'un ensemble des phases initiales pour un petit nombre de réflexion et par des équations itératives et adéquates, on arrive d'une part, a améliorer ces phases initiales et d'autre part, a déterminer des nouvelles phases.

Quand un nombre important de phases a été déterminé, on calcul la densité électronique dans la quelle on tente de déceler un arrangement qui représente soit la molécule, soit un fragment de la molécule.

- **Généralités sur la résolution structurale**

La détermination de la structure d'un cristal est la recherche de la densité électronique en tout point de la maille. Or la densité électronique en tout point de coordonnées (x, y, z) peut se calculer à partir de synthèses de Fourier. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier et les coefficients du développement sont les facteurs de structure [45]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Or la connaissance des phases est indispensable au calcul des synthèses de Fourier. Cette connaissance des phases est le problème crucial de la détermination des structures

crystallines. Les méthodes de résolution des structures sont donc des méthodes de contournement du problème, qui ont pour but la détermination des phases puis la construction de la distribution électronique $\rho(x, y, z)$, les maxima de cette distribution correspondent bien évidemment aux positions des différents atomes dans la maille.

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

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

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \left| |F_0|_i - k|F_0|_i \right|}{\sum_{i=1}^N \omega_i |F_0|_i}$$

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

• Calcul des phases par les méthodes directes

La résolution du problème de phase par les méthodes directes est une importante technique, plus particulièrement par leur capacité de donner de bonnes informations des phases pour les structures qui ne contiennent pas des atomes lourds. Ce nom général donné aux méthodes directes qui cherchent à obtenir les phases approximatives des réflexions à partir des intensités mesurées ou l'amplitude du facteur de structure sans aucune autre information disponible. On imagine que les phases sont codées dans ces quantités, même bien que leurs valeurs actuellement ne sont enregistrés expérimentalement. Cette philosophie conduit à une recherche des méthodes analytiques

pour la détermination des phases, qui sont indépendantes des propositions structurales et a initié le développement de probabilité de phase [46-47].

- **Facteur de structure normalisé**

La connaissance du facteur de structure normalisé $|E_{hkl}|$ permet de résoudre le problème de la phase. En outre, l'étude de la distribution des $|E_{hkl}|$ permet d'apporter des précisions sur l'existence éventuelle d'un centre de symétrie dans le cristal et par conséquent de lever l'indétermination entre les structures centrées et non centrées. Le rôle important joué par les valeurs de $|E_{hkl}|$ fait qu'il est primordial de calculer leurs valeurs avec la plus grande précision. Trois méthodes sont connues et couramment employées.

- *Méthode de la courbe K*

Le module du facteur de structure normalisé est défini par le rapport :

$$|E_{\bar{H}}|^2 = \frac{I_{\bar{H}}}{\langle I \rangle}$$

$$K(s) = \varepsilon \frac{I_{\bar{H}}}{\langle I \rangle} \quad \text{où } s = \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

ε est un paramètre dépendant du groupe d'espace.

Il est aisé de tracer le graphe de cette fonction, d'où :

$$|E_{\bar{H}}|^2 = \frac{|F_{\bar{H}}|^2 k(s)}{\varepsilon \sum_j f_j^2}$$

Où la valeur de $k(s)$ se lit sur la courbe.

- *Méthode de Wilson*

Un inconvénient majeur de la méthode précédente est l'exploitation de la courbe pour les valeurs importantes de $\sin \theta$, ceci peut être évité en cherchant la valeur de

$$\frac{\log \langle I \rangle}{\varepsilon \sum_j f_j^2} \text{ en fonction de } \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$$

Les différents points obtenus sont approximativement sur une droite, donc facile à exploiter, on a :

$$\langle I \rangle = A \sum_j f_j^2 \exp \left(-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right)$$

B est le facteur de température et A le facteur d'échelle ajustant $\langle I \rangle$ aux intensités expérimentales. La valeur de A est l'ordonnée à l'origine et -2B est la pente de la droite.

- *Méthode de Debye*

Un désavantage de la courbe de Wilson est que la droite des moindres carrés n'atteint pas les bosses que l'on observe dans les variations de la moyenne $\langle I \rangle$ en fonction de $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$. Ces bosses sont dus à la structure moléculaire du composé étudié. Ceci peut être corrigé en remplaçant $\sum_j f_j^2$ par $\sum_n g_n^2$ où g est le facteur de diffusion calculé à partir de la formule de Debye :

$$g = \sum_i^m \sum_j^m f_i f_j \frac{\sin kr_{ij}}{kr_{ij}}$$

Où $k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$; r_{ij} la distance entre les atomes i et j ; m étant le nombre d'atomes dans la molécule.

- **Détermination du signe -structure centrosymétrique-**

Considérant une structure centrosymétrique avec N atomes par maille élémentaire, l'origine des coordonnées est au centre de symétrie de la maille. Il y aura N/2 atomes dans la maille avec des positions indépendantes du centre de symétrie, et les composantes réelle et imaginaire du facteur de structure seront :

$$A(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} g_j \left[\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + \cos 2\pi(-hx_j - ky_j - lz_j) \right]$$

Et

$$B(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} g_j \left[\sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + \sin 2\pi(-hx_j - ky_j - lz_j) \right]$$

Pour chaque angle Φ on a :

$$\cos(-\Phi) = \cos \Phi \quad \text{et} \quad \sin(-\Phi) = -\sin \Phi$$

Donc :

$$A(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} g_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$B(hkl) = 0$$

$$F(hkl) = A(hkl)$$

Si $A(hkl)$ est positive $\Rightarrow \phi(hkl) = 0$

$A(hkl)$ est négative $\Rightarrow \phi(hkl) = \pi$

On voit que l'angle de phase est attaché avec $|F(hkl)|$ par un signe positif ou négatif, et on parle des signes de réflexions au lieu des phases dans les structures centrosymétriques.

$$F(hkl) = s(hkl) |F(hkl)|$$

Ces résultats sont illustrés sur la figure I.4, en prenant l'origine dans le centre de symétrie, la valeur de l'angle est 0 ou π .

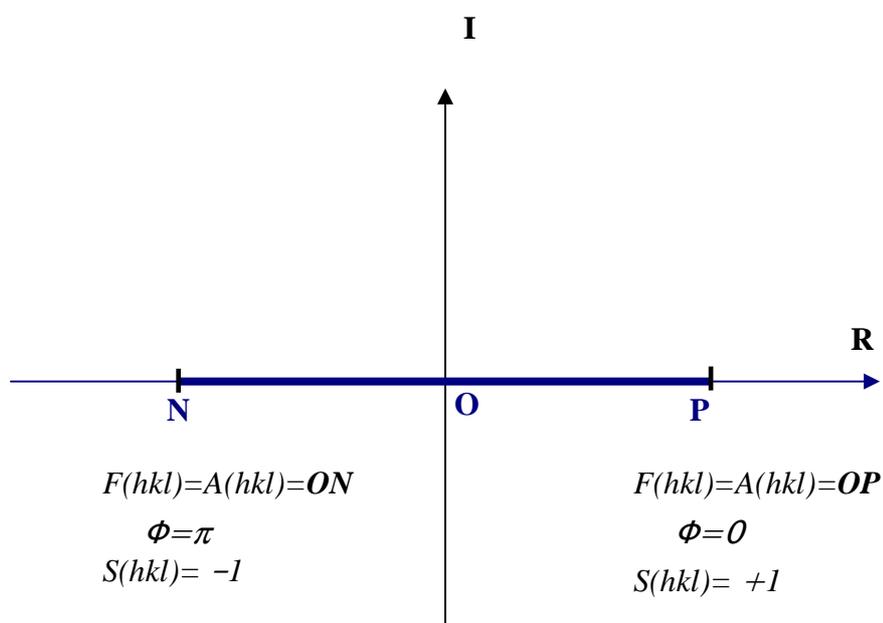


Figure I.4. Facteur de structure pour les structures centrosymétriques.

Plusieurs équations ont été proposées pour donner l'information sur les signes à condition que les structures soient centrosymétriques. Deux de ces expressions ont montré d'être exceptionnellement utile.

- *L'utilisation des triplets de réflexions*

En 1952, Sayre [48] a obtenu une formule générale pour les structures contenant des atomes identiques appliquées pour la détermination de signes :

$$s(hkl)s(h'k'l')s(h-h', k-k', l-l') = +1$$

Si deux signes de cette équation sont connus, le troisième peut être déduit de la formule, et partant avec un ensemble de phases initiales, pour un petit nombre de réflexions, la formule est utilisée par itérations successives afin d'améliorer les phases initiales et en déterminer d'autres. Quand un nombre important de phases est trouvé, on calcule une synthèse de Fourier, dans laquelle on tente de déceler un arrangement qui représente la molécule ou un fragment de celle-ci.

- L'utilisation de la formule \sum_2

Hauptman et Karle [49] ont déterminé une équation plus générale à partir de l'équation, qui est :

$$s[E(hkl)] \approx s \left[\sum_{h'k'l'} E(h'k'l') E(h-h', k-k', l-l') \right]$$

La probabilité associée avec l'équation précédente est donnée par :

$$P_+(hkl) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tan \left[\left(\frac{\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} \right) \alpha' \right]$$

Où

$$\alpha' = |E(hkl)| \sum_{h'k'l'} E(h'k'l') E(h-h', k-k', l-l')$$

Et

$$\sigma_n = \sum_j Z_j^n$$

Où Z_j^n est le nombre atomique de la $j^{\text{ème}}$ atome.

Pour une structure contenant N identiques atomes, $\sigma_3 / \sigma_2^{3/2}$ est égal à $N^{-1/2}$. A partir de cette dernière équation on voit que la probabilité est fortement dépendante de la valeur de $|E|$.

• Les invariants de structure

La formule utilisée pour le calcul de phases exige, initialement, l'utilisation d'un certain nombre de réflexions avec des phases connues

Pour les structures centrosymétriques, l'origine est prise sur l'un des huit centres de symétrie dans la maille, et on parle du signe $s(hkl)$ des réflexions avec $s(hkl) = \frac{F(hkl)}{|F(hkl)|}$

Dans le primitif, le groupe d'espace centrosymétrique dans le triclinique, le monoclinique, ou les systèmes orthorhombiques, les signes peuvent être attribués arbitrairement pour trois réflexions dans l'ordre de spécifier l'origine à l'un des centres de symétrie. Ces signes forment une source, à partir de laquelle de plus en plus les signes des réflexions apparaissent.

On a :

$$F(hkl)_{0,0,0} = \sum_{j=1}^N g_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Où $F(hkl)_{0,0,0}$ indique l'origine des coordonnées au point 0,0,0.

Si cette origine est déplacée vers le centre de symétrie $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$, le point qui avait initialement x_j, y_j, z_j devient $x_j - \frac{1}{2}, y_j - \frac{1}{2}, z_j$ *figure 07*.

L'équation du facteur de structure est :

$$F(hkl)_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0} = \sum_{j=1}^N g_j \cos 2\pi \left[(hx_j + ky_j + lz_j) - \left(\frac{k+y}{2} \right) \right]$$

Développant le terme cosinus, et rappelant que le terme $\sin \left[2\pi \left(\frac{h+k}{2} \right) \right]$ est nulle,

On obtient :

$$F(hkl)_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0} = (-1)^{h+k} F(hkl)_{0,0,0}$$

Cette équation démontre que $|F(hkl)|$ est invariant sous changement d'origine, mais le changement de signe dépend de la parité des indices hkl, voir tableau I.

Par exemple :

La réflexion (312) appartient à la parité du groupe 7, si s(312) est donné par un signe plus (+), les origines possibles sont :

$$0,0,0 ; 0,0,\frac{1}{2} ; \frac{1}{2},\frac{1}{2},0 ; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$$

De la même manière, si s(322), parité du groupe 2, est aussi donné par un signe plus(+), les origines possibles sont :

$$0,0,0 ; 0,\frac{1}{2},0 ; 0,0,\frac{1}{2} ; 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}.$$

Combinant ces deux signes 312 et 322, les origines communes possibles sont :

$$0,0,0 ; 0,0,\frac{1}{2} .$$

Au lieu de fixer l'origine seulement à (0,0,0), on choisit une autre réflexion avec un signe plus par rapport à (0,0,0).

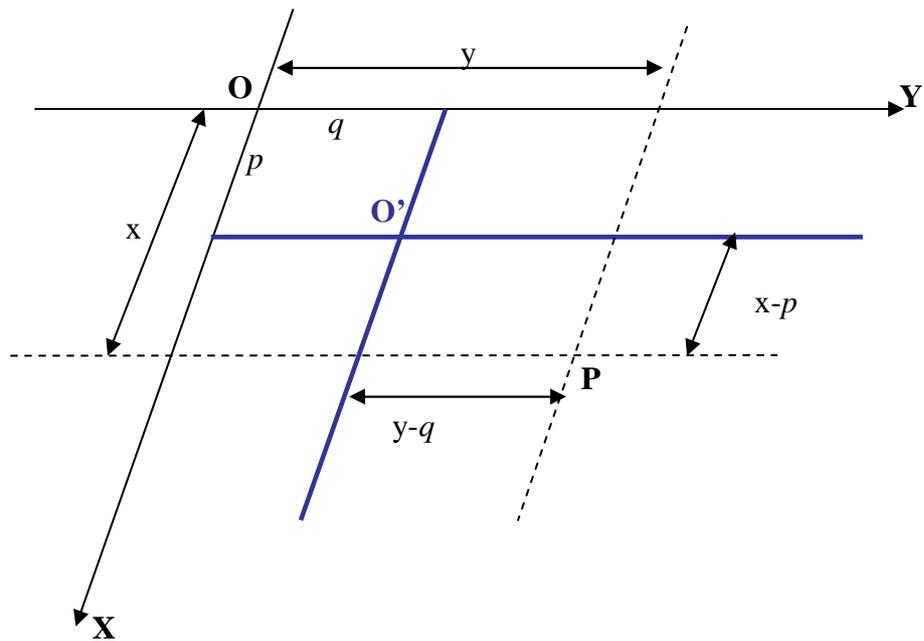


Figure I.5. Transformation du point $P(x,y)$ en déplaçant l'origine de O à O' .

Tableau I.1 : Effet du changement de l'origine sur le signe du facteur de structure.

Parité	1	2	3	4	5	6	7	8
Centres de symétrie	<i>h</i>	<i>h</i>	<i>h</i>	<i>h</i>	<i>h</i> pair	<i>h</i>	<i>h</i>	<i>h</i>
	pair	impair	pair	pair	<i>k</i>	impair	impair	impair
	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	impair	<i>k</i> pair	<i>k</i>	<i>k</i>
	pair	pair	impair	pair	<i>l</i>	<i>l</i>	impair	impair
	<i>l</i>	<i>l</i> pair	<i>l</i> pair	<i>l</i>	impair	impair	<i>l</i> pair	<i>l</i>
	pair			impair				impair
0,0,0	+	+	+	+	+	+	+	+
½,0,0	+	-	+	+	+	-	-	-
0,½,0	+	+	-	+	-	+	-	-
0,0,½	+	+	+	-	-	-	+	-
0,½,½	+	+	-	-	+	-	-	+
½,0,½	+	-	+	-	-	+	-	+
½,½,0	+	-	-	+	-	-	+	+
½,½,½	+	-	-	-	+	+	+	-

- **Recherche de la maille**

Tout enregistrement sur le diffractomètre automatique CAD4-Enraf Nonius nécessite deux fichiers au préalable :

FRYST : fichier contenant les informations sur le cristal à étudier

FILDAT : fichier des données d'enregistrement.

Il faut les assigner dès le début et pour cela il suffit de taper l'instruction : GONCON, et de répondre aux questions proposées.

COD> GONCON

CASPAR, FILHKL ? FCRIS

SPECIFY FILE: DMACB

UNIT1= DUAO: [CAD4.][DATAO] DMACB.CRYST

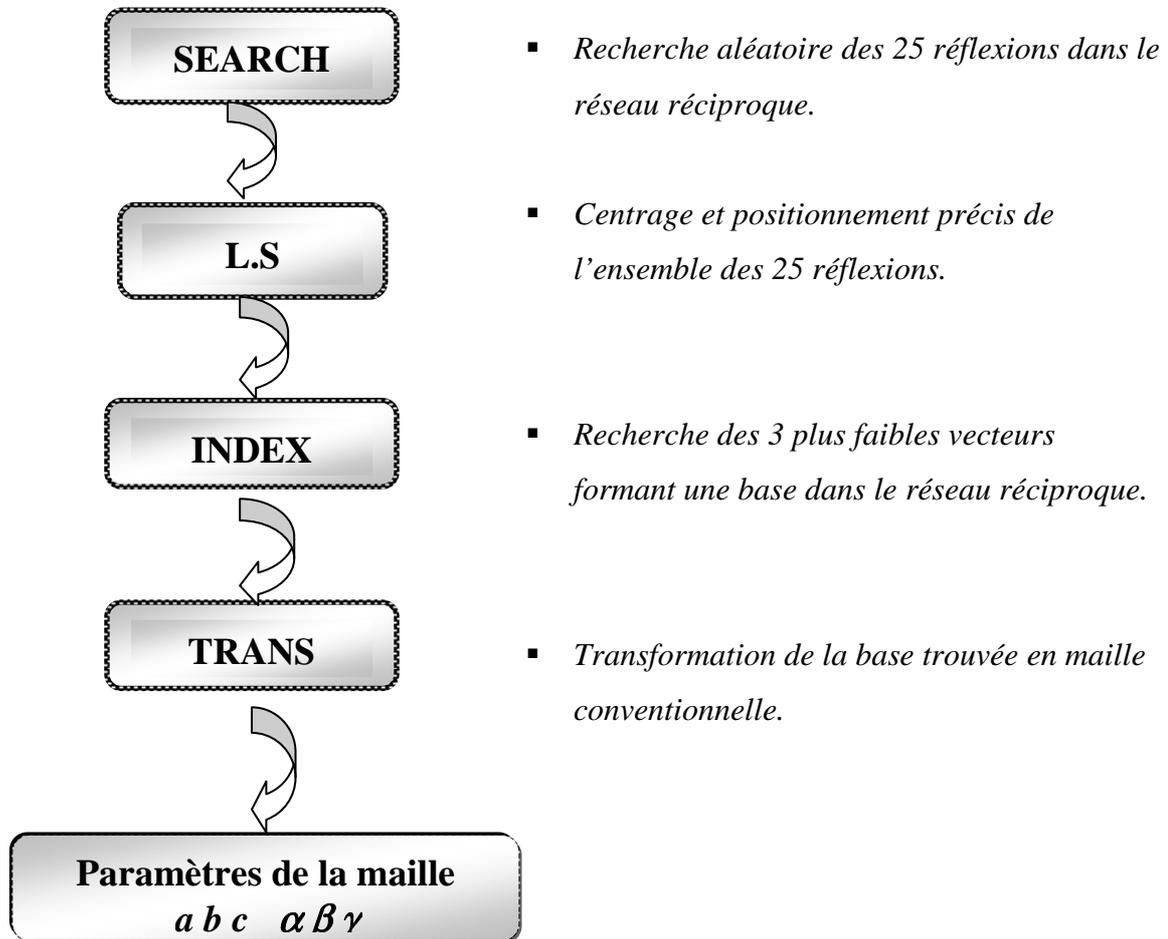
CASPAR, FILHKL? FILDAT

SPECIFY FILE: DMACB

UNIT2= DUAO: [CAD4.][DATAO] DMACB.DAT

CASPAR, GCONST, FRYST, FILDAT, FILHKL? QUIT.

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



Organigramme I : Recherche de la maille.

• I.2.3 Affinement de la structure

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

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

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

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

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

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

$$F_1 + e_1 = a_1.x + b_1.y + c_1.z + \dots$$

⋮

$$F_i + e_i = a_i.x + b_i.y + c_i.z + \dots$$

⋮

$$F_n + e_n = a_n.x + b_n.y + c_n.z + \dots$$

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

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

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

$$\frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial x} = \frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial y} = \frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial z} = \dots = 0$$

Développons $\sum_1^N e_i^2$:

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

Par conséquent :

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

De la même façon pour y, z,

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

Pour chacune des variables on obtient une relation linéaire entre F_{hkl} et les écarts $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, entre les positions calculées et les positions réelles [52].

CHAPITRE-II : Enregistrement et traitement des données

Pour mesurer l'intensité des réflexions, il existe une méthode qui est récente et très développée appelée méthode à comptage. Elle consiste à mesurer directement l'intensité diffractée par comptage des photos X. Nous allons étudier l'appareil qui donne actuellement les meilleures performances pour la qualité et la vitesse des mesures c'est Le diffractomètre automatique à 4 cercles qu'il permet donc la collecte des intensités diffractées par le monocristal étudié avec une bonne précision.

II.1 Description de l'appareillage utilisé

Le matériel nécessaire à récolter les données expérimentales de diffraction des rayons X à basse température pour effectuer l'étude de la densité électronique précise nécessite deux éléments:

- Un diffractomètre automatique composé d'un goniomètre à quatre cercles, un générateur de rayons X, d'un dispositif de détecteur du rayonnement et d'un ordinateur pour piloter le Goniomètre et accumuler les données.
- Une chambre de refroidissement, dispositif cryogénique, qui maintient la température des échantillons à la température souhaitée

II.1.1 Système diffractométrique

La collection des données expérimentales a été réalisée sur un diffractomètre automatique CAD4 Enraf-Nonius à quatre cercles (φ , κ , ω et 2θ) Philips, piloté par un ordinateur, possédant la géométrie Kappa (Figure II.1) [54]. Contrairement à la géométrie Eulerienne, existant dans les diffractomètres classiques, la géométrie Kappa permet d'effectuer toutes les rotations souhaitées, réduisant ainsi les zones inaccessibles. En outre, le maniement de certains appareils (chambres basse et haute température) devient plus aisé.

II.1.1.1 Production des rayons X

Un générateur de haute tension, hautement stabilisé en courant et en tension, alimente un tube à rayons X d'une puissance maximale de 2000W.

Les anticathodes habituellement employées sont en cuivre ou en molybdène. Le faisceau incident de rayons X est monochromatisé par réflexion sur une lame de graphite; son ouverture est limitée par un collimateur.

II.1.1.2 Goniomètre à quatre cercles

Le monocristal est placé sur la tête d'un goniomètre (Figure II.2) qui autorise une orientation précise du cristal par rapport au faisceau incident. Donc, il doit ajuster au centre de l'appareil. Ce dispositif mécanique permettant quatre rotations autour de centre : trois concernent le cristal ω , χ , et ϕ ; une quatrième concerne le détecteur 2θ (Figure II.4).

- Cercle ϕ : le support de l'échantillon tourne autour de son axe passant par l'échantillon.
- Cercle χ : le support de l'échantillon tourne dans le plan du cercle autour d'un axe horizontal passant par l'échantillon.
- Cercle ω : l'ensemble des cercles ω et χ autour d'un axe vertical.
- Cercle 2θ : le détecteur tourne autour du même axe vertical.

Ces différentes rotations sont nécessaires pour amener une famille de plans réticulaires d'un cristal d'orientation quelconque en position de réflexion sélective selon la loi de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Il est à noter que la précision de la réalisation mécanique de cet appareil est telle que les quatre axes de rotation se croisent dans une sphère de diamètre inférieur à $10\mu\text{m}$.

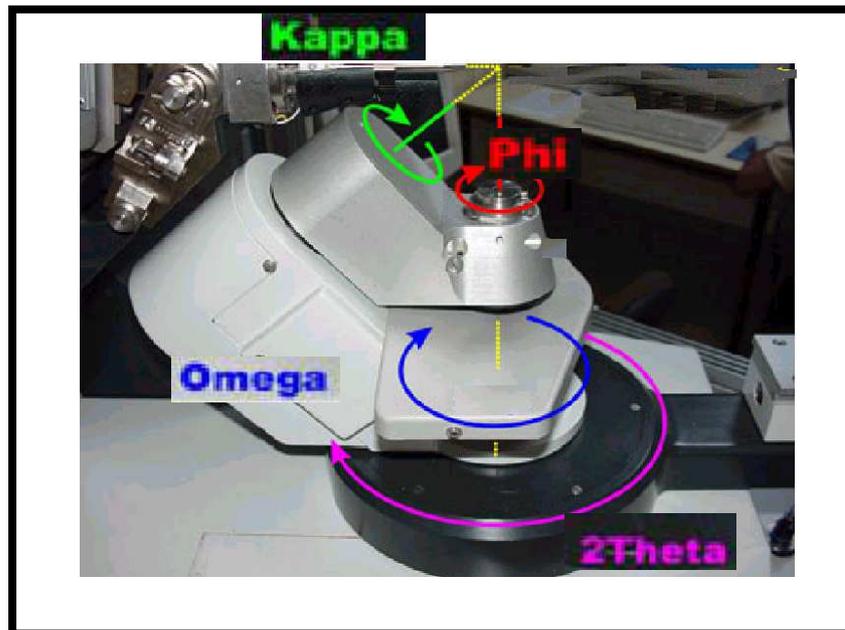


Figure II.1 Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion de Bragg

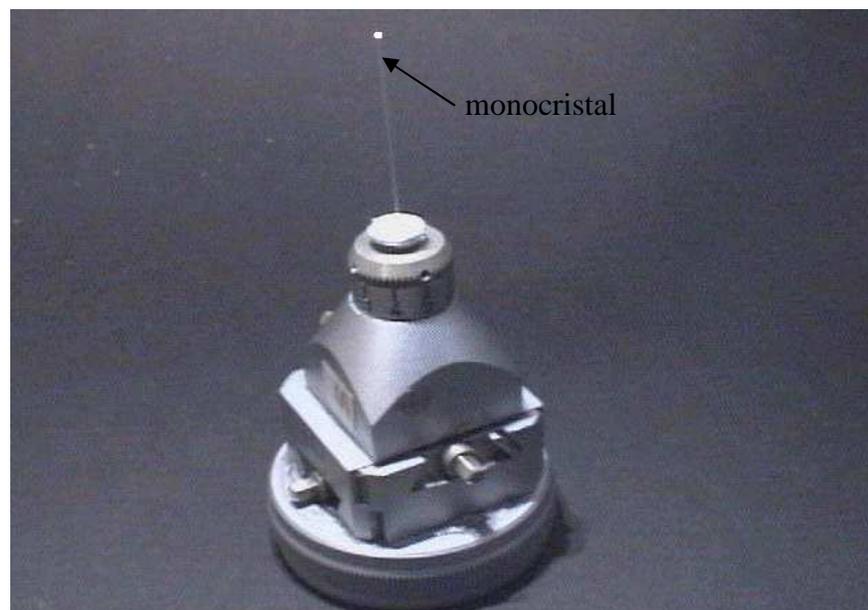


Figure II.2 Tête d'un goniomètre

II.1.1.3 Détection et comptage

Le rayonnement diffracté par le cristal est détecté par un compteur à scintillation connecté à une baie de comptage. Ce compteur se place à la position 2θ pour recevoir les photons X diffractés. Un jeu de fentes permet de limiter la diffusion parasite à l'entrée du détecteur. La largeur des fentes est telle que tout le faisceau diffracté peut pénétrer dans le compteur.

II.1.1.4 Ordinateur

Un ordinateur de forte capacité permet de commander l'automatisme du goniomètre et d'accumuler les données sur un disque dur.

Une bibliothèque des divers programmes utilisés, enregistrés sur cassette permet d'étendre ses possibilités. Nous avons employé essentiellement deux programmes :

- Peak Hunting : c'est un programme extrêmement performant tant en rapidité d'exécution qu'en précision des résultats.
- Step Scan Data Collection: permet l'enregistrement point par point du profil de chaque réflexion.

II.1.2 Système de refroidissement

La chambre basse température utilisée est de fabrication Enraf-Nonius dont le principe de fonctionnement repose sur l'ébullition contrôlée de l'azote froid et sec au sein d'un évaporateur. Ce gaz, régulé en température et en débit, circulant de façon quasi-laminaire est dirigé vers le cristal.

Ce système permet d'obtenir, des températures voisines à 100K. La précision de l'appareil est de l'ordre du demi-degré.

II.2 Traitement des données

La détermination des structures à partir de la diffraction des rayons X exige en premier lieu un enregistrement simultané des intensités diffractées [réglage du faisceau et du cristal, stabilité du système de mesure y comprise celle de l'échantillon, homogénéité du flux de rayons X, basse température....), puis il faut soustraire le fond continu de l'intensité. Les données brutes ainsi obtenues sont assez complexes. Donc, il est nécessaire de les intégrer et de corriger avant de pouvoir affiner des paramètres structuraux.

II.2.1 Enregistrement des données

L'enregistrement des données expérimentales de la structure a été effectué sur le diffractomètre Nonius CAD4 utilisant le rayonnement $Mok\alpha$ monochromaté ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), avec la méthode de balayage pas à pas (step scan data collection). Cette méthode permet d'enregistrement point par point le profil de chaque réflexion. Pour chaque réflexion mesurée ayant un angle de Bragg θ_0 , on fait tourner le cristal à une vitesse angulaire choisie d'un angle 2ε fixé. Le profil de la réflexion est alors enregistré entre $\theta_0 - \varepsilon$ et $\theta_0 + \varepsilon$. Pour la détermination des limites angulaires θ_1 et θ_2 entre la raie et le bruit de fond (Figure II.3), l'algorithme de Lehmann et Larsen est appliqué [55]. Le tableau II.1 donne un aperçu sur l'ensemble des réflexions mesurées.

Tableau II.1 : Présentation du nombre de réflexions mesurées

Température (K°)	123
Nombre total de réflexions (hkl) mesurées 13796	$0 \leq h \leq 11$ $0 \leq k \leq 12$ $-12 \leq l \leq 12$

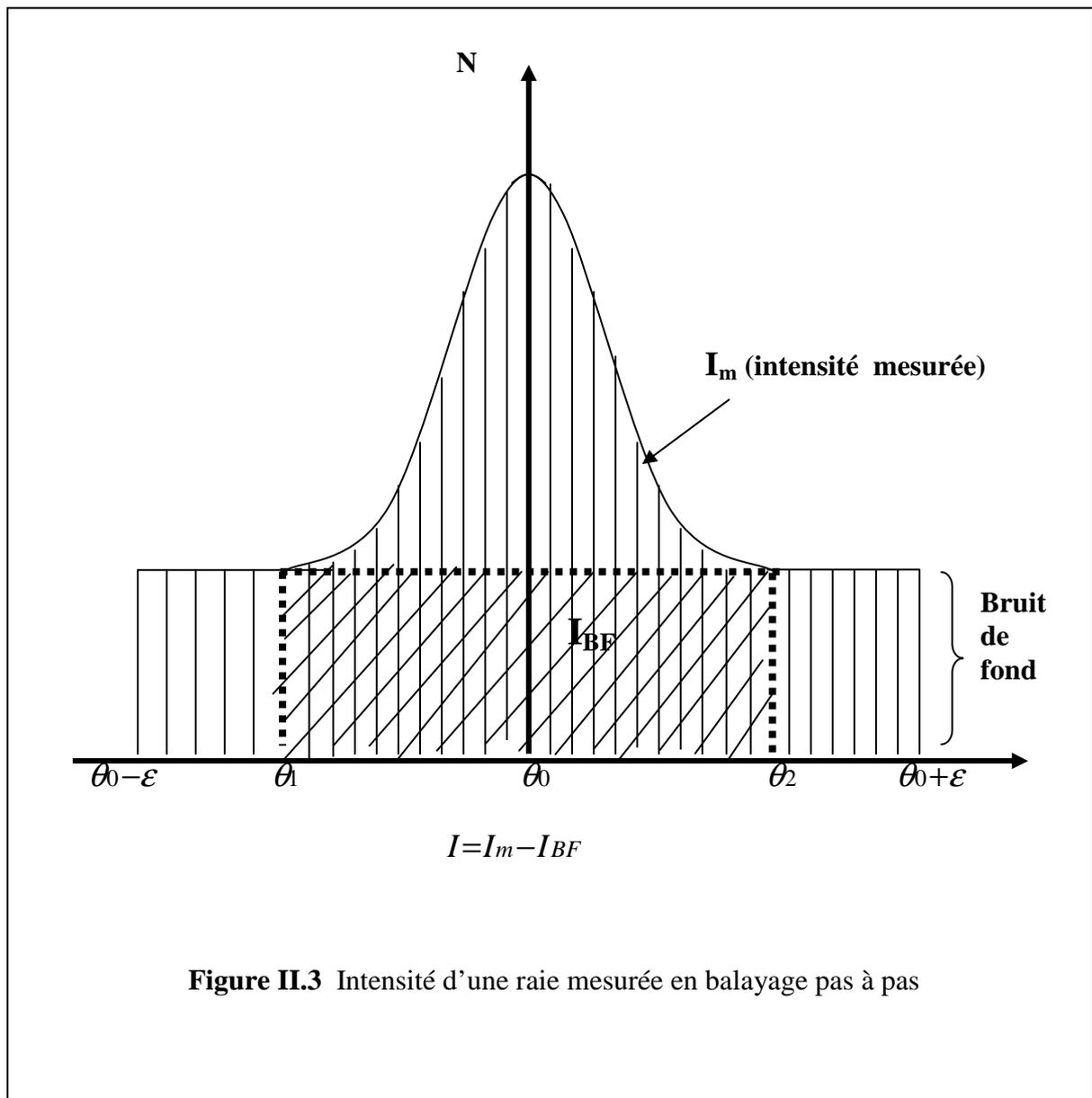
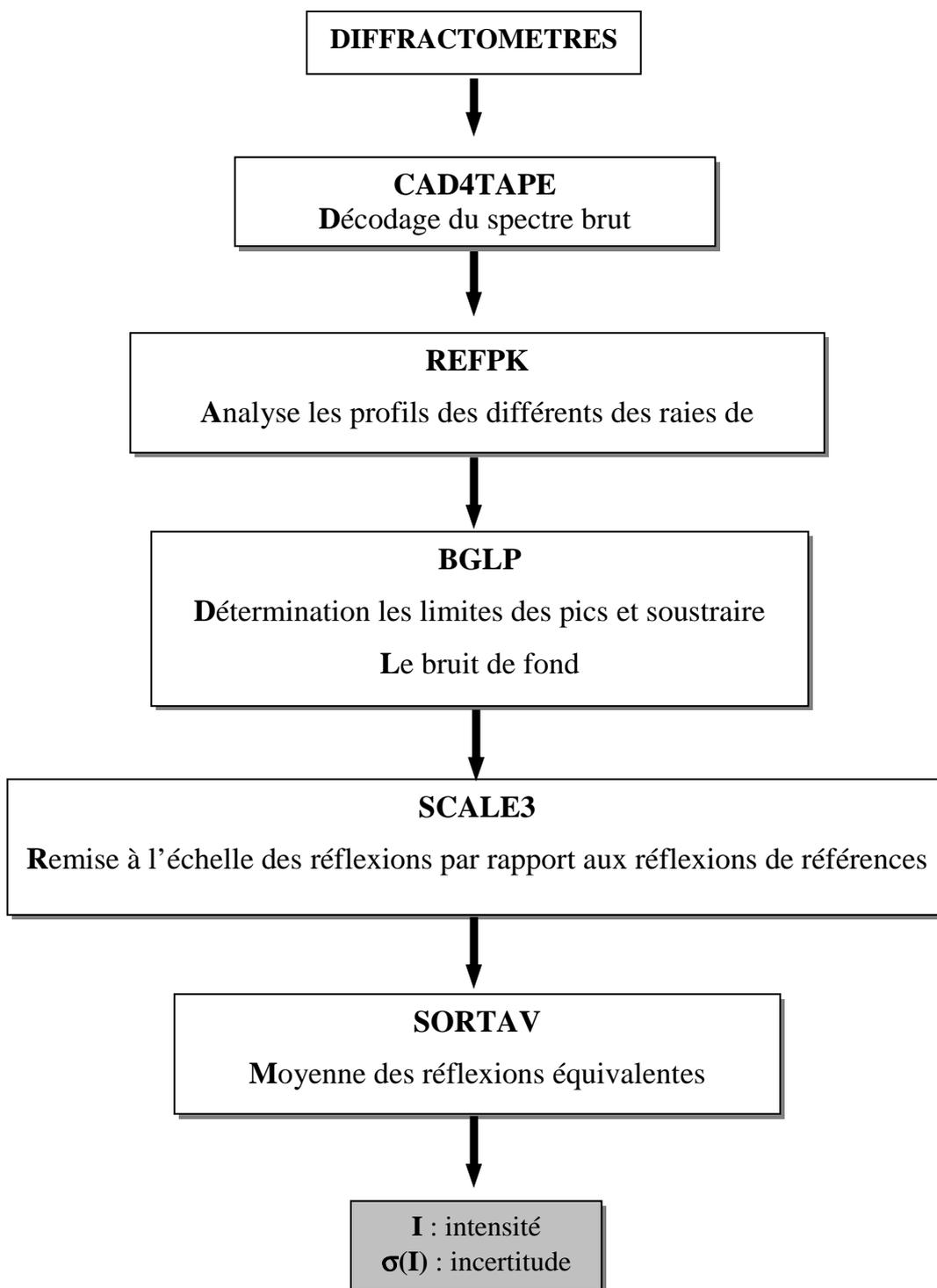


Figure II.3 Intensité d'une raie mesurée en balayage pas à pas

La réduction des données a été réalisée à partir des programmes informatiques mis au point par M.Robet .H.Blessing (1989) [56]. Ces programmes sont résumés dans le schéma ci-dessous.

SCHEMA II.1

Programmes utilisés pour les traitements des données d'après le formalisme de **Blessing** (Annexe.I)

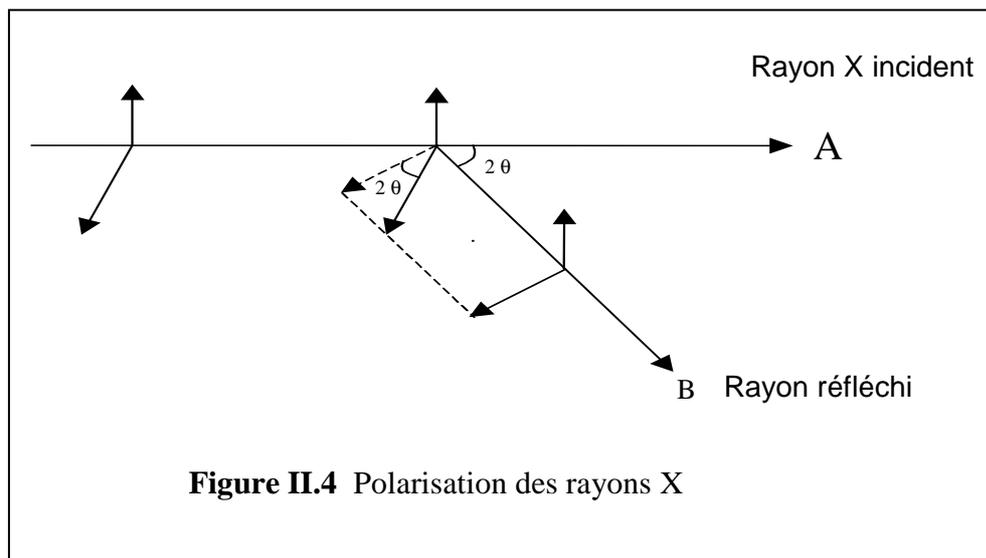


II.2.2 Correction Apportée aux Intensités Mesurées

Les intensités mesurées sont affectées d'un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à la géométrie de diffraction (l'angle de Bragg), elles conduisent à deux types de corrections. La correction de polarisation et la correction de Lorentz, les autres sont liées aux propriétés physiques et à la nature de l'échantillon tel que la correction d'absorption et la correction d'extinction.

II.2.2.1 Correction de Polarisation

Les rayons X subissent une polarisation partielle après diffraction. L'onde diffusée peut être décomposée en une onde perpendiculaire et une autre parallèle au plan de diffraction (Figure II.4).



On observe que seule l'onde perpendiculaire au plan d'incidence est diffusée sans altération. L'autre subit une polarisation partielle dans la direction 2θ (l'onde diffusée étant normale à la direction de diffraction).

Il en résulte une diminution de l'intensité diffractée, on montre que cette dernière est multipliée par le facteur de polarisation [57].

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

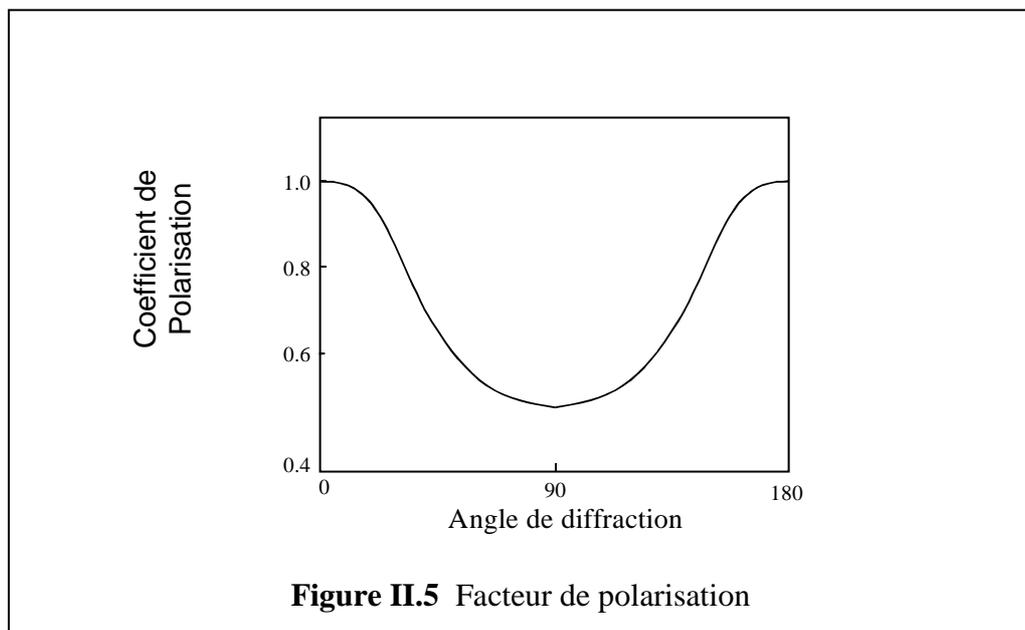
Pour une réflexion donnée, l'intensité diffractée se met alors, sous la forme suivante:

$$I = I_{\text{mesurée}} / P \quad (\text{II.3})$$

$I_{\text{mesurée}}$ X. (où $I_{\text{mesurée}}$ est l'intensité mesurée par expérience)

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{II.4})$$

L'angle 2θ variant entre les valeurs extrêmes 0 et $\pm \pi$, (Figure II.5) et par conséquent le facteur de polarisation P varie entre 1/2 et 1. Ainsi pour chaque réflexion, l'intensité mesurée est P fois l'intensité réelle.



II.2.2.2 Correction de Lorentz

Dans un cristal réel le réseau n'est pas infini. A cet effet, les nœuds du réseau réciproque ne sont plus ponctuels, et sont donc représentés par de petits volumes sphériques (Figure II.6).

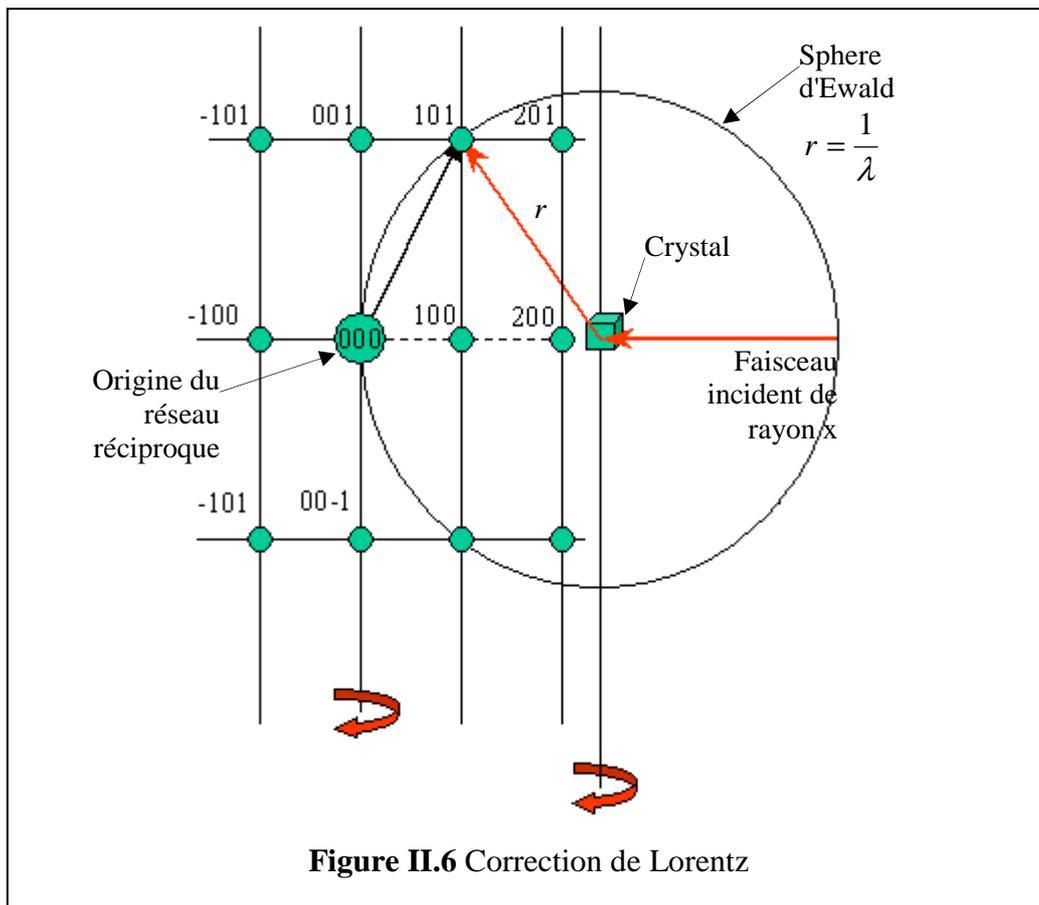


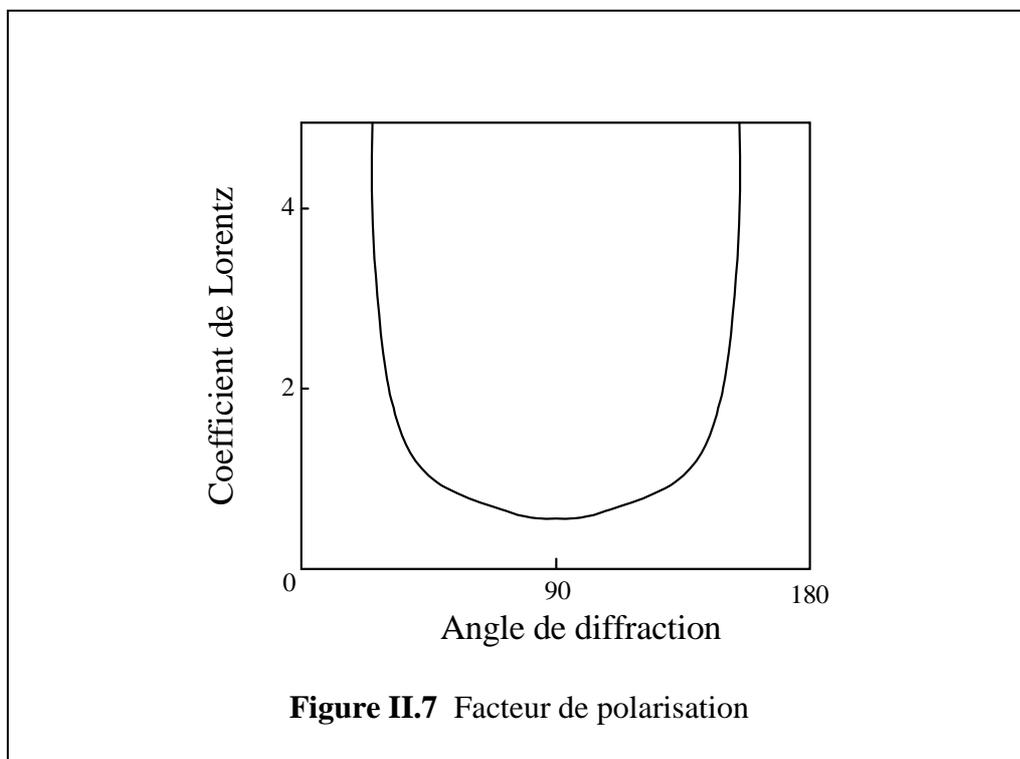
Figure II.6 Correction de Lorentz

Dans le réseau direct cela se traduit par un élargissement du faisceau diffracté. Etant donné son volume, le nœud de coordonnées (h k l) met un certain temps t pour traverser la sphère d'Ewald. Ce temps dépend de la position du nœud par rapport à cette sphère; les différences de temps de diffraction entre les familles de plans réticulaires sont responsables d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités.

La correction de Lorentz consiste à ramener tous les nœuds (h k l) au même temps de traversée de la sphère d'Ewald. On montre que le facteur de Lorentz L se réduit à l'expression suivante [58] :

$$L = \frac{I}{\sin 2\theta} \quad (\text{II.5})$$

La variation de ce paramètre avec l'angle 2θ est représentée sur la (Figure II.7). En pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la correction de polarisation. On parle couramment de la correction de Lorentz polarisation désignée par le paramètre LP. Le produit LP varie suivant une courbe ayant la même allure que la Figure II.7.

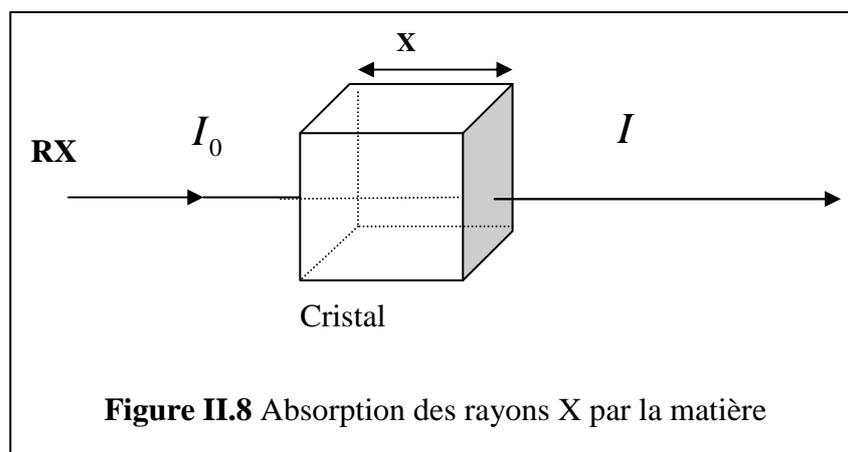


II.2.2.3 Correction d'Absorption

Nous savons que l'intensité I_0 des rayons x diminue après traversée d'un cristal (Figure II.8) suivant la loi de Beer- Lambert.

$$I = I_0 e^{-\mu l} \quad (\text{II.6})$$

Dans laquelle μ désigne le coefficient d'absorption linéaire, il dépend de la longueur d'onde de la radiation utilisée et de la nature de l'échantillon et l la longueur traversée. Cette relation reflète la décroissance de l'intensité du faisceau incident en fonction du trajet l parcouru dans le cristal. La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets de rayonnement à l'intérieur de l'échantillon à la même longueur.



II.2.3 Données cristallographiques

4, 4 Dimethyl Amino Cyano Biphenyl (DMACB) se trouve . Ce composé se trouve dans un type de polymorphisme: monoclinique Cc [62] Le présent travail est consacré à l'étude structurale de la molécule dans la phase monoclinique. Le cristal 4, 4 Dimethyl Amino Cyano Biphenyl (DMACB) a la formule brute (chimique) $C_{15}H_{14}N_2$, sa masse volumique ρ étant de $1,40 \text{ g / cm}^3$, le nombre de molécules par maille Z est 4.

L'expérience de diffraction des rayons X a eu lieu à basse température 123K. L'examen systématique du fichiers des réflexion a révéla l'existence de deux conditions d'extinction systématique (annulation systématique d'une catégorie d'intensité de réflexion de Bragg). Les conditions de la réflexion sont affectées sur les plans (0k0) et (h0l) respectivement : $k=2n$, $h+l=2n$

La première condition indique qu'il y'a un axe l'hélicoïdaux 2_1 et la seconde témoigne de l'existence d'un plan de glissement n.

Donc, le groupe d'espace correspondant est Cc, un groupe non centrosymétrique dont les positions équivalentes générales sont:

- (1) x, y, z'
- (2) $x, -y, z+1/2$
- (3) $x+1/2, y+1/2, z$
- (4) $'x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

Il y a quatre molécules dans la maille en présence de quatre opérations de symétrie, par conséquent l'unité asymétrique est parfaitement définie par la connaissance des coordonnées cristallines d'une seule molécule, les trois autres seront déduites par les différentes opérations de symétrie.

Les paramètres cristallographiques de la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont représentés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales

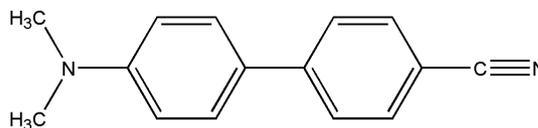
Température (K)	123
a (Å)	9,503 (2)
b (Å)	16,429 (6)
c (Å)	8,954(4)
Z	4
α (degré)	90
β (degré)	122,040 (3)
γ (degré)	90
Groupe d'espace	Cc
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Volume (Å ³)	1185,01(8)
Densité (mg.m ⁻³)	1,40 (1)
Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)	0,69

CHAPITRE-III : Analyse structurale et thermique

III.1 Résolution structurale de la molécule DMACB

- **Présentation de la molécule**

Le squelette de la molécule de DMACB ainsi que la formule chimique sont donnés ci-dessous :



Molécule de DMACB

Formule chimique : $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$

La masse volumique de cette molécule est égale à $1,40 \text{ g/cm}^3$.

- **Calcul du nombre de molécules par maille (Z)**

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

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

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

où

M : la masse moléculaire,

V : le volume de la maille,

N : le nombre d'Avogadro,

ρ : la masse volumique.

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

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

Sachant que : $a = 9,503 \text{ \AA}$ $b = 16,429 \text{ \AA}$ $c = 8,954 \text{ \AA}$

$\alpha = 90,000^\circ$ $\beta = 122,040^\circ$ $\gamma = 90,000^\circ$

On trouve $V = 1185,01 \text{ \AA}^3$

La masse moléculaire du composé est $M = 222 \text{ g/mole}$. Après les calculs on trouve :

$$\mathbf{Z = 4}$$

- **Détermination du groupe d'espace**

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

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

Le groupe d'espace étant alors Cc

Nous avons ainsi, quatre positions générales [50] :

1. x, y, z
2. $x, -y, z+1/2$
3. $x+1/2, y+1/2, z$
4. $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$
5. $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

- **Stratégie de la résolution structurale**

La résolution structurale de la molécule DMACB est effectuée en utilisant le programme Shelxs [51] avec les paramètres de contrôles suivants :

```
TITL STRUCTURE DMACB Cc
CELL 0.7107 9.51 16.42 8.96 90.00 122.10 90.00
ZERR 4 0.01 0.01 0.01 0 0.01 0
LATT -7
SYMM 0.375, 0.769, 0.0
SFAC C H N
UNIT 60 56 8
TREF
HKLF 3
END
END
```

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

Le résultat obtenu après la première exécution du programme Shelxs avec le paramètre de contrôle OMIT 6 est le suivant :

```
TITL STRUCTURE DMACB Cc
CELL 0.7107 9.51 16.42 8.96 90.00 122.10 90.00
ZERR 4 0.01 0.01 0.01 0 0.01 0
LATT -7
SYMM 0.375, 0.769, 0.0
SFAC C H N
UNIT 60 56 8
OMIT 4.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
Q1 3 0.6764 0.6822 0.0951 11.000000 0.05 212.51
Q2 3 0.7711 0.5404 0.2279 11.000000 0.05 193.94
Q3 1 0.5270 0.6170 0.1938 11.000000 0.05 190.83
Q4 1 0.2654 0.6756 0.1533 11.000000 0.05 185.77
Q5 1 0.7409 0.7732 0.0604 11.000000 0.05 177.48
Q6 1 0.6123 0.7056 0.1537 11.000000 0.05 176.30
Q7 1 0.5866 0.5399 0.2280 11.000000 0.05 170.16
Q8 1 0.8133 0.7507 0.0010 11.000000 0.05 168.24
Q9 1 0.6631 0.5684 0.0672 11.000000 0.05 163.69
Q10 1 0.7667 0.8860 0.0879 11.000000 0.05 158.40
Q11 1 0.7925 0.6413 -0.0278 11.000000 0.05 157.99
Q12 1 0.7150 0.5485 0.0076 11.000000 0.05 157.01
Q13 1 0.6263 0.8171 0.1798 11.000000 0.05 153.55
Q14 1 0.3205 0.6044 0.1935 11.000000 0.05 153.20
Q15 1 0.7014 0.4346 -0.0211 11.000000 0.05 147.44
Q16 1 0.2450 0.5329 0.2224 11.000000 0.05 127.80
Q17 1 0.6984 0.9067 0.1461 11.000000 0.05 125.41
Q18 2 0.0821 0.6649 0.1418 11.000000 0.05 124.78
Q19 2 0.8384 0.4471 0.2601 11.000000 0.05 121.15
Q20 2 0.7043 0.3518 -0.0508 11.000000 0.05 101.07
Q21 2 0.6483 0.1371 -0.0440 11.000000 0.05 83.38
Q22 2 0.8864 0.2347 -0.1205 11.000000 0.05 80.14
Q23 2 0.6920 0.2255 -0.0791 11.000000 0.05 75.03
Q24 2 0.7561 0.1432 -0.0456 11.000000 0.05 64.26
Q25 2 0.7397 0.6825 0.1417 11.000000 0.05 50.06
Q26 2 0.7757 0.6048 0.1927 11.000000 0.05 48.20
Q27 2 0.4691 0.6506 0.0976 11.000000 0.05 48.14
Q29 2 0.8990 0.5454 0.0156 11.000000 0.05 46.38
Q30 2 0.2102 0.7847 0.2264 11.000000 0.05 44.97
Q31 2 0.0144 0.5983 0.1851 11.000000 0.05 43.48
MOLE 2
HKLF 3 1 1 0 0 0 1 0 0 0 1 1 0
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. La forme de la molécule obtenue est proche de celle élaborée par la compagnie, sauf que nous sommes en présence des positions parasites étrangères à la molécule. Ces dernières sont supprimées pour obtenir la molécule nette.

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

```
TITL STRUCTURE DMACB Cc
CELL 0.7107 9.51 16.42 8.96 90.00 122.10 90.00
ZERR 4 0.01 0.01 0.01 0 0.01 0
LATT -7
SYMM 0.375, 0.769, 0.0
SFAC C H N
UNIT 60 56 8
OMIT 4.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
N1 3 0.6764 0.6822 0.0951 11.000000 0.05 212.51
N2 3 0.7711 0.5404 0.2279 11.000000 0.05 193.94
C1 1 0.5270 0.6170 0.1938 11.000000 0.05 190.83
C2 1 0.2654 0.6756 0.1533 11.000000 0.05 185.77
C3 1 0.7409 0.7732 0.0604 11.000000 0.05 177.48
C4 1 0.6123 0.7056 0.1537 11.000000 0.05 176.30
C5 1 0.5866 0.5399 0.2280 11.000000 0.05 170.16
C6 1 0.8133 0.7507 0.0010 11.000000 0.05 168.24
C7 1 0.6631 0.5684 0.0672 11.000000 0.05 163.69
C8 1 0.7667 0.8860 0.0879 11.000000 0.05 158.40
C9 1 0.7925 0.6413 -0.0278 11.000000 0.05 157.99
C10 1 0.7150 0.5485 0.0076 11.000000 0.05 157.01
C11 1 0.6263 0.8171 0.1798 11.000000 0.05 153.55
C12 1 0.3205 0.6044 0.1935 11.000000 0.05 153.20
C13 1 0.7014 0.4346 -0.0211 11.000000 0.05 147.44
C14 1 0.2450 0.5329 0.2224 11.000000 0.05 127.80
C15 1 0.6984 0.9067 0.1461 11.000000 0.05 125.41
H1 2 0.0821 0.6649 0.1418 11.000000 0.05 124.78
H2 2 0.8384 0.4471 0.2601 11.000000 0.05 121.15
H3 2 0.7043 0.3518 -0.0508 11.000000 0.05 101.07
H4 2 0.6483 0.1371 -0.0440 11.000000 0.05 83.38
H5 2 0.8864 0.2347 -0.1205 11.000000 0.05 80.14
H6 2 0.6920 0.2255 -0.0791 11.000000 0.05 75.03
H7 2 0.7561 0.1432 -0.0456 11.000000 0.05 64.26
H8 2 0.7397 0.6825 0.1417 11.000000 0.05 50.06
H9 2 0.7757 0.6048 0.1927 11.000000 0.05 48.20
H10 2 0.4691 0.6506 0.0976 11.000000 0.05 48.14
H11 2 0.8990 0.5454 0.0156 11.000000 0.05 46.38
H12 2 0.2102 0.7847 0.2264 11.000000 0.05 44.97
H13 2 0.0144 0.5983 0.1851 11.000000 0.05 43.48
H14 2 0.4691 0.6506 0.0976 11.000000 0.05 48.14
MOLE 2
HKLF 3 1 1 0 0 0 1 0 0 0 1 1 0
END
```

• Stratégie de l'affinement

A la fin de la phase dite « de résolution de la structure » on connaît de manière approchée la position des atomes constituant la maille.

On montre ici l'application pratique à l'affinement de la structure de la molécule DMACB « $C_{15} H_{14} N_2$, groupe d'espace Cc, $Z = 4$ ». La résolution structurale est réalisée par le programme Shelxs-97. Les coordonnées de tous les 17 atomes, sauf les hydrogènes, de la molécule sont ainsi obtenus.

Les facteurs de structure calculés avec ce modèle, en supposant un facteur de température isotrope et égal à 0,05 Å pour tous les atomes, donne un facteur résiduel (R) égal à 0,224. Cette valeur assez basse, indique que le modèle est probablement correct.

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

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

$$\sum w \left| |F_{0_i}| - |F_{c_i}| \right|^2$$

Le programme utilisé pour cet affinement est le Shelxl-97 [53] et pour l'exécuter, seulement deux fichiers sont exigés :

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

Dans le fichier *.hkl* on trouve les données des réflexions, les coordonnées des atomes et les instructions d'affinement sont rassemblées dans le fichier *.ins*.

L'affinement est réalisé en utilisant 1182 réflexions observées au moyen du programme Shelxl. La formule donnant l'expression du facteur de structure est :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-2\pi^2 \left[\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \right. \right. \\ \left. \left. 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl \right] \right)$$

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

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

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

Dans cet affinement, le nombre de variables N_v est égal à la convergence du paramètre affiné, le résultat est :

$$\mathbf{K= 0.305} \qquad \mathbf{R= 21\%}$$

Ensuite, nous avons procédé à l'affinement des positions atomiques x_j, y_j, z_j des atomes de la molécule. Par conséquent, le nombre de variables N_v , devient alors $3N$ ($N= 20$ atomes de Carbone + 3 atomes d'Oxygène + 1 atome d'Azote) alors $N_v= 72$.

Au cours des cycles d'affinement et au fur et à mesure que les positions atomiques se précisent, nous avons remarqué que le facteur de reliabilité R est diminué jusqu'à :

$$\mathbf{R = 18\%}$$

L'introduction du facteur de température propre à chaque type d'atome nous conduit à effectuer un affinement isotrope pour tous les atomes. Nous avons alors fixé les positions atomiques et laissé varier l'ensemble des facteurs de température isotropes.

Au cours de cette étape, on constate que le nombre de paramètres affinaibles devient $4N$: chacun des N atomes compte quatre variables. Les trois coordonnées x, y, z et la composante du facteur de température ($N_v = 96$).

A ce stade d'affinement, le facteur de reliabilité R s'est fixé à la valeur de 13%. On constate que l'agitation thermique isotrope a permis de réduire la valeur de R .

Ce résultat nous amène ensuite à l'anisotropie par l'introduction des six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes. Le nombre de paramètres affinaibles est amené à $9N$, chacun des N atomes ayant trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique. A ce stade d'affinement, le facteur R est alors réduit à la valeur :

$$\mathbf{R = 8,5\%}.$$

On constate que l'agitation thermique anisotrope a contribué de façon appréciable à faire chuter le facteur R.

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

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

Ceci termine la procédure d'affinement avec la convergence du facteur R à la valeur finale :

$$\mathbf{R = 6,8\%}$$

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

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

Les valeurs de position (X, Y, Z), d'agitation thermiques (U_{ij}) des atomes de carbone et d'azote, et les valeurs d'agitation thermique pour les atomes hydrogène sont données dans les tableaux III.1, III.2 et III.3 respectivement.

Tableau III.1 : Paramètres des positions atomiques de la molécule de DMACB avec leurs erreurs entre parenthèse

Atomes	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
C1	-0,04879 (2)	0,44836 (2)	0,14088 (2)
C2	-0,14123 (2)	0,44921 (2)	-0,04161 (2)
C3	-0,20545 (3)	0,37487 (3)	-0,13357 (3)
C4	-0,17788 (2)	0,30101 (2)	-0,04171 (2)
C5	-0,08772 (5)	0,30142 (6)	0,14064 (5)
C6	-0,02087 (2)	0,37481 (5)	0,23551 (2)
C7	0,07572 (3)	0,37483 (2)	0,42975 (2)
C8	0,02517 (2)	0,32883 (2)	0,52642 (2)
C9	0,11398 (2)	0,32908 (3)	0,70897 (2)
C10	0,26489 (2)	0,37546 (3)	0,80669 (2)
C11	0,31742 (2)	0,42068 (3)	0,70894 (2)
C12	0,22425 (2)	0,42123 (3)	0,52625 (2)
C13	-0,30032 (2)	0,37484 (3)	-0,32299 (2)
C14	0,52210 (3)	0,40906 (2)	1,08340 (3)
C15	0,28475 (3)	0,34091 (2)	1,08377 (3)
N1	-0,375 (2)	0,3751 (2)	-0,472 (2)
N2	0,35397 (2)	0,37481 (2)	0,98631 (2)

Tableau III.2 : Paramètres thermiques anisotropes des atomes de carbone et d'azote (\AA^2)

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0.0176 (7)	0.0156 (7)	0.0127 (6)	-0.0006 (5)	0.0077 (5)	0.0008 (5)
C2	0.0169 (7)	0.0155 (7)	0.0143 (6)	-0.0014 (5)	0.0070 (6)	0.0003 (5)
C3	0.0164 (7)	0.0187 (7)	0.0103 (6)	-0.0002 (5)	0.0056 (5)	-0.0002 (5)
C4	0.0174 (7)	0.0164 (7)	0.0134 (6)	-0.0020 (5)	0.0071 (5)	-0.0019 (5)
C5	0.0183 (7)	0.0143 (6)	0.0131 (6)	-0.0021 (5)	0.0075 (5)	-0.0005 (5)
C6	0.0148 (7)	0.0144 (7)	0.0128 (6)	-0.0010 (5)	0.0073 (5)	-0.0002 (5)
C7	0.0149 (7)	0.0137 (6)	0.0120 (6)	-0.0012 (5)	0.0068 (5)	0.0000 (5)
C8	0.0142 (6)	0.0202 (7)	0.0134 (6)	-0.0034 (5)	0.0067 (5)	0.0001 (5)
C9	0.0161 (7)	0.0182 (7)	0.0139 (6)	-0.0032 (5)	0.0083 (5)	-0.0001 (5)
C10	0.0134 (6)	0.0151 (6)	0.0123 (5)	-0.0006 (4)	0.0062 (5)	-0.0005 (5)
C11	0.0170 (7)	0.0193 (7)	0.0120 (6)	-0.0034 (5)	0.0075 (5)	0.0006 (5)
C12	0.0155 (7)	0.0186 (7)	0.0131 (6)	-0.0035 (5)	0.0068 (5)	0.0001 (5)
C13	0.0192 (8)	0.0200 (8)	0.0144 (7)	0.0024 (6)	0.0075 (6)	0.0009 (6)
C14	0.0159 (7)	0.0278 (8)	0.0139 (6)	-0.0018 (6)	0.0056 (5)	-0.0005 (6)
C15	0.0203 (7)	0.0271 (8)	0.0140 (6)	-0.0010 (6)	0.0101 (6)	0.0017 (6)
N1	0.0331 (10)	0.0392 (11)	0.0148 (7)	0.0026 (8)	0.0081 (7)	-0.0006 (7)
N2	0.0164 (7)	0.0286 (9)	0.0102 (5)	-0.0055 (5)	0.0053 (5)	-0.0005 (5)

Tableau III.3 : Paramètres d'agitation thermique pour les atomes d'hydrogène (\AA^2)

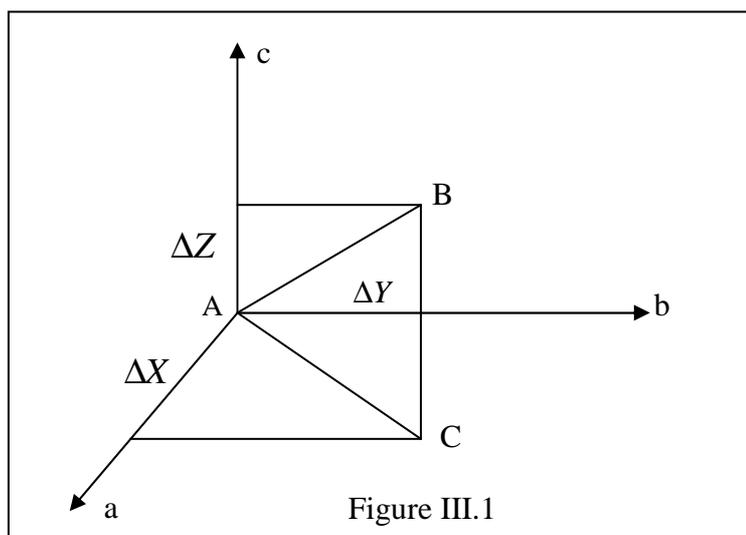
Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
H(1)	0.0307	0.0134	0.0163	0.0005	0.0058	0.0009
H(2)	0.0352	0.0188	0.0163	0.0002	0.0072	0.0010
H(4)	0.0322	0.0190	0.0138	-0.0035	0.0047	-0.0050
H(5)	0.0255	0.0141	0.0136	-0.0026	0.0035	-0.0038
H(8)	0.0150	0.0272	0.0130	-0.0061	0.0032	-0.0016
H(9)	0.0212	0.0307	0.0131	-0.0059	0.0040	-0.0011
H(11)	0.0188	0.0273	0.0183	-0.0085	0.0012	-0.0049
H(12)	0.0180	0.0261	0.0183	-0.0091	0.0045	-0.0035
H(14A)	0.0154	0.0405	0.0189	-0.0004	-0.0029	-0.0049
H(14B)	0.0310	0.0239	0.0173	-0.0072	-0.0010	-0.0064
H(14C)	0.0219	0.0265	0.0160	0.0016	-0.0029	-0.0049
H(15A)	0.0257	0.0393	0.0132	0.0025	0.0058	-0.0018
H(15B)	0.0321	0.0271	0.0130	-0.0038	0.0032	-0.0008
H(15C)	0.0292	0.0263	0.0128	0.0034	0.0028	-0.0027

III.2 Analyse structurale

La résolution de la structure conduit aux coordonnées des atomiques x_i, y_i, z_i mais le plus important pour nous les chimistes c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés structurales et thermiques pour notre molécule. C'est-à-dire, la conformation moléculaire (les longueurs et angles entre les atomes...), et les mouvements de ces atomes dans la molécule (les vibrations d'agitations thermiques...). Ces résultats sont obtenus par diffraction des rayons X et par calcul théorique (méthode de DFT).

III.2.1 Longueur de liaison chimique

Soient $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ 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. \overline{AB} sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ et les coordonnées absolues $a\Delta X, b\Delta Y, c\Delta Z$ (figure III.1).



La longueur de la liaison AB

est donnée par:

$$AB^2 = a^2 (\Delta X)^2 + b^2 (\Delta Y)^2 + c^2 (\Delta Z)^2 + 2 ab \Delta X \Delta Y \cos \gamma + 2 bc \Delta Y \Delta Z \cos \alpha + 2 ca \Delta Z \Delta X \cos \beta \quad (\text{III.1})$$

III.2.2 Angle de valence

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (figure III.2), le produit scalaire entre deux vecteurs \vec{AB} et \vec{AC} est donnée par:

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

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

$\Delta X_B, \Delta Y_B, \Delta Z_B$ sont les coordonnées de AB.

$\Delta X_C, \Delta Y_C, \Delta Z_C$ sont les coordonnées de AC.

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

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

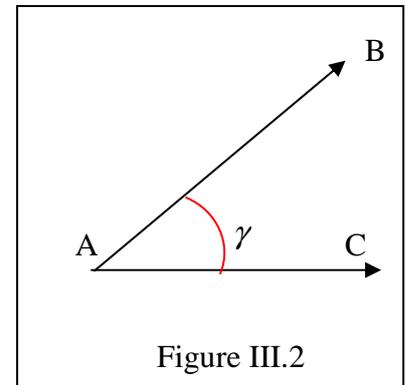


Figure III.2

III.2.3 Angle de torsion

Dans la description des molécules, on fait souvent intervenir l'angle de torsion : dans une chaîne d'atomes A, B, C, D, l'angle de torsion est l'angle dièdre entre les plans ABC et BCD.

Pour déterminer l'angle de torsion, on peut chercher l'angle entre les normales aux plans ABC et BCD. Ces normales sont obtenues en effectuant les produits vectoriels $\vec{AB} \wedge \vec{BC}$ et $\vec{CD} \wedge \vec{BC}$. On peut aussi utiliser la relation métrique dans le triangle AEF :

$$\cos \varphi = (AE^2 + EF^2 - AF^2) / 2 \cdot AE \cdot EF$$

On a aussi : $AE = l_{23} \sin \theta_2$

$$EF = l_{34} \sin \theta_3$$

$$AF^2 = AD^2 - DF^2 = l_{14}^2 - DF^2$$

$$DF = EB + BC + DH$$

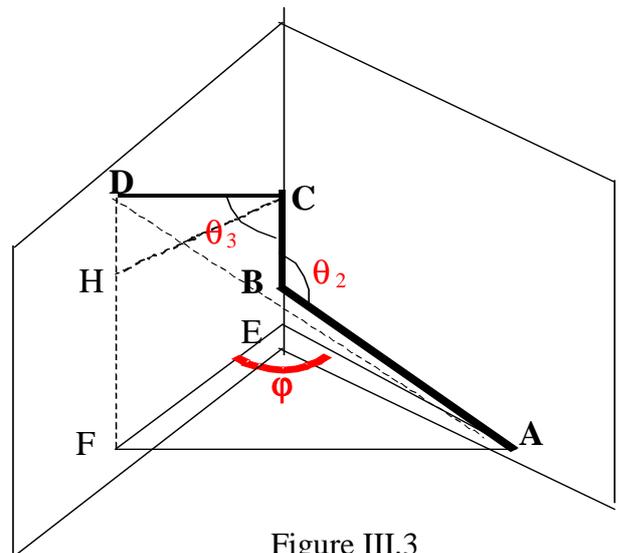


Figure III.3

$$\cos \varphi = \frac{l_{12}^2 + l_{23}^2 + l_{34}^2 - l_{41}^2 - 2l_{12}l_{23} \cos \theta_2 - 2l_{23}l_{34} \cos \theta_3 + 2l_{12}l_{34} \cos \theta_2 \cos \theta_3}{2l_{12}l_{34} \sin \theta_2 \sin \theta_3} \quad (\text{III.3})$$

On appelle angle de torsion, l'angle de rotation avec lequel la molécule tourne autour d'une liaison chimique (Figure III.3).

Les distances, les angles de valence et les angles de torsion obtenus que l'on peut comparer à ceux obtenus par les rayons X sont résumés respectivement dans les tableaux III.4, III.5 et III.6 avec leurs erreurs. L'examen des valeurs des distances interatomiques ainsi que les angles de valence et de torsion montre qu'elles sont en bon accord avec celles obtenues par les calculs théoriques (méthode de DFT). On peut voir que tous les paramètres calculés sont en accord avec les résultats des rayons X. Ces résultats représentent une bonne approximation, et peuvent fournir un point de départ pour calculer d'autres paramètres, tels que les propriétés électrostatiques de la molécule de DMACB.

Il est intéressant de noter que certains angles de valence et angles de torsion ont des valeurs légèrement différentes de celles expérimentales correspondantes, en raison du fait que les calculs théoriques ne considèrent que les molécules isolées dans la phase gazeuse, tandis que les résultats expérimentaux se réfèrent à des molécules dans le milieu de cristal.

Tableau III.4 Distances interatomiques en (Å) avec leurs erreurs affectées.

Atome 1	Atome 2	Distance		Atome 1	Atome 2	Distance	
		Rayons X	DFT			Rayons X	DFT
N1	C13	1.144 (3)	1.137	C4	C5	1.374 (3)	1.381
N2	C10	1.372 (3)	1.410	C5	C6	1.401 (3)	1.394
N2	C14	1.435 (3)	1.453	C6	C7	1.468 (3)	1.488
N2	C15	1.436 (4)	1.445	C7	C8	1.393 (4)	1.395
C1	C2	1.377 (3)	1.381	C7	C12	1.393(3)	1.386
C1	C6	1.397 (4)	1.394	C8	C9	1.382 (3)	1.377
C2	C3	1.384 (4)	1.390	C9	C10	1.393 (3)	1.398
C3	C4	1.391 (4)	1.390	C10	C11	1.394 (4)	1.387
C3	C13	1.438 (3)	1.444	C11	C12	1.382 (3)	1.391

Tableau III.5 Angle de valence (degré) du DMACB avec leurs erreurs affectées

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle		Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle	
			Rayons X	DFT				Rayons X	DFT
C10	N2	C14	120.9 (3)	116.0	C1	C6	C5	117.6 (2)	116.0
C10	N2	C15	121.2 (2)	117.3	C1	C6	C7	121.1 (2)	119.3
C14	N2	C15	117.9 (2)	112.3	C5	C6	C7	121.2 (2)	121.3
C2	C1	C6	121.4 (2)	121.0	C6	C7	C8	121.6 (2)	121.0
C1	C2	C3	119.9 (2)	120.1	C6	C7	C12	121.8 (3)	119.9
C2	C3	C4	119.9 (2)	121.0	C8	C7	C12	116.6 (2)	116.8
C2	C3	C13	120.2 (3)	118.4	C7	C8	C9	121.9 (2)	120.1
C4	C3	C13	119.8 (2)	120.8	C8	C9	C10	121.3 (3)	121.0
C3	C4	C5	119.8 (2)	120.8	N2	C10	C9	121.5 (3)	120.8
C4	C5	C6	121.3 (2)	117.4	N2	C10	C11	121.6 (2)	121.2
C7	C12	C11	121.8 (3)	119.2	C9	C10	C11	116.9 (2)	117.0
N1	C13	C3	180.0 (1)	180.0	C10	C11	C12	121.4 (2)	120.4

Tableau III.6 Angles de torsion (degré) du DMACB avec leurs erreurs affectées

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angle	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angle
C6	C1	C2	C3	24 (4)	C14	N2	C15	H14a	120,35(5)
C1	C2	C3	C4	0,70 (4)	C10	N2	C15	H15a	-59,42(6)
C1	C2	C3	C13	-179,37 (8)	C14	N2	C15	H15b	-121,16(6)
C2	C3	C4	C5	0,51 (4)	C10	N2	C15	H15b	59,06(7)
C13	C3	C4	C5	-179,42 (8)	C14	N2	C15	H15c	16,37(7)
C3	C4	C5	C6	-1,19 (4)	C10	N2	C15	H15c	-163,41(5)
C4	C5	C6	C1	0,66 (4)	C10	N2	C14	H14a	-45,08(8)
C4	C5	C6	C7	-179,64 (4)	C10	N2	C14	H14b	63,39(7)
C2	C1	C6	C5	0,58 (4)	C10	N2	C14	H14c	178,70(5)
C2	C1	C6	C7	-179,12 (4)	C15	N2	C14	H14c	-1,08(7)
C5	C6	C7	C8	-42,28 (6)	C15	N2	C14	H14b	-116,39(6)
C1	C6	C7	C8	137,42 (3)	C15	N2	C14	H14a	135,14(6)
C5	C6	C7	C12	137,55 (3)	C7	C6	C1	H1	,94(8)
C1	C6	C7	C12	-42,75 (3)	C5	C6	C1	H1	-178,70(5)
C12	C7	C8	C9	0,44 (4)	C6	C7	C12	H12	-,81(8)
C6	C7	C8	C9	-179,22 (8)	N2	C10	C11	H11	-1,14(8)
C7	C8	C9	C10	-1,65 (4)	N2	C10	C9	H9	10,60(8)
C15	N2	C10	C11	168,56 (4)	C9	C10	C11	H11	179,34(5)
C14	N2	C10	C11	-11,22 (7)	C11	C10	C9	H9	-169,87(5)
C15	N2	C10	C9	-11,93 (7)	C6	C1	C2	H2	176,12(6)
C14	N2	C10	C9	168,29 (4)	H1	C1	C2	H2	-4,07(9)
C8	C9	C10	N2	178,94 (7)	H4	C4	C5	C6	-175,06(6)
C9	C10	C11	C12	1,40 (4)	C6	C7	C12	C11	-178,87 (8)
C10	C11	C12	C7	-2,15 (4)	C4	C3	C13	N1	29,69 (9)
C8	C7	C12	C11	0,79 (4)	C12	C3	C13	N1	-53,25(9)

III.2.4 Liaison d'hydrogène

Toutes les erreurs en position de l'atome H produiront des erreurs fortement corrélées dans les populations dipolaires d'un hydrogène.

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes sont au nombre neuf (Tableau III.7). Dans le cristal DMACB, il y a quatre molécules dans la maille dans un système monoclinique. L'empilement moléculaire cristallin est présenté dans la figure III.5

Tableau III.7 Différentes liaisons hydrogène possibles

Donneur-H (Å)	Donneur...Accepteur (Å)	H...Accepteur (Å)	Donneur-H ...Accepteur (Å)
C8---H8 0.93	C8---N2 3.65	H8---N2 2.94	C8---H8---N2 133.41
C12---H12 0.93	C12---N2 3.65	H12---N2 2.94	C12---H12---N2 133.53
C14---H14A 1.08	C14---N1 3.57	H14A---N1 2.63	C14---H14A---N1 167.21
C15---H15A 0.96	C15---N1 3.58	H15A---N1 2.64	C15---H15A---N1 166.28
C14---H14C 0.96	C14---N1 3.78	H14C---N1 2.86	C14---H14C---N1 160.92
C15---H15C 0.96	C15---N1 3.78	H15C---N1 2.86	C15---H15C---N1 160.51

La figure III-4 montre les différentes liaisons hydrogènes possibles (traits rouge) responsables de l'empilement moléculaire dans la maille suivant les différentes directions de l'espace.

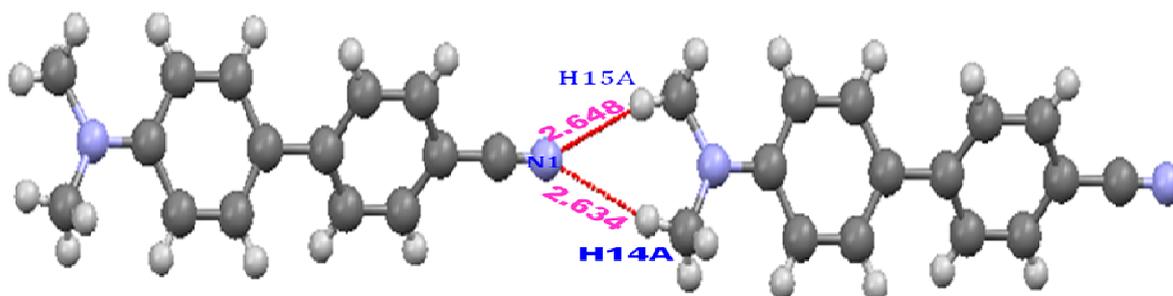


Figure III -4 Représentation des liaisons hydrogènes

III.2.5 Empilement moléculaire

Les caractéristiques générales de la structure ont été décrites précédemment à la température ambiante. Le DMACB est une molécule non plane. La valeur de l'angle dièdre entre les deux groupes aromatique est de 42° . La principale caractéristique de cette structure est que les quatre molécules de la cellule unitaire sont engagés dans quatre des chaînes formées par des chaînes infinies de liaison hydrogène des molécules coplanaires, comme le montre la figure III.5.

La conception des matériaux organiques les plus efficaces pour l'effet optique non – linéaire (ONL) est basé sur des unités moléculaires contenant des fragments électroniques délocalisés et très donneur d'électrons supplémentaire (D) et des accepteurs d'électrons (A) sur les groupes de la molécule. Le nuage électronique du mouvement donneur - accepteur rend la molécule fortement polarisée. La molécule du DMACB a été conçue à l'aide du groupement accepteur $\text{N} \equiv \text{C}$ - (cyano) qui a la capacité d'accepter le nombre le plus élevé, et le groupement donneur - $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (diméthyl amino) qui a le caractère le plus élevé du donneur. L'optimisation ab initio dans cette recherche montre que la molécule du DMACB est presque plane. La planéité peut affecter les propriétés optiques non linéaires de DMACB en raison de la rotation libre de deux cycles benzène. La molécule DMACB a deux cycles benzéniques reliés par une liaison covalente simple C- C, qui peut éventuellement arrêter la rotation libre et de faciliter le transfert de charge intramoléculaire.

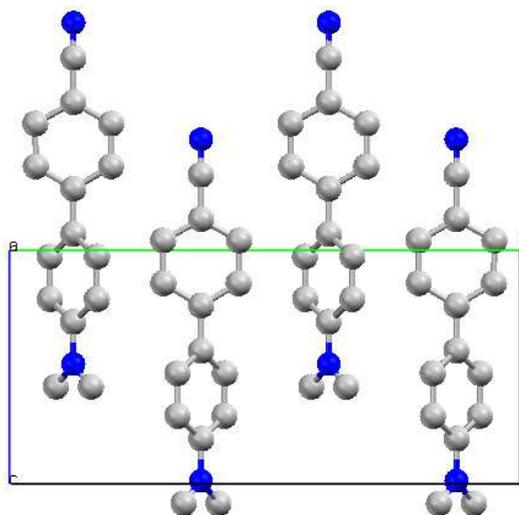


Figure III.5 Empilement de la molécule DMACB dans la maille cristalline

III.3 Analyse thermique

Dans un cristal contenant un ensemble de molécules pour lesquelles les forces interatomiques à l'intérieur d'un groupe sont supérieures aux forces externes (intramoléculaires, liaisons hydrogènes, liaisons de Van der Waals). Les modes de vibration peuvent être séparés en modes internes et externes. Les modes externes décrivent l'oscillation des molécules considérées comme unité rigide, par contre les modes internes impliquent une vibration au cours du temps des distances entre les noyaux des atomes.

Le modèle des groupes rigides suppose l'absence des modes de vibration internes et essaie de donner une interprétation des facteurs d'agitation thermique.

III.3.1 Description des paramètres d'agitation thermique dans une molécule rigide

Le déplacement d'une molécule rigide par rapport à une position moyenne peut se décomposer en une simple rotation $\vec{\lambda}$ suivie d'une translation t . Si \vec{r} est la position d'un atome, définie dans le repère moléculaire, le déplacement de l'atome peut s'exprimer par [64]:

$$\vec{u} = \vec{t} + D \cdot \vec{\lambda} \quad (\text{III.4})$$

Où, D est un tenseur dépendant de la rotation =
$$\begin{bmatrix} 0 & r_3 & -r_2 \\ -r_3 & 0 & r_1 \\ r_2 & -r_1 & 0 \end{bmatrix}$$

Le déplacement quadratique moyen de cet atome est obtenu par le produit direct de l'expression précédente, soit:

$$U_{ij} = T_{ij} + D^t \cdot S_{ij} + D \cdot S_{ji} + D \cdot L_{ij} \cdot D^T \quad (\text{III.5})$$

En général, S est une matrice non symétrique, équivalence à une rotation dont l'axe ne passe pas par le centre de la molécule. Cette matrice n'intervient que pour les molécules non symétriques.

III.3.2 Modèle des segments rigides

Afin d'améliorer le modèle T L S, un certain nombre de modèles ont été proposés où nous considérons en plus, des mouvements de libration entre les différents groupes rigides de la molécule [65,67].

Un exemple simple est montré sur la figure III.6 illustrant une rotation du groupement R autour de la liaison A-B.

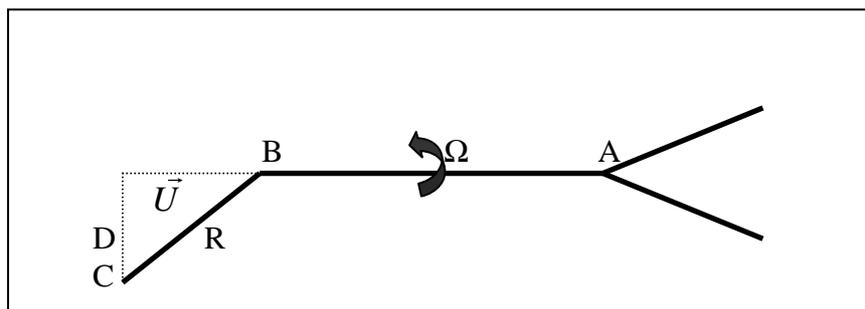


Figure III.6 Rotation du groupement R autour de la liaison A-B

Si l'amplitude de libration est faible, le mouvement se fera le long du vecteur

$$\vec{U} = \frac{A\vec{B} \wedge A\vec{C}}{|A\vec{B} \wedge A\vec{C}|} \text{ passant par le point C.}$$

Le module de l'amplitude de libration est le produit de la racine carrée du déplacement quadratique moyen U par la distance D du point C à l'axe de libration

$$\vec{D} = \frac{A\vec{B} \wedge A\vec{C}}{|A\vec{B}|}$$

Le tenseur d'agitation thermique de l'atome C appartenant au segment R, s'écrit donc :

$$U_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl} L_{kl} + H_{ijkl} S_{kl} + D^2 \Omega^2 n_i n_j \quad (\text{III.6})$$

Où $DL_{ij}D^T = G_{ijkl}L_{kl}$ et $D^T S_{ij} + DS^{*T} = H_{ijkl}S_{kl}$

Donc au déplacement moléculaire T, L et S, d'autres termes ($\Omega^2 D^2 n_i n_j$) correspondant au mouvement de libration sont rajoutés. Plusieurs axes de libration intramoléculaires peuvent être choisis et chacun d'eux agit sur un ou plusieurs atomes constituant la molécule.

Une analyse de molécule rigide, utilisant le programme THMAI1 [68] a été effectué à partir des tenseurs d'agitation thermique U_{ij} déterminées lors de l'affinement structural, Où, il s'agit de minimiser les quantités suivants :

$$R_w = \left[\frac{\sum w |U_{obs} - U_{cal}|^2}{\sum w U_{obs}^2} \right]^{1/2} \quad (III.7)$$

$$E.S.D = \left[\frac{\sum (w(U_{obs} - U_{cal}))^2}{(N_{obs} - N_{par})(6N / \sum w^2)} \right]^{1/2} \quad (III.8)$$

Où

N le nombre d'atomes inclus dans l'affinement et E.S.D est l'écart quadratique moyen.

N_{obs} est le nombre d'observations indépendants, N_{cal} est le nombre de paramètres pour les tenseurs T, L et S.

U_{obs} et U_{cal} sont respectivement, les coefficients d'agitation thermique déterminés par les rayons X calculés à partir des tenseurs T, L et S.

Tous d'abord, nous avons considéré les atomes non hydrogène de la molécule comme constituant un bloc rigide.

Les composantes des tenseurs T, L et S exprimées dans le système cristallin, sont reportées dans le tableau III.8.

L'analyse détaillée des paramètres de vibration est réalisée par la comparaison des tenseurs thermique observés U_{obs} et des tenseurs calculés U_{cal} , cette différence importante est illustrée dans le tableau III.9. Ceci nous a incité à introduire dans les calculs, les librations entre les groupes rigides. Nous avons donc considéré deux librations (**figure III.7**)

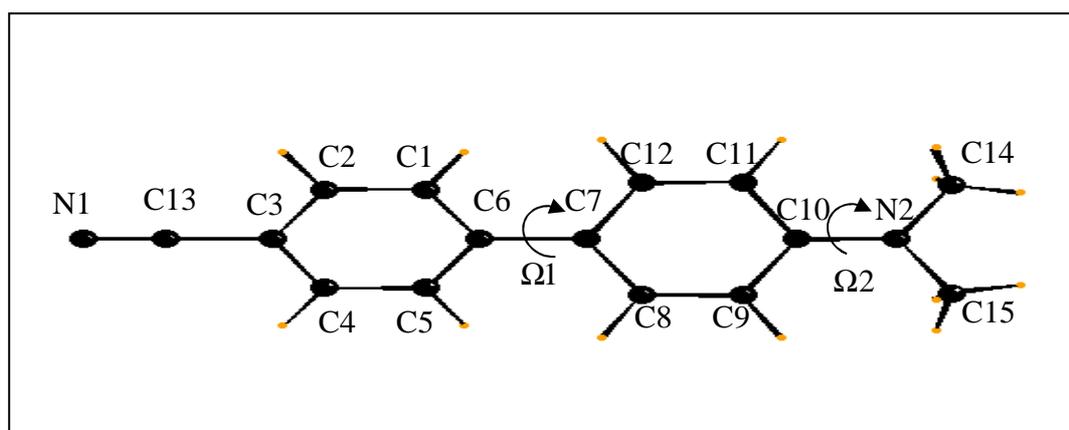


Figure III.7 libration entre les groupes rigides

- Libration autour de la liaison C6 C7 (groupe 1).
- Libration autour de la liaison C10 N2 (groupe 2)

Le programme ORTEP [69] nous a permis de tracer les ellipsoïdes thermiques des atomes de la molécule (Figure III.8). On remarque que l'agitation thermique est plus importante pour les atomes d'hydrogène, dans une direction perpendiculaire à la liaison C – C.

La méthode de traitement des atomes d'hydrogène par le modèle de la molécule rigide est satisfaisante dans une première approche de l'agitation thermique de ces atomes, mais nettement insuffisante puisqu'elle ne tient pas compte, des vibrations internes qui sont très importantes.

La structure obtenue a fait l'objet d'une déposition légale au *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) sous le code CCDC 876507.

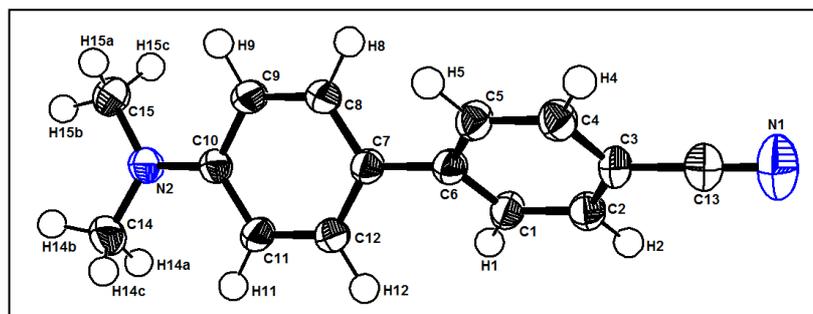


Figure III.8 Ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes de la molécule

Tableau III.8 : Paramètres du bloc rigide exprimés dans le système cristallin

T (rad ²)			L (Å ²)					
0.00136			0.01019					
-0.00006	0.00037		-0.00203	0.01029				
-0.00008	-0.00005	0.00044	-0.00031	-0.00013	0.01289			
S (rad Å)								
0.00029			-0.00001			0.00000		
0.00015			-0.00038			0.00010		
0.00014			0.00003			0.00000		

Tableau III.9 Tenseurs de vibration dans un système cristallin

ATOME	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	
N1	0.0327	0.0359	0.0119	0.0038	0.0071	-0.0002	Observé
	0.0240	0.0283	0.0109	0.0028	0.0060	0.0000	Calculé
	0.0087	0.0077	0.0010	0.0010	0.0011	-0.0002	Différence
N2	0.0139	0.0271	0.0091	-0.0061	0.0046	-0.0010	Observé
	0.0149	0.0209	0.0109	-0.0022	0.0061	-0.0001	Calculé
	-0.0010	0.0061	-0.0018	-0.0039	-0.0015	-0.0009	Différence
C1	0.0160	0.0132	0.0122	-0.0008	0.0074	0.0003	Observé
	0.0154	0.0133	0.0115	-0.0003	0.0065	0.0009	Calculé
	0.0006	-0.0001	0.0007	-0.0005	0.0009	-0.0006	Différence
C2	0.0154	0.0143	0.0114	0.0005	0.0062	0.0011	Observé
	0.0177	0.0159	0.0116	0.0011	0.0067	0.0016	Calculé
	-0.0022	-0.0016	-0.0002	-0.0007	-0.0005	-0.0005	Différence
C3	0.0131	0.0176	0.0097	0.0003	0.0050	-0.0005	Observé
	0.0170	0.01790	0.0109	0.0005	0.0060	0.0000	Calculé
	-0.0040	-0.0004	-0.0013	0.0001	-0.0010	-0.0004	Différence
C4	0.0157	0.0162	0.0109	-0.0027	0.0062	-0.0026	Observé
	0.0174	0.0163	0.0115	-0.0017	0.0064	-0.0017	Calculé
	-0.0017	-0.0001	-0.0006	-0.0010	-0.0002	-0.0009	Différence
C5	0.0157	0.0134	0.0118	-0.0014	0.0064	0.0005	Observé
	0.0154	0.0136	0.0115	-0.0021	0.00065	-0.0010	Calculé
	0.0003	-0.0002	0.0003	0.0007	0.0001	0.0016	Différence
C6	0.0133	0.0150	0.0103	-0.0013	0.0060	0.0002	Observé
	0.0128	0.0126	0.0109	-0.0012	0.0061	-0.0001	Calculé
	0.0005	0.0023	-0.0006	0.0000	-0.0001	0.0003	Différence
C7	0.0128	0.0110	0.0118	-0.0005	0.0064	0.0002	Observé
	0.0119	0.0124	0.0109	-0.0018	0.0061	-0.0001	Calculé
	0.0009	-0.0014	0.0009	0.0013	0.0003	0.0002	Différence
C8	0.0136	0.0168	0.0109	-0.0028	0.0055	-0.0004	Observé
	0.0130	0.0143	0.0115	-0.0032	0.0067	-0.0004	Calculé
	0.0006	0.0025	-0.0006	0.0004	-0.0012	-0.0001	Différence
C9	0.0150	0.0169	0.0115	-0.0035	0.0074	-0.0001	Observé
	0.0140	0.0162	0.0115	-0.0031	0.0071	0.0001	Calculé
	0.0010	0.0008	0.0000	-0.0006	0.0003	-0.0002	Différence
C10	0.0120	0.0124	0.0105	-0.0003	0.0054	-0.0003	Observé
	0.0131	0.0166	0.0109	-0.0023	0.0061	-0.0001	Calculé
	-0.0010	-0.0042	-0.0004	0.0020	-0.0007	-0.0002	Différence
C11	0.0137	0.0165	0.0112	-0.0028	0.0058	0.0003	Observé
	0.0125	0.0164	0.0115	-0.0034	0.0058	-0.0004	Calculé
	0.0012	0.0001	-0.0003	0.0005	0.0000	0.0008	Différence
C12	0.0152	0.0167	0.0113	-0.0038	0.0068	0.0002	Observé
	0.0124	0.0140	0.0115	-0.0028	0.0062	0.0000	Calculé
	0.0028	0.0027	-0.0002	-0.0011	0.0006	0.0002	Différence
C13	0.0182	0.0182	0.0128	0.0018	0.0062	0.0006	Observé
	0.0206	0.0230	0.0109	0.0017	0.0060	0.0000	Calculé
	-0.0024	-0.0048	0.0019	0.0001	0.0002	0.0006	Différence
C14	0.0143	0.0254	0.0124	-0.0026	0.0050	-0.0011	Observé
	0.0150	0.0267	0.0115	-0.0035	0.0049	-0.0010	Calculé
	-0.0007	-0.0012	0.0009	0.0008	0.0001	-0.0001	Différence
C15	0.0195	0.0237	0.0126	-0.0017	0.0100	0.0010	Observé
	0.0185	0.0249	0.0115	-0.0024	0.0081	0.0006	Calculé
	0.0009	-0.0013	0.0011	0.0007	0.0019	0.0004	Différence

En accord avec HIRSHFELD [70, 71], le déplacement quadratique moyen d'une paire d'atomes liés entre eux dans une molécule typiquement organique doit être presque le même le long de la direction de la liaison, c'est-à-dire que le rayon Z_{AB}^2 de l'ellipsoïde de vibration le long de la direction AB pour l'atome A doit être égal au rayon Z_{BA}^2 de l'atome B le long de AB ($\Delta_{AB} = Z_{AB}^2 - Z_{BA}^2$). HIRSHFELD estime que, pour une structure bien affinée, basée sur une bonne collection de données cette égalité devrait normalement être vérifiée à mieux que 10.10^{-4} \AA près. Les valeurs des déplacements quadratiques moyens (MSDA) pour toutes les paires d'atomes de notre molécule ont été calculées et sont reportés dans le tableau III.10.

Les valeurs soulignées correspondent à $\Delta_{AB} \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ pour toutes les paires d'atomes inclus dans une liaison ; on constate que la valeur moyenne de $\Delta_{AB} \leq 10.10^{-4} \text{ \AA}^2$.

Ce résultat montre que la molécule forme bien un groupe rigide.

Tableau III.10 Différences entre les déplacements quadratiques moyens (10000 MSDA) de toutes les paires d'atomes de la molécule

	C15	C14	C13	C12	C11	C10	C9	C8	C7	C6	C5	C4	C3	C2	C1	N2
N1	-4	4	13	-4	-6	-12	-4	-6	2	-7	-16	-17	-12	-15	-4	-16
N2	1	22	29	4	5	4	28	10	19	9	26	8	5	9	16	
C1	-5	-1	15	-4	13	-17	-7	11	-8	4	-9	2	-6	7		
C2	2	9	20	5	-2	-9	1	13	3	-3	-17	15	8			
C3	13	17	25	12	9	-1	10	12	14	4	-10	8				
C4	12	14	-2	15	10	-4	7	8	12	15	10					
C5	-4	-4	15	3	-11	-24	-10	-7	-14	9						
C6	8	10	20	4	0	-5	5	19	10							
C7	-5	1	11	5	-6	-14	-10	17								
C8	10	12	14	-12	-2	-5	6									
C9	5	-7	15	5	3	13										
C10	-6	16	25	-4	4											
C11	-8	11	16	1												
C12	1	9	13													
C13	-12	-6														
C14	-7															

CHAPITRE-IV : Analyse de la densité électronique

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

L'utilisation des données de rayons X aux grands angles pour obtenir les paramètres atomiques non biaisés repose sur l'hypothèse suivante : les électrons de valence ne contribuent plus à la valeur du facteur de structure atomique au-delà d'une certaine valeur de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ [75]. Seule subsiste la contribution des électrons du cœur, ce qui permet, en les supposant non déformés, d'accéder à des valeurs acceptables des paramètres atomiques. La courbe représentative du facteur de diffusion de la couche de valence $f_v(S)$ pour les éléments tels que C, N (Figure IV.1) prend des valeurs négligeables au-delà de $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\max} = 0.55 \text{ \AA}^{-1}$ (Annex.III). Cette valeur partage l'espace réciproque en deux zones : une zone bas indices LO (low order) et une zone hauts indices HO (high order). L'ensemble est habituellement appelé « full angle ». Pour les affinements HO, l'atome hydrogène pose un problème particulier à cause de l'absence d'électrons du cœur. D'autre part le nuage électronique de l'atome hydrogène engagé dans une molécule subit une contraction par rapport à l'atome isolé, correspondant à un facteur de diffusion plus étendu en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Néanmoins, la localisation des atomes d'hydrogène est possible comme l'a démontré HOPE [63] mais à condition d'enregistrer les réflexions aux plus hautes valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Pour certaines molécules notamment celles qui contiennent beaucoup d'atomes légers comme l'hydrogène, il est nécessaire d'avoir recours à la diffraction neutronique afin de déterminer avec certitude les paramètres de position et de vibration de ces atomes.

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

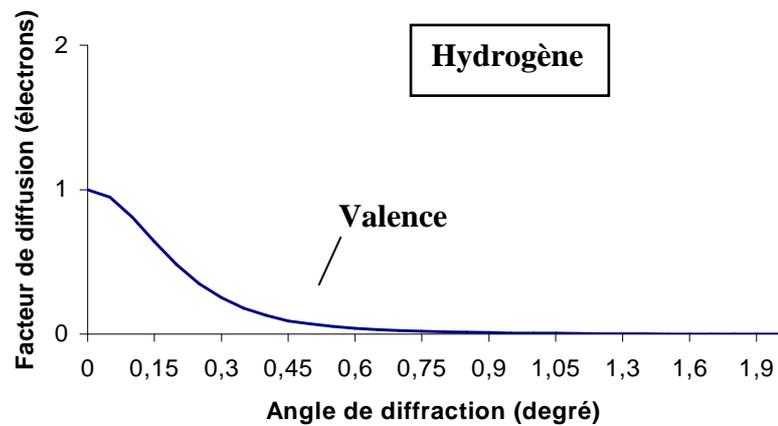
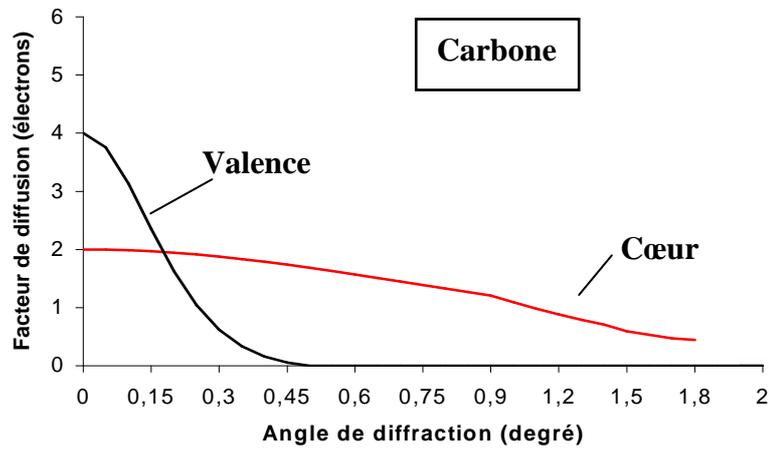
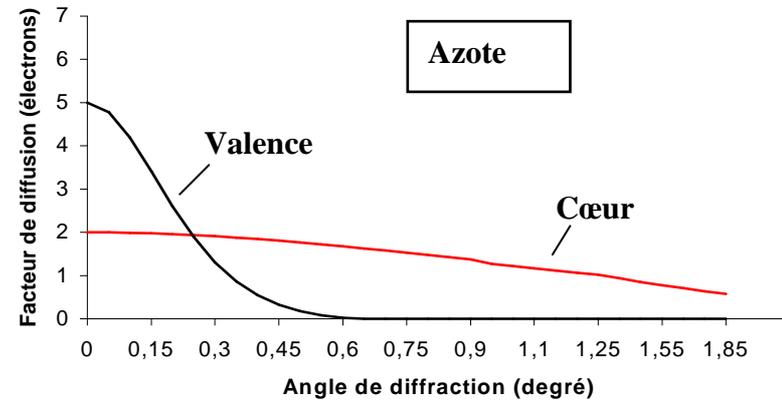


Figure IV.1 Facteurs de diffusion dans les couches de cœur et de valence pour chaque atome : C, N, et H

IV.1 Accès à la densité électronique, à partir des expériences de diffraction X [89,70]

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

$$P(s) = |\langle \psi_0 | D | \psi_0 \rangle|^2 \quad (IV.1)$$

où $\vec{S} = \vec{k} - \vec{k}_0$

avec \vec{k} et \vec{k}_0 les vecteurs d'onde des faisceaux diffusé et incident

$$\left| \vec{k} \right| = \left| \vec{k}_0 \right| = \frac{1}{\lambda} \quad \text{d'où} \quad \left| \vec{S} \right| = 2 \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

$$D = \sum_j D_j = \sum_j e^{-i2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{ij}} \quad (IV.2)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

où l'intégration se fait sur la maille.

Soit:

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

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

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

où encore :

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

$\delta(\vec{S}-\vec{X})$ est la fonction de Dirac à 3 dimension. L'intensité diffractée n'est donc nul si

$\vec{S} \neq \vec{X}$ et infinie si $\vec{S} = \vec{X}$. Pour un cristal de dimensions finies, on montre que l'intensité diffractée par le cristal est de la forme :

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

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

R : distance entre le centre diffusant et le récepteur

P : facteur de polarisation, s'écrit

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

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

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

Et déterminer

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

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

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

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

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

$\{\vec{a}_i\}$ et $\{\vec{a}_i^*\}$ sont respectivement les vecteurs de base du réseau direct et du réseau réciproque.

Dans ces conditions :

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

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

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

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

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

ou encore

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

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

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

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

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

IV.2 Approximation des pseudo-atomes rigides et facteur de température

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

Dans cette approximation, la densité électronique est donnée par :

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

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

L'expression (3) devient alors :

$$A(\vec{S}, \vec{Q}) = \int \sum_{j,l} \rho_j(\vec{r} - Q_{j,l}) e^{i.2\pi.\vec{S}.\vec{r}} .dv \quad (\text{IV.23})$$

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

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

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

On définit le terme :

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

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

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

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

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

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

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

On peut donc écrire :

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

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

Le terme \sum_l peut encore s'écrire :

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

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

Avec :

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

L'intensité diffractée s'écrit:

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

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

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

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

IV.3 Modèle de molécules rigides

Dans un cristal contenant des groupes moléculaires pour lequel, les forces inter atomiques à l'intérieur des groupes sont plus solides que les forces entre les groupes, les vibrations peuvent être séparées en modes internes et modes externes. Le modèle de groupe rigide suppose que les distances entre les noyaux des atomes de la molécule sont constants au cours du temps, ce qui revient à négliger les vibrations internes [90].

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

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

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

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

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

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

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

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

-1 pour une permutation non cyclique.

0 dans les autres cas.

Le déplacement quadratique moyen de l'atome défini par :

$$U_{ij} = \langle u_i \cdot u_j \rangle \quad (\text{IV.36})$$

S'écrit alors :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IV.4 Les modèles de pseudo atomes rigides et leur relation avec la détermination de la densité électronique

IV.4.1 Modèle des atomes sphériques

Le modèle des atomes sphériques est le modèle de pseudo atome le plus connu et utilisé. Ce modèle suppose que les atomes formant le cristal ont la structure électronique d'atomes isolés à symétrie sphérique et centrés sur les positions des noyaux. La densité électronique $\rho_k(\vec{r})$ de l'atome isolé n'a pas en général, une distribution sphérique, mais on peut la rendre sphérique en moyennant sur toutes les directions de l'espace. On obtient alors une densité $\rho_k(r)$ qui ne dépend que du module de \vec{r} . Dans ces conditions, le facteur de diffusion atomique isotrope et réel est donné par [76] :

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

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

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

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

IV.4.2 Méthode de la série différence de fourrier

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

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

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

Or :

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

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

avec

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

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

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

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

IV.4.3 Modèle de déformation (Hansen et Coppens) [77,78]

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

$$\rho_{atome}(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + P_v k'^3 \rho_{valence}(k' \vec{r}) + \sum_{l=0}^{1 \max} \sum_{m=-1}^{+1} k'' R_l(k'' \vec{r}) P_{1m} Y_{1m}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \quad (IV.47)$$

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

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

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

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

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

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

où ξ est constant pour une valeur de 1.

Les fonctions radiales sont telles que :

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

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

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

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

Où θ_j et ϕ_j sont les coordonnées polaires.

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

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

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

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

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

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

Cette normalisation permet de donner une idée intuitive du sens de migration des électrons à partir des valeurs initiales des coefficients de populations. Un coefficient de population égale à 1 correspond à un transfert d'un électron d'une région de l'espace à une autre si le pôle est d'ordre différent de 0. Pour l'ordre 0 il ajoute P_{100} électrons à l'atome.

IV.5 Détermination de la densité électronique

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

La détermination de la distribution de la densité électronique apparaît par conséquent potentiellement plus utile pour la compréhension des structures électronique des matériaux. Et pour effectuer cette étude, nous allons utilisés des modèles mathématiques tels que le formalisme de kappa et le modèle multipolaire proposé par Hansen et Coppens. Dans cette étude, nous allons effectués ces affinements grâce à un programme MOPRO [65].

IV.5.1 Formalisme Kappa

Le formalisme kappa [54] apporté une première amélioration au modèle des atomes isolés puisqu'il tient compte du changement des charges nettes des atomes et de l'extension ou de la contraction radiale de la distribution électronique de valence.

Cette variation des charges nettes atomiques est due au transfert d'électrons entre la couche de valence des atomes liés (transfert d'électrons qui affecte aussi la dépendance radiale de la distribution électronique). La distribution électronique d'un atome est exprimée par :

$$\rho_{\text{atome}}(r) = \rho_{\text{coeur}}(r) + P_v \kappa^3 \rho_{\text{valence}}(\kappa r) \quad (\text{IV.55})$$

Où $\rho_{\text{coeur}}(r)$ représente la densité des électrons du cœur qui est infiniment moins affectée par l'interaction entre les atomes, ρ_{valence} , la densité d'électrons de valence, est modifiée par κ , paramètre de contraction– dilatation.

Si κ est supérieur à 1, la couche de valence est contractée par contre s'il est inférieurs à 1, elle est dilatée. Et P_v représente la population de la couche de valence. Les coefficients de la population de valence P_v ont été employés pour estimer les charges partielles sur les différents atomes selon l'équation :

$$q = n - P_v \quad (\text{IV.56})$$

Où n est le nombre d'électrons de valence de l'atome neutre et isolé et Cette définition de la charge est un moyen d'accéder à la charge atomique nette.

IV.5.2 Modèle multipolaire

Une description plus précise de la densité électronique de l'atome exige modèle tenant compte de l'asphéricité des électrons de valence puisque L'environnement des atomes dans le cristal est non sphérique. Le modèle le plus utilisé est celui proposé par Hansen Coppens [66,67] qui décrit la densité électronique de l'atome par

$$\rho_{\text{atome}}(\vec{r}) = \rho_{\text{coeur}}(\vec{r}) + P_v k^3 \rho_{\text{valence}}(k' \vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^{+l} k^l R_l(k'' \vec{r}) P_{lm} Y_{lm}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \quad (\text{IV.57})$$

Dans ce formalisme $\rho_{\text{coeu}}(\vec{r})$ représente la densité des électrons de coeur l'atome qui est infiniment moins affectée par l'interaction entre atomes et que, peut considérer comme non perturbée. $\rho_{\text{valence}}(\vec{r})$ est la densité des électrons de la couche de valence, modifiée par k' appelé paramètre de contraction/dilatation. P_v et P_{lm} , représentent les populations de valence et multipolaire. Et les autres termes sont déjà cités dans le deuxième chapitre. La double sommation exprime la déviation de la distribution de la densité électronique par rapport à, la symétrie sphérique.

Le développement est tronqué en général à l'ordre $l_{\text{max}}=3$, le nombre de paramètre à affiner s'élevé donc à 2 (3 coordonnées +6 facteurs de température + $P_v + k' + k'' + 1$ monopole+ 3 dipôles+ 5 quadripôle + 7 octipôles) pour chaque atome. Dans une unité asymétrique de N atomes, on aura donc $27*N$ paramètres à affiner, ceci nécessite bien sûr un grand nombre d'observations.

Pour contourner ce problème et donc avoir une meilleur estimation de ces paramètres, on procède à leur réduction, en tenant compte des équivalences chimiques et de l'invariance des harmonique sphériques eu égard la présence de sites de symétrie atomique.

IV.5.3 Réduction des populations

Dans les modèles utilisant un développement multipolaire, les harmoniques sphériques sont décrites en fonction des coordonnées dans des systèmes d'axes locaux

orthogonaux. Ces derniers sont centrés sur les atomes et restent invariants par une rotation. Ainsi nous pouvons réduire le nombre de coefficients de population P_{lm} à affiner en orientant judicieusement ces systèmes en fonction des symétries moléculaires.

Nous avons donc contraint les atomes ayant le même environnement chimique à avoir les mêmes paramètres de contraction-dilatation κ et κ' . Les symétries locales et les types de déformation imposée aux différents atomes de la molécule DMACB sont reportés dans le tableau IV.1. Les repères locaux choisis, relatifs à chacun des atomes de la molécule DMACB sont représentés sur la figure IV.1.

Tableau IV.1 : Symétries locales et types de déformation imposée aux atomes de la molécule

Atomes	Type de déformation	Symétrie locale
N1	1	m_z
N2	2	m_z
C10, C13	3	m_z
C1, C2, C4, C5, C8, C9, C11, C12	4	m_z
C3, C6, C7	5	m_z
C14, C15	6	m_z
H1, H2, H4, H5, H8, H9, H11, H12, H14a, H14b, H14c, H15a, H15b, H15c	7	$m_z m_y$

Les fonctions de types Slater ont été choisies pour décrire les fonctions radiales R_l de tous les atomes. Les paramètres utilisés pour ces fonctions sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : Valeurs des paramètres intervenant dans l'expression de la fonction radiale

Ordre de pôle	0	1	2	3	4
	Monopôle	Dipôle	Quadripôle	Octipôle	Hexadécapôle
$n_l(C, N)$	2	2	2	3	4
$\xi_1(C) (\text{Å}^{-1})$	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
$\xi_1(N) (\text{Å}^{-1})$	5.06	5.06	5.06	5.06	5.06
$n_l(H)$	2	2	0	0	0
$\xi_1(H) (\text{Å}^{-1})$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

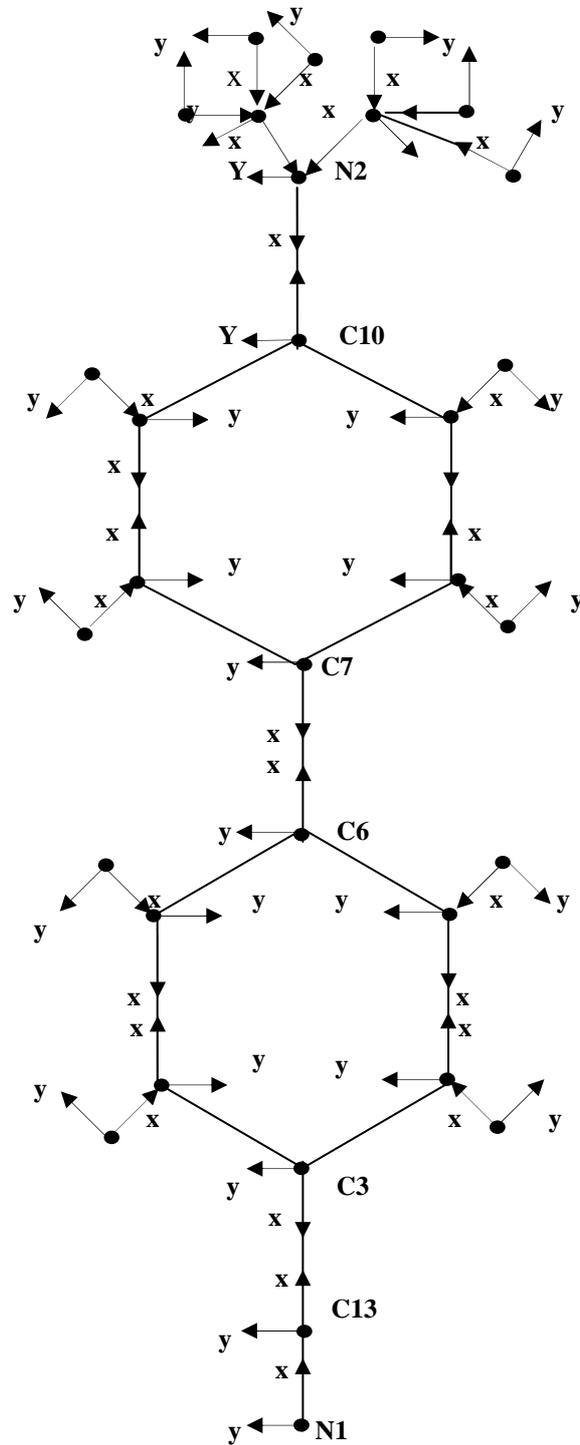


Figure IV.2 Représentation des repères locaux de différents atomes

IV.6 Affinement kappa et multipolaire

IV.6.1 Affinement de Kappa

L'affinement kappa a été réalisé en prenant toutes les réflexions dont l'intensité vérifie $I \geq 3\sigma(I)$. Au terme de quelques cycles d'affinement des coefficients de contraction-dilatation k et des coefficients de population de valence en appliquant la méthode des moindres carrés, les facteurs de confiance se sont réduits aux valeurs données dans le tableau IV.3. Les coefficients de population de valence ainsi que les coefficients de contraction-dilatation k à l'issue de cet affinement sont représentés dans le tableau IV.4.

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

Tableau IV.3 Facteur de confiance de l'affinement Kappa

No	N_v	R	K
3264	18	0,0680	0,14241

Tableau IV.4 Coefficients de population de valence et charges nettes atomiques (e^-)

Atomes	kappa 1	kappa 2	P _v	Q
N1	0.99423	1.00000	5.018	-0.018
N2	0.99830	1.00586	5.215	-0.215
C1	0.99813	0.81085	4.057	-0.057
H1	1.16899	1.13602	0.923	0.076
C2	1.00717	0.70307	4.057	-0.057
H2	1.16899	1.13602	0.923	0.076
C3	0.96909	0.77332	4.044	-0.044
C4	1.00717	0.70307	4.057	-0.057
H4	1.16899	1.13602	0.923	0.076
C5	0.99813	0.81085	4.057	-0.057
H5	1.16899	1.13602	0.923	0.076
C6	0.99786	1.00316	4.122	-0.122
C7	0.99786	1.00316	4.122	-0.122
C8	1.00717	0.70307	4.057	-0.057
H8	1.16899	1.13602	0.923	0.076
C9	0.97150	0.87715	4.057	-0.057
H9	1.16268	1.00000	0.923	0.076
C10	1.02394	0.91706	3.991	0.009
C11	1.01808	1.09583	4.057	-0.057
H11	1.16268	1.00000	0.923	0.076
C12	1.00717	0.70307	4.057	-0.057
H12	1.16899	1.13602	0.923	0.076
C13	1.00259	0.91186	4.018	-0.018
C14	0.98613	1.13020	3.874	0.126
H14A	1.15702	0.66793	0.977	0.022
H14B	1.15702	0.66793	0.977	0.022
H14C	1.15702	0.66793	0.977	0.022
C15	0.98613	1.13020	3.874	0.126
H15A	1.15702	0.66793	0.977	0.022
H15B	1.15702	0.66793	0.977	0.022
H15C	1.15702	0.66793	0.977	0.022

IV.6.2 Affinement multipolaire

Nous avons développé la densité de valence jusqu'au niveau des octupoles ($l=3$) pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène ; et jusqu'au niveau des dipôles pour les atomes d'hydrogène. Les populations P_m à affiner figurent dans le tableau IV.6.

Après convergence de tous les paramètres, nous avons obtenus les facteurs de confiance donnés par le tableau IV.5. Nous remarquons que ces facteurs ont diminué par rapport à ceux obtenus avec l'affinement à grands angles. Ces résultats confirment le choix de notre modèle et prouvent sa capacité à décrire la densité électronique dans ce type de composé.

Nous avons commencé l'affinement multipolaire par la prise en compte des paramètres de position et d'agitation thermique, de population de valence et des coefficients k obtenus au paragraphe précédent. Nous avons libéré par la suite les coefficients multipolaires (Tableau IV.6) en alternance avec quelques cycles d'ajustement des positions et des autres paramètres. En fin d'affinement nous avons libéré les coefficients k' .

Les coefficients de population de valence sont rassemblés avec les valeurs des paramètres multipolaires à la fin de l'affinement dans le tableau IV.7.

Tableau IV.5 : Facteurs de confiance de l'affinement multipolaire.

	NO	NV	R	K
Affinement multipolaire	3062	52	0,0768	0,141728

Tableau IV.6 : Paramètres P_{lm} affinables (1 : paramètre affiné ; 0 : paramètre non affiné)

Atomes	Monopôles	Dipôles			Quadripôles					Octapôles						
	00	11+	11-	10	20	21+	21-	22+	22-	30	31+	31-	32+	32-	33+	33-
N1	1	1	1	0	1	0	0	1	1	0	1	1	0	0	1	1
N2	1	1	1	0	1	0	0	1	1	0	1	1	0	0	1	1
C10,C13	1	1	1	0	1	0	0	1	1	0	1	1	0	0	1	1
C1, C2, C4, C5,	1	1	1	0	1	0	0	1	1	0	1	1	0	0	1	1
C3,C6	1	1	1	0	1	0	0	1	1	0	1	1	0	0	1	1
C14, C15	1	1	1	0	1	0	0	1	1	0	1	1	0	0	1	1
H1, H2, H4, H5, H8, H9, H11, H12, H14A, H14B, H14C, H15A, H15B, H15C	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau IV.7 Valeurs des paramètres multipolaires affinés pour chaque atome.

d = dipôle, q = quadripôle, O = octapôle

	P _v	d1	d2	d3	q1	q2	q3	q4	q5	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7
N1	5.006	-0.079	-0.743	-0.044	0.348	-0.12	0.047	0.691	1.295	0.578	-0.015	1.172	0.474	-1.35	1.074	0.568
N2	5.216	0.005	0	0	-0.019	0	0	-0.006	0	0	-0.21	0	0	0	-0.024	0
C1	4.045	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272	0
C2	4.045	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272	0
H1	0.924	0	0.145	0.068	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3	4.045	0.026	0	0	-0.188	0	0	-0.02	0	0	0.011	0	0	0	-0.278	0
H2	0.924	0	0.145	0.068	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C4	4.045	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272	0
H4	0.924	0	0.145	0.068	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C5	4.045	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272	0
H5	0.924	0	0.145	0.068	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6	4.123	0.028	0	0	-0.193	0	0	-0.022	0	0	0.026	0	0	0	-0.275	0
C7	4.123	0.028	0	0	-0.193	0	0	-0.022	0	0	0.026	0	0	0	-0.275	0
C8	4.045	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272	0
H8	0.924	0	0.145	0.068	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C9	4.045	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272	0
H9	0.924	0	0.145	0.068	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C10	3.991	0.07	0	0	-0.122	0	0	-0.066	0	0	0.025	0	0	0	-0.265	0
C11	4.045	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272	0
H11	0.924	0	0.145	0.068	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C12	4.045	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272	0
H12	0.924	0	0.145	0.068	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C13	4.006	-0.409	1.149	0.013	-0.969	-0.402	0.111	0.436	0.098	-1.694	-0.434	-0.163	-1.335	0.618	-0.847	-2.482
C14	3.875	0	0	-0.088	-0.089	0	0	0	0	0.227	0	0	0	0	0.151	0
C15	3.875	0	0	-0.088	-0.089	0	0	0	0	0.227	0	0	0	0	0.151	0
H14A	0.974	0	0	0.155	0.075	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H14B	0.974	0	0	0.155	0.075	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H14C	0.974	0	0	0.155	0.075	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H15A	0.974	0	0	0.155	0.075	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H15B	0.974	0	0	0.155	0.075	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

IV.7 Cartes de densité de déformation électronique

IV.7.1 Cartes de densité de déformation expérimentale

La densité électronique de déformation expérimentale est calculée à partir des paramètres structuraux expérimentaux.

Ces paramètres permettent également de calculer les facteurs de structure des atomes selon le modèle sphérique. En cristallographie conventionnelle, la densité électronique de déformation s'exprime par :

$$\Delta \rho (r) = V^{-1} \sum_h \left[|F_{obs}(h)| e^{i\varphi_{obs}(h)} - \kappa |F_s(h)| e^{i\varphi_s(h)} \right] e^{-2i\pi hr} \quad (IV.58)$$

où κ est le paramètre qui permet de mettre les facteurs de structure calculés F_{sph} et observés F_{obs} à la même échelle.

Nous avons établi dans différentes sections de la molécule DMACB (Figure IV.3) ;

nous avons étudié quatre plans pour visualiser la répartition de densité ; Pour toutes les cartes, le pas de contour est de $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Les densités électroniques positive et négative sont représentées par des traits pleins (bleu) et en pointillés (rouge) respectivement.

IV.7.2 Cartes de densité de déformation dynamique

Les paramètres de déformation permettent de calculer les facteurs de diffusion des atomes déformés, et on peut ainsi obtenir les facteurs de structures F_{mul} calculés à partir du modèle utilisé, les quelles interviennent dans le calcul de densité de déformation [67,68].

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

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left[\left| F_{mul}(\vec{H}) \right| e^{i\varphi_{mul}(\vec{H})} - \left| F_{sph}(\vec{H}) \right| e^{i\varphi_{sph}(\vec{H})} \right] e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad (IV.59)$$

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

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

Les figures (IV.3-a-), (IV.3-b-), (IV.3-c) et (IV.3-d) illustrent la densité de déformation sur le long des liaisons de la molécule DMACB. Nous remarquons que l'introduction des paramètres multipolaires dans le calcul de la densité électronique de déformation, a pour effet d'augmentation la hauteur des pics de densité et de centrer les maxima sur les liaisons.

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

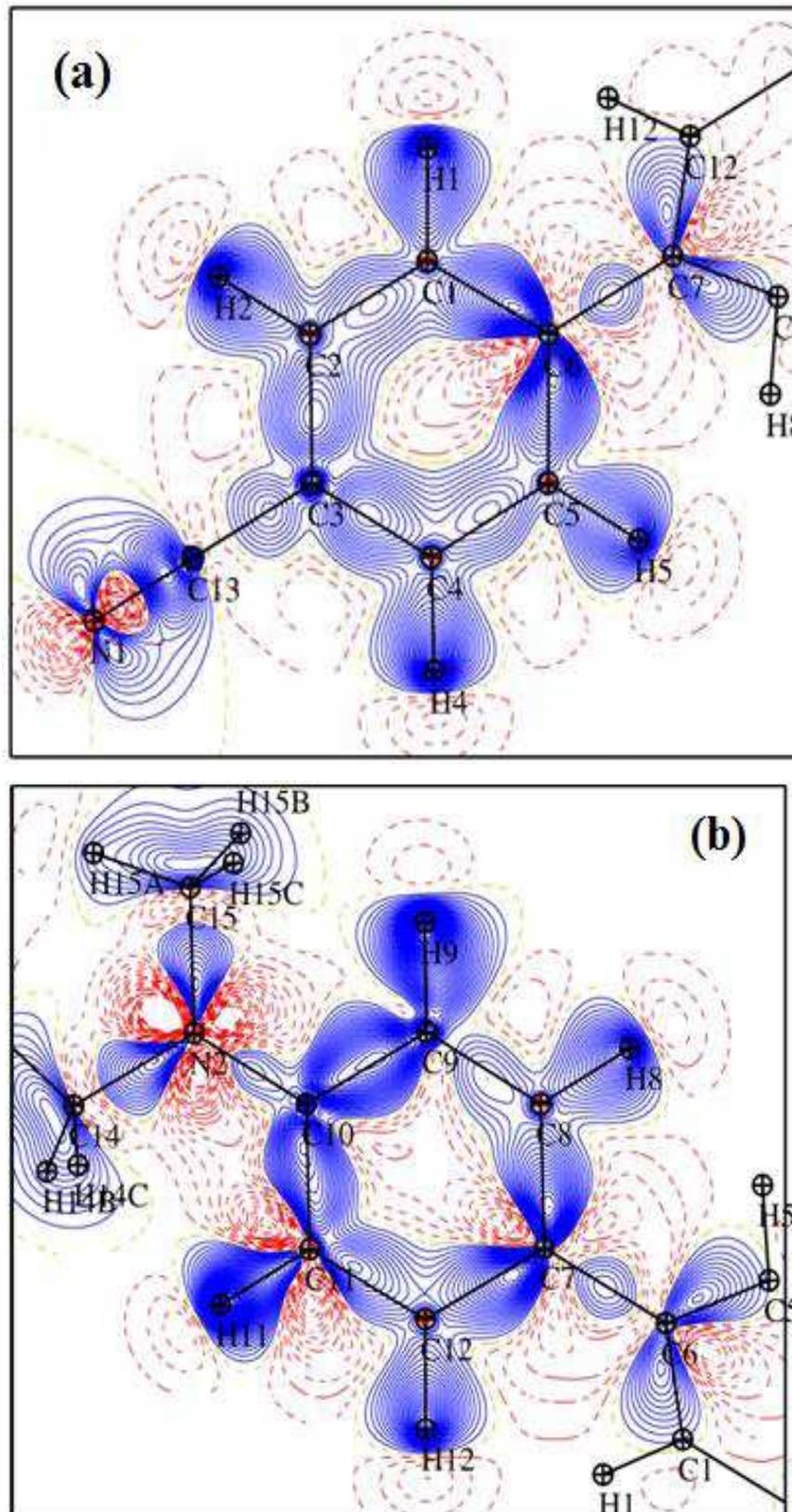


Figure IV.3 Carte de déformation avec un pas du contour $0.05 e - \text{\AA}^3$. Densité positive en rouge et négative en bleu: (a) le plan du premier cycle aromatique : (b) le plan du second cycle aromatique

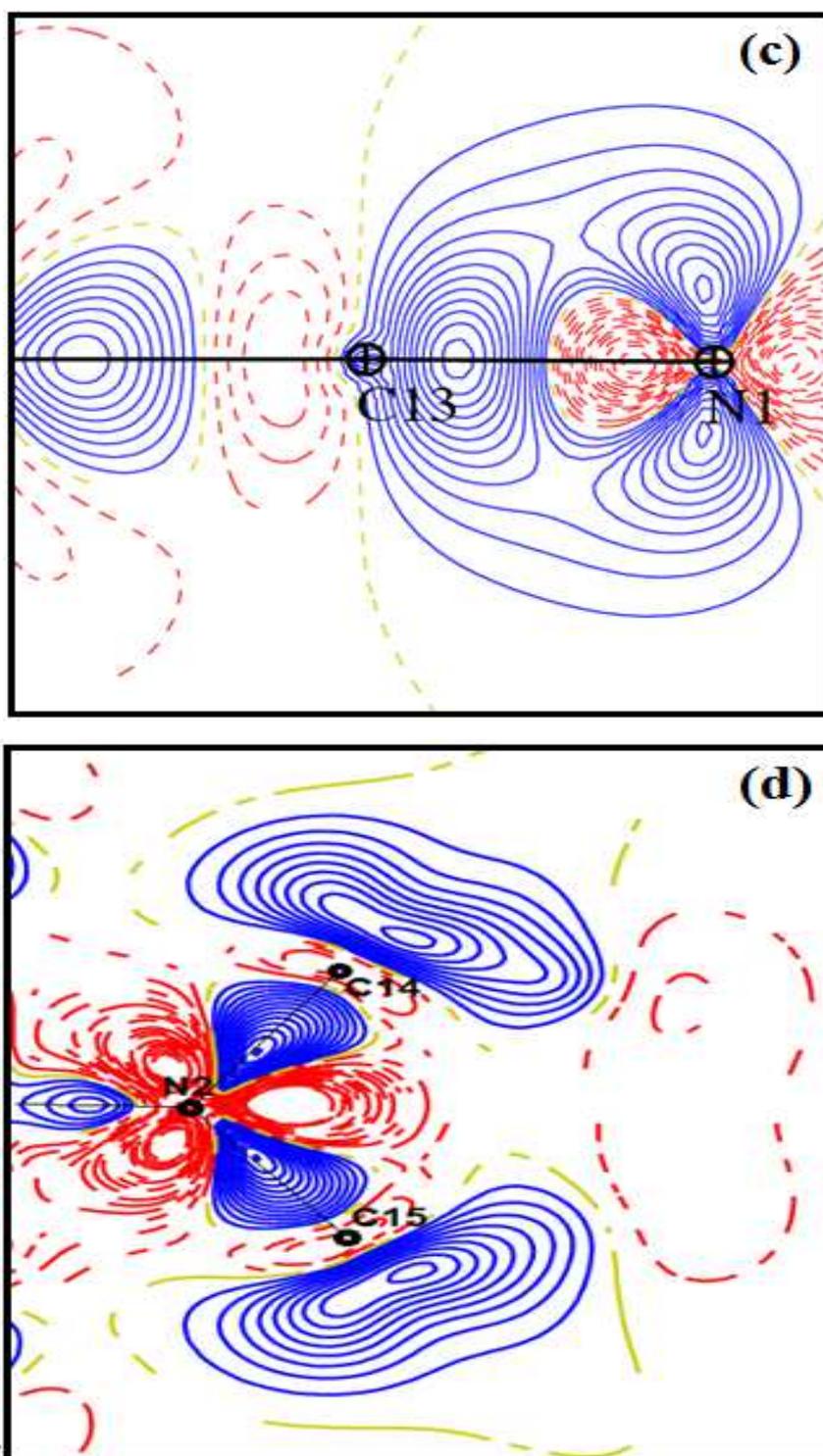


Figure IV.3 Carte de déformation avec un pas du contour 0.05 e⁻ Å⁻³. Densité positive en rouge et négative en bleu: (c) le plan du groupe cyano ;(d) le groupe dimethyl amino)

Interprétation des cartes de densités :

Les figures IV.3 (a) représente la répartition de la densité électronique dans le plan du premier cycle aromatique contenant les atomes C (1), C (2), C (3), C (4), C (5) et C (6); Dans ce plan, nous remarquons une accumulation de la densité électronique au milieu des liaisons. Nous observons aussi que les pics de densité sont quasiment centrés et ne présentent pas la même hauteur pour les liaisons équivalentes

Les figures IV.3 (b) représentent la répartition de la densité électronique dans le plan du second cycle aromatique contenant les atomes de carbone C (7), C (8), C (9), C (10), C (11) et C (12).

Nous remarquons une accumulation de la densité électronique au milieu des liaisons. Nous observons aussi que les pics de densité sont quasiment centrés et ne présentent pas la même hauteur pour les liaisons équivalentes.

Les figures IV.3 (c) représentent la répartition de la densité électronique dans le groupement cyano contenant les C(13),N(1) atomes, la distribution des électrons sont symétrique le long de la liaison C(13)-N(1) ; nous observons que les répartitions de densité électronique sont quasiment centrées au milieu de la liaison chimique formé par le groupe electro-accepteur (cyano).

Les figures IV.3 (d) représentent la répartition de la densité électronique dans le groupement diméthyl amino contenant les N(2), C(14),C(15) atomes, nous remarquons aussi que les pics de la densité électronique dans la liaison N (2)-C (14) et N (2)-C (15) sont centrés vers l'azote

N (2) formé par le groupement donneur d'électrons (N (CH₃)₂).

V.7.3 Cartes de densité de déformation dans le plan de la liaison hydrogène

La figure IV.4 représente la densité électronique dans le plan des liaisons hydrogène existant dans la molécule DMACB (tableau III.11). Nous avons représenté uniquement la carte de densité de déformation dynamique. Les liaisons hydrogène sont représentées sur la carte par les traits discontinus en rouge.

La densité électronique dans les liaisons hydrogène intermoléculaire présente une déficience de charge entre le donneur et l'accepteur de la molécule. L'analyse de la hauteur des pics montre que cette déficience est plus importante pour le cas de la liaison hydrogène que nous avons qualifié de fortes dans le paragraphe III.3.4. En effet, pour la liaison C8---H8---N2, dont la distance donneur- accepteur est le plus courte.

Alors que pour les autres liaisons hydrogène nous notons que la déficience est nettement plus faible, comme, la liaison C12---H12---N2.

Des calculs théoriques de la distribution de la densité électronique [69,70] ont montré que la déficience de charge est principalement due à la contribution électrostatique qui est le terme le plus important dans l'énergie de liaison.

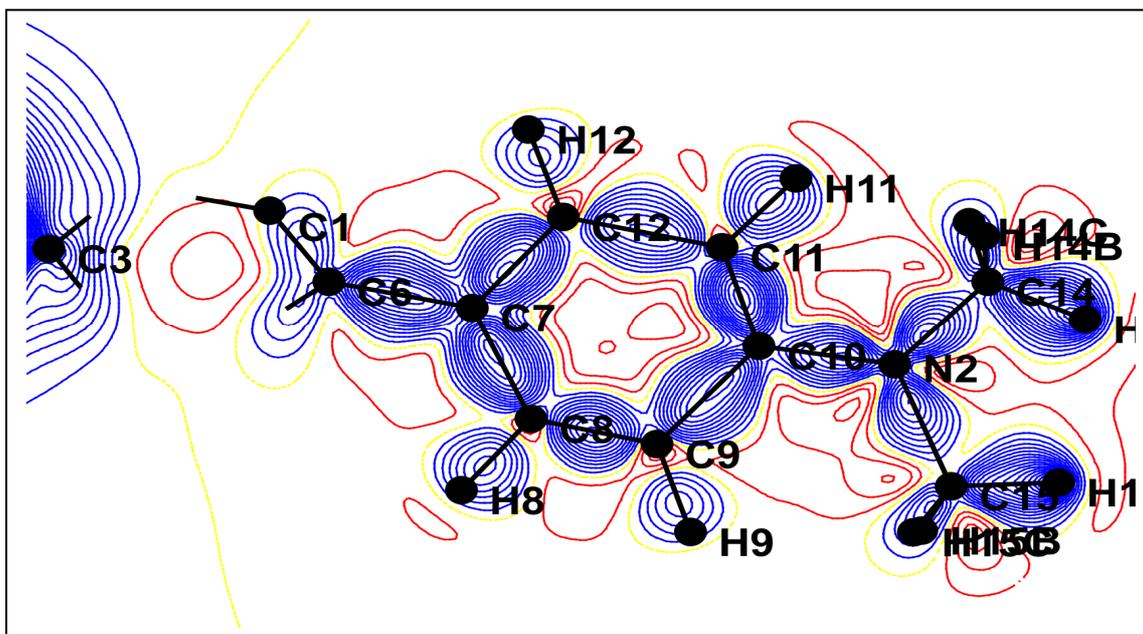


Figure IV.4 Carte de déformation de densité électronique dans le plan de la liaison hydrogène ; pas de contour $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

IV.7.3 Cartes de densité de déformation résiduelle

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

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{mul}(\vec{r})$$

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(|F_{obs}(\vec{H})| - |F_{mul}(\vec{H})| \right) \cdot e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad (IV.60)$$

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

En ce qui concerne le composé étudié, l'absence presque totale de pics de densité (Figure IV.5) montre bien à quel point le modèle utilisé est efficace pour décrire la densité de distribution de charges dans ce cristal. Ces cartes témoignent également de l'efficacité du formalisme de traitement du spectre brute de diffraction et de l'exactitude des corrections apportées.

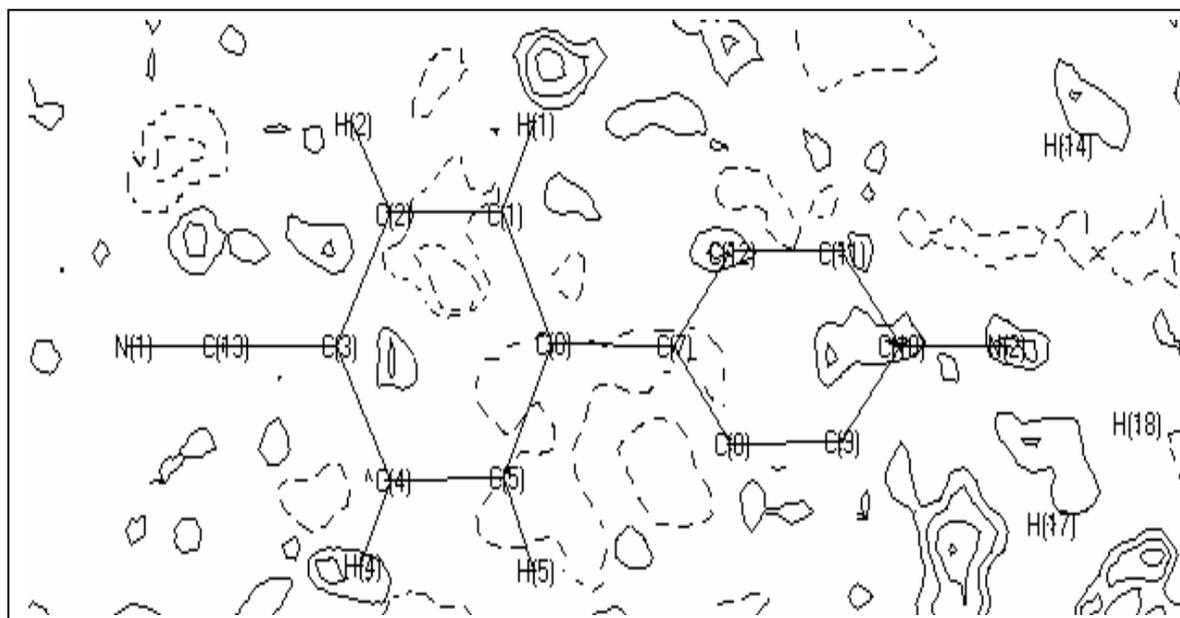


Figure IV.5 Densité déformation résiduelle. Pas de contours = 0.05 eÅ⁻³

CHAPITRE-V : Propriétés Electrostatiques

V.1 Calcul des charges atomiques

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

$$q_\mu = P_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} P_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu} \quad (\text{V.1})$$

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

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

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} q_\mu \quad (\text{V.2})$$

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

Tableau V.1 Charges nettes des atomes de la molécule DMACB

ATOMES	MNDO	AM1	PM3	MINDO/3
C1	-0.0526	-0.1223	-0.0981	-0.0305
C2	-0.0099	-0.0810	-0.0607	0.0076
C3	-0.0178	-0.0265	0.0146	0.0099
C4	-0.0127	-0.0836	-0.0636	0.0065
C5	-0.0480	-0.1161	-0.0904	-0.0328
C6	0.0150	0.0116	0.0237	0.0581
H1	0.0592	0.1309	0.1042	0.0042
H2	0.0615	0.1321	0.1033	0.0079
H4	0.0623	0.1335	0.1045	0.0077
H5	0.0582	0.1293	0.1018	0.0077
C7	-0.1213	-0.1184	-0.1241	-0.0467
C8	0.0265	-0.0480	-0.0132	0.0287
C9	-0.1347	-0.1981	-0.1831	-0.1155
C10	0.1659	0.1284	-0.0068	0.1795
C11	-0.1398	-0.2064	-0.1920	-0.1012
C12	0.0234	-0.0527	-0.0199	0.0347
H8	0.0467	0.1153	0.0845	0.0106
H9	0.0535	0.1223	0.1027	0.0156
H11	0.0581	0.1283	0.1101	0.0035
H12	0.0486	0.1184	0.0890	0.0030
C13	-0.0458	-0.0930	-0.0962	0.0922
N1	-0.0906	-0.0401	-0.0623	-0.1578
N2	-0.4010	-0.3080	0.0633	-0.1282
C14	0.2408	-0.0260	-0.0423	0.0996
H14a	-0.0142	0.0623	0.0258	-0.0004
H14b	-0.0405	0.0410	0.0106	-0.0416
H14c	0.0012	0.0824	0.0493	0.0010
C15	0.2430	-0.0259	-0.0459	0.1234
H15a	-0.0324	0.0533	0.0231	-0.0454
H15b	0.0000	0.0738	0.0357	0.0157
H15c	-0.0025	0.0833	0.0524	-0.0170

V.2 Moment dipolaire moléculaire

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

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{r}_i q_i + \sum_i \vec{\mu}_i \quad (\text{V.3})$$

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

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

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

La charge atomique nette q_i est déterminée par $q_i = Z_i - (P_{ic} + P_{iv} + P_{i00})$

Z_i est la charge du noyau de l'atome i

P_{ic} et P_{iv} sont les coefficients de population des fonctions $\rho_{i \text{ coeur}}$ et $\rho_{i \text{ valence}}$, P_{i00} est égal à zéro d'après le choix des axes locaux.

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

$$\begin{aligned} \mu_x &= \sum x_i q_i + \sum \mu_{ix} \\ \mu_y &= \sum y_i q_i + \sum \mu_{iy} \\ \mu_z &= \sum z_i q_i + \sum \mu_{iz} \end{aligned} \quad (\text{V.4})$$

Le module du vecteur moment dipolaire est:

$$\left| \vec{\mu}_c \right| = 4.803 \left(\vec{\mu}^T G \vec{\mu} \right)^{1/2} \quad (\text{V.5})$$

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

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

Dans le système d'axes de la maille, il est difficile de repérer l'orientation du vecteur $\vec{\mu}$ par rapport à l'orientation de la molécule dans la maille.

Il est donc souvent plus aisé de déterminer le vecteur moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires qui tient compte des symétries de la molécule.

V.2.1 Moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires

Le choix de l'origine et des vecteurs de base du système d'axes moléculaires est arbitraire sauf dans le cas des molécules chargées (ions).

Pour une interprétation pratique des résultats, l'origine est choisie au centre de masse G de l'entité chargée et le système d'axes moléculaires est choisi orthogonal.

Soient \vec{e}_i les vecteurs de base du système moléculaire et \vec{a}_i les vecteurs de base du système cristallin. Nous pouvons écrire les relations :

$$\begin{aligned}\vec{e}_i &= B \vec{a}_i \\ \vec{r}_i^M &= B^{-1} (\vec{r}_i - \vec{T}_o)\end{aligned}\quad (\text{V.6})$$

où \vec{r}_i^M et \vec{r}_i représentent les positions atomiques dans les systèmes moléculaire et cristallin respectivement, \vec{T}_o , la translation de l'origine et B, la matrice de transformation des vecteurs de base.

Si G et G^M sont les matrices réelles symétriques dont les éléments sont définis précédemment pour les systèmes cristallin et moléculaire, nous aurons alors :

$$G^M = B^T G B$$

Le moment dipolaire dans le système moléculaire prend la forme :

$$\vec{\mu}^M = \sum_i \vec{r}_i^M q_i + \sum_i \vec{\mu}_i^M$$

ou
$$\vec{\mu}^M = B^{-1} \vec{\mu} - B^{-1} \vec{T}_o \sum_i q_i \quad (\text{V.7})$$

Pour une molécule neutre $\sum_i q_i = 0$, le moment dipolaire moléculaire $\vec{\mu}^M$ ne dépend pas du choix de l'origine

$$\vec{\mu}^M = B^{-1} \vec{\mu} \quad (\text{V.8})$$

et puisque B est unitaire,

$$\left| \vec{\mu}^M \right| = \left| \vec{\mu} \right| \quad (\text{V.9})$$

Par contre, pour un fragment de molécule chargé, $\sum_i q_i$ n'est pas nul et $\vec{\mu}^M$ dépend de la translation \vec{T}_o .

V.2.2 Orientation du moment dipolaire

Dans le cas général, seule l'orientation du moment dipolaire moléculaire dans le système moléculaire choisi conduit à une interprétation directe.

Soit θ_i l'angle du dipôle $\vec{\mu}^M$ avec le vecteur de base \vec{e}_i . Nous pouvons définir θ_i par $\cos \theta_i$ tel que :

$$\vec{\mu}^M \cdot \vec{e}_i = \left| \vec{\mu}^M \right| \left| \vec{e}_i \right| \cos \theta_i$$

Or, $\{\vec{e}_i\}$ est un système normalisé donc

$$\vec{\mu}^M \cdot \vec{e}_i = \left| \vec{\mu}^M \right| \cos \theta_i$$

ou

$$\mu_i^M = \left| \vec{\mu}^M \right| \cos \theta_i \quad (\text{V.10})$$

La conclusion générale de ces évaluations du moment dipolaire est que la région du groupement cyano et le premier cycle aromatique est électronégatif et la région des groupement diméthylamino et le second cycle aromatique est électropositive.

Le moment dipolaire moléculaire a été calculé pour l'ensemble de la molécule à partir des valeurs obtenues par l'affinement Kappa et multipolaire. Ces résultats, exprimés dans le système cristallin, sont présentés dans le tableau V.2.

Les directions des moments dipolaires épousent grossièrement l'axe de transfert de charge (Figure V.1). Dans ce cas, nous pouvons noter l'influence de la charge de l'atome d'azote du groupement diméthylamino (N) qui repousse le vecteur vers l'atome de carbone (C7).

Tableau V.2 Moment dipolaire moléculaire dans un système cristallin

Type d'affinement	μ_x	μ_y	μ_z	$ \bar{\mu} $ (Debye)
Affinement Kappa	-0,157485	0,295971	0,166729	5,528
Affinement Multipolaire	-0,158877	0,295912	0,167168	5,527

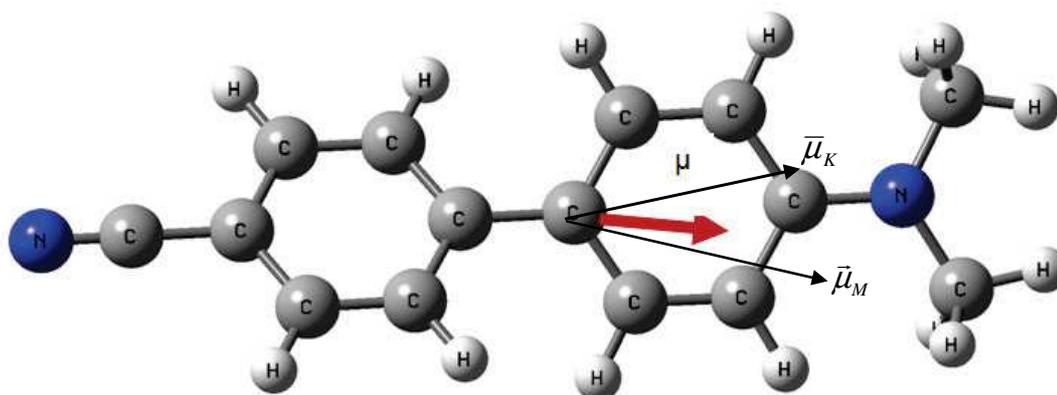


Figure V.1 : Orientation de moment dipolaire moléculaire par rapport au système cristallin

$\bar{\mu}_K$: moment obtenue par l'affinement Kappa

$\bar{\mu}_M$: moment obtenue par l'affinement Multipolaire

V.5 Potentiel électrostatique :

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

$$\Phi = \int \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \rho(\vec{r}) d^3 r \quad (\text{V.11})$$

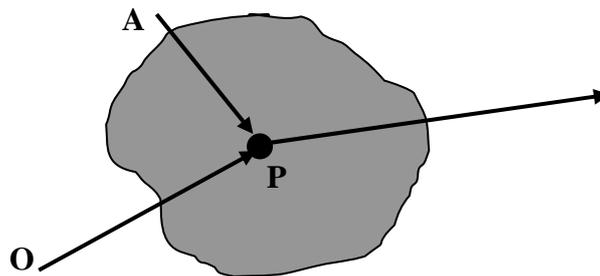
Buchingham [76,77] remplace l'intégrale précédente par un développement en série des moments de la distribution de la charge. Si R_α désigné les composantes du vecteur \vec{R} et si les différents moments sont exprimés par rapport à la même origine, en limitant le développement au moment de la seconde d'ordre, on obtient :

$$\Phi = \frac{q}{R_\alpha} + \frac{\mu_\alpha R_\alpha}{R^3} + \frac{\theta_{\alpha\beta}}{2R^5} (3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (\text{V.12})$$

Cette expression conduit à une lentement convergente. Une convergence plus rapide peut être obtenue en substituant le potentiel Φ par une sommation sur toutes les sous unités t_i , soit [78]:

$$\Phi = \sum_i \Phi_i = \sum_i \left(\frac{q_i}{R_{\alpha i}} + \frac{\mu_{\alpha i} R_{\alpha i}}{R_i^3} + \frac{\theta_{\alpha\beta}^i}{2R_i^5} (3R_{\alpha i} R_{\beta i} - R_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \right) \quad (\text{V.13})$$

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



O : est l'origine du système de coordonnées.

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

Les figures V.2 (a) et (b) représentent le potentiel électrostatique de déformation dans le plan du cycle benzénique. On remarque que le potentiel attractif se situe du côté de groupement cyano, et le potentiel répulsif est du côté de groupement diméthylamino.

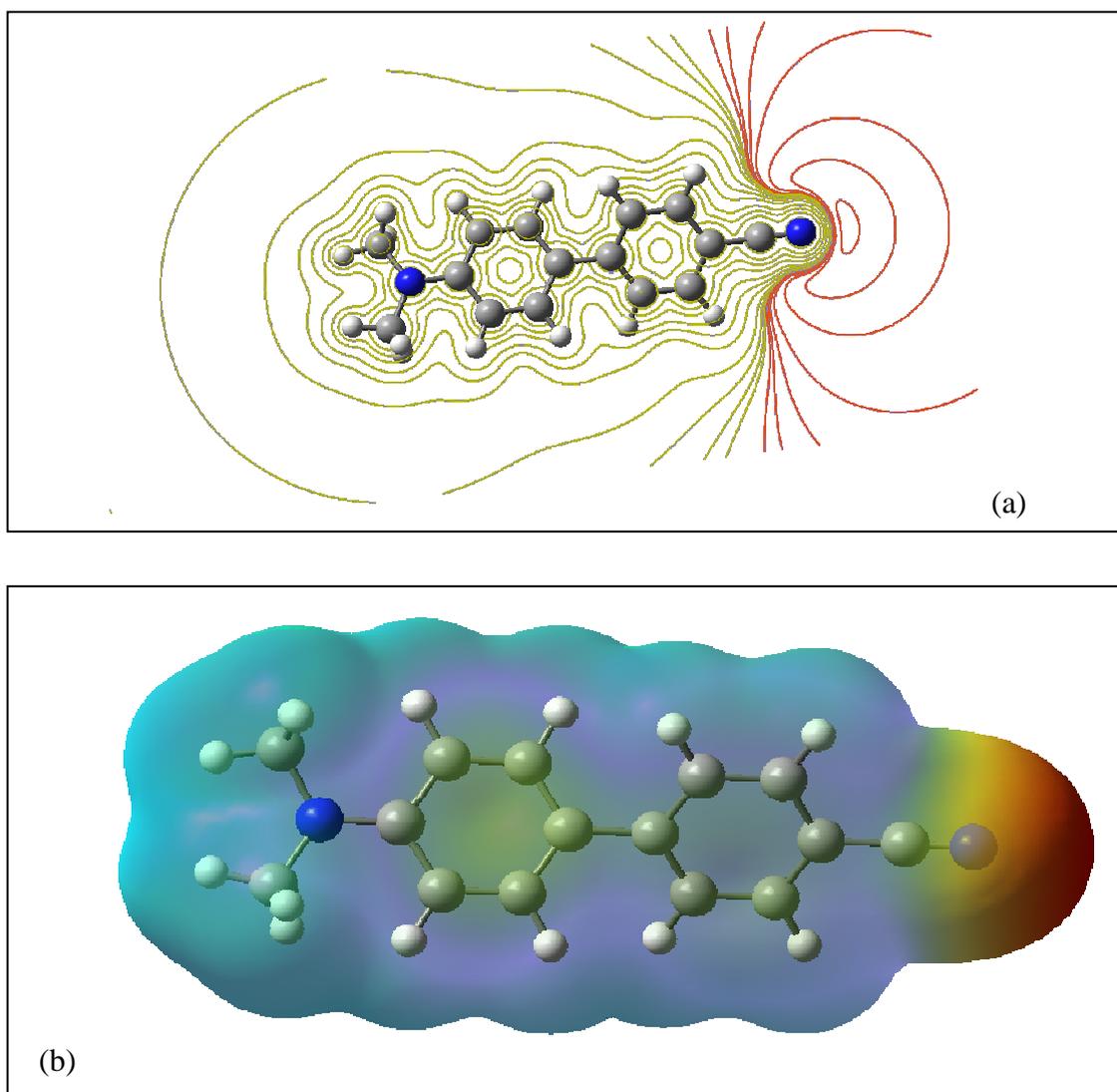


Figure V.2 : Le potentiel électrostatique de déformation dans la molécule DMACB

Pas de contours = 2 Kcal/mole

(a) : Trait en jaune : contour équipotentiel positif/ Trait en rouge : contour équipotentiel négatif

(b) : la phase bleu : contour équipotentiel positif/ la phase rouge : contour équipotentiel négatif

Le logiciel MOLDEN [79] nous a permis de visualiser aussi le contour du potentiel électrostatique de la molécule DMACB[80,83]. Nous remarquons bien sur la figure V.3 que le potentiel attractif se situe du côté du groupement cyano que le potentiel répulsif est du côté du groupement diméthylamino. Donc il y a un bon accord avec la représentation de potentiel électrostatique expérimental. Ce qui confirme la qualité de spectre et aussi l'efficacité des modèles utilisés, les modèles expérimentaux et ceux théoriques.

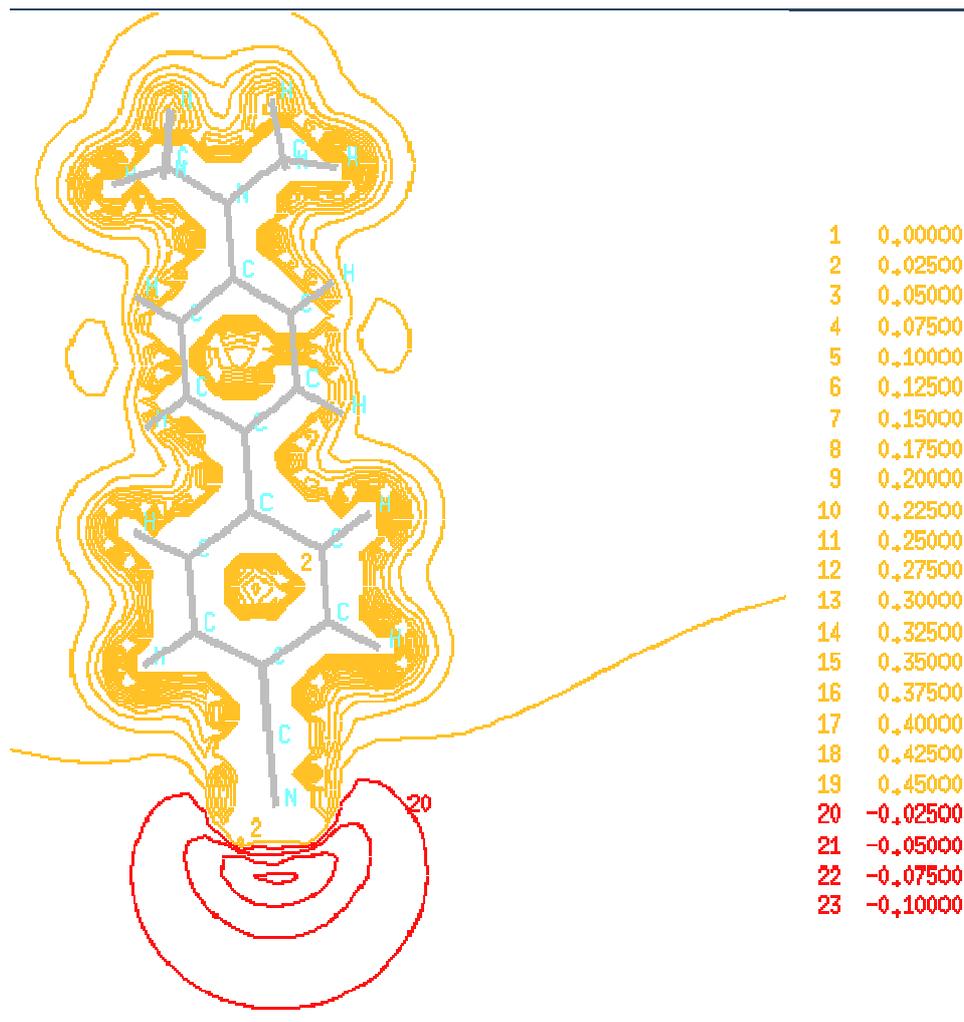


Figure V.3 Le potentiel électrostatique théorique dans le plan du cycle benzénique. Pas de contours = 2 Kcal/mole
 Trait en jaune : contour équipotentiel positif
 Trait en rouge : contour équipotentiel négatif

Conclusion générale et perspectives

Le travail effectué durant cette thèse a porté principalement sur l'étude structurale de la densité de charge électronique dans un composé à propriétés optique non linéaire : 4,4 diméthyl amino cyano biphényl.

Après avoir rappelé dans un premier temps les notions d'optique non-linéaire, nous nous sommes attachés à montrer l'analyse du mouvement thermique et la distribution de charge électronique de la molécule du DMACB utilisant des données de diffraction des rayons X à haute résolution réalisé à 123 K.

Pour parvenir à cette étude, nous avons utilisé le logiciel XD basé sur le modèle de densité de charge Hansen & Coppens et le programme des moindres carrés des données expérimentale ; les données cristallographiques ont été obtenues à 123K sur un diffractomètre CAD4 utilisant le rayonnement monochromaté MoK α .

Le cristal de haute qualité à été refroidi par un système de gaz azote Enraf Nonius ; un cristal de dimension 0.2 * 0.2 * 0.15 mm à été utilisé pour la collecte des données.

La technique expérimentale que nous avons utilisée est la diffraction des rayons X par un monocristal.

Nous avons montré que l'étude de la structure à partir des intensités diffractées n'était pas directe et que beaucoup de précautions devaient être prises aussi bien dans le domaine expérimental que dans le traitement des données.

Avant chaque enregistrement, le choix du cristal utilisé est d'une grande importance pour obtenir des intensités correctes. Par la suite, ces intensités diffractées obtenues seront traitées soigneusement à l'aide de différents programmes.

La réduction des données et l'analyse des erreurs ont été réalisées en utilisant le programme de blessing (1989).

Nous avons abouti aux modules des facteurs de structure. Les facteurs de structure aux grands angles, obtenus par diffraction des rayons X, ont permis de localiser le cœur des atomes lourds et de déterminer leurs paramètres d'agitation thermique par affinement de moindres carrés à l'aide du programme **MOPRO**. Ces facteurs interviennent dans cette étude et dans l'analyse de la densité électronique.

Une analyse thermique de la molécule en termes de blocs rigide à l'aide du modèle TLS+ Ω à partir des valeurs des tenseurs d'agitation thermique des atomes lourds, nous a montré les avantages de la collecte de données à très basse température.

Le calcul a montré l'existence de deux librations autour de la liaison C6-C7 (liaison entre deux cycles phényl) et de la liaison C10-N2 (liaison entre le cycle phényl et le groupement dimethyl amine).

Dans notre étude, nous avons confirmé que l'agitation thermique des atomes hydrogènes est nettement plus importante que celle des autres atomes et ceci explique la difficulté de localisation des paramètres de position de ces atomes avec les données des rayons X.

Aussi, nous avons effectué l'affinement Kappa qui est en assez bon accord sur l'évaluation des signes des charges nettes atomiques. Cette méthode a permis également de déterminer le moment dipolaire de la molécule DMACB qui est de l'ordre de 5,527 Debyes.

Le modèle multipolaire de Hansen et Coppens nous a permis d'obtenir la fonction de densité de charge électronique.

Les mouvements atomiques ont été considérablement réduits. L'écart maximum est de seulement 0,0005 Å² après l'affinement multipolaire.

Les différentes méthodes utilisées sont en accord sur l'évaluation des charges nettes atomiques. L'orientation du moment dipolaire a montré le caractère électro-donneur du groupement dimethyl amino et le caractère électro-accepteur du groupement cyano. Ceci vérifie le fait que la molécule étudiée est du type "*Push-Pull*" (donneur-accepteur d'électron).

Afin de vérifier la qualité de notre analyse, l'étude ou l'obtention des cartes de la densité électroniques est soumise à la connaissance avec la plus grande précision possible des paramètres structuraux des atomes de la molécule pour visualiser la répartition de la densité de charge électronique autour des différents atomes.

Ces cartes nous ont permis d'illustrer la répartition des charges électroniques des atomes et sur le long des liaisons chimiques de la molécule. nous avons exploré systématiquement les plans principaux de la molécule. Les différentes sections montrent clairement l'accumulation de la densité de charge électronique le long de la liaison chimique ; Nous

avons remarqués que les doublets libres de l'atome d'azote sont bien résolus. D'après ces cartes, nous pouvons dire que les résultats obtenus par l'affinement sont acceptables. On remarque que les écarts standards entre les valeurs des paramètres de la structure de départ et ceux de la structure affinée sont plus importants.

La bonne qualité des résultats obtenus ne peut confirmer l'exactitude de la fonction de densité de charge obtenue qui nous conduira à notre prochaine étape à paraître dans le calcul du moment dipolaire moléculaire et le potentiel électrostatique autour de la molécule afin de confirmer la nature de transfert de charge électronique du composé DMACB.

Dans le domaine de l'optique non linéaire les calculs théoriques et les mesures expérimentales réalisés sur ce composé ont montré que la plus importante composante de l'hyperpolarisabilité est celle dirigée le long de l'axe de transfert de charge



Ceci laisse croire l'existence d'un lien étroit entre le transfert de charge intramoléculaire et l'efficacité O.N.L du matériau.

Les calculs ab initio réalisés sur la molécule de DMACB nous a conduit a une molécule optimisée avec des angles et longueurs des liaisons plus proche des résultats expérimentaux de diffractions des rayons X.

Nous avons observé qu'il n ya pas de changement structurale important par rapport aux résultats précédant obtenue à la température ambiante.

Les orientations du moment dipolaire ainsi que le potentiel électrostatique crée autour de la molécule ont bien montré que le potentiel attractif se situe du coté des groupements dimethyl amino et le groupement cyano.et que le potentiel répulsif est du coté des groupes C-H.

Enfin, L'examen de carte de déformation statique montre qu'elle est en bon accord avec celle obtenue par les calculs ab initio réalisés sur la molécule DMACB. Ce qui prouve l'efficacité du modèle multipolaire pour l'interprétation de la densité de charges dans ce type de composés et aussi la qualité du spectre de diffraction des rayons X.

En perspective, il faut procéder à l'évaluation des tenseurs de la polarisabilité linéaire et de l'hyperpolarisabilité non linéaire de ce composé.

Bibliographie

- [1] J.Sapriel,R.Hierle and J.Zyss
Appl.Phys.Lett.,55(25),2595-2596(1989)
- [2] J. Badan, R. Hierle, A. Perigaud and P. Vidakovic "Growth and characterization of molecular crystals " in "Non linear optical properties of organic molecules and crystals Vol.1, Chap.11-4, p.287, Eds D.Schemla and J.Zyss, Academic Press (New York, 1987)
- [3] Non linear optical and electroactive polymers Eds P. N. Prasad and D. R. Ulrich, Plenum Press (New York, 1988).
- [4] Optical Non linearities and Instabilities in Semi conductors " Eds H. HUAG, Academic Press (London, 1988).
- [5] Y. R. Shen The principles of Non linear optics Wiley and Sons (New York , 1984).
- [6] J. Zyss and D. S. Chemla "Quadratic Non linear optics and optimization of the second order Non linear optical response of molecular crystal" in Non linear optical properties of organic molecules and crystals", Vol1 chap 11-1,p.29, Eds.D. S. Chemla and J. Zyss, Academic Press (New York, 1987).
- [7] D. J. Williams, Angew Chem. Eds., N°23, p.690, (1984)
- [8] P. D. Southgate and D. S. Hall
J. Appl. Phys., N°43 (6), p 2765 (1972).
- [9] P. D. Southgate and D. S. Hall
Appl. Phys. Lett., N°18 (10) , p.456 (1971).
- [10] K. Kato, Ieef, J."Quantum electron",
QE., N°I6 (12), p.1288 (1980).
- [11] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch and J. I. Berstein
J. Appl. Phys., N°50 (4), p.2523 (1979).

- [12] G. F. Lipscomb, A. F. Garito and R. S. Narang
J. Appl. Phys., N°75 (3), p.1509 (1981).
- [13] J. I. Oudar and R. Hierle
J. Chem. Phys., N°48, p.2699 (1977).
- [14] J. Zyss, J. Nicoud, M. Coquillay
J. Chem. Phys., N°81 (9), pp.4160-4167 (1984).
- [15] J. Zyss, D. S. Chemla and J. F. Nicoud
J. Chem. Phys., N°74, p.4800 (1981).
- [16] J. L. Oudar
J. Chem. Phys., N°67, pp.446-457 (1977).
- [17] Bloembergen, N. Chang, R. K. Jha, S. S. Lee, C. H. Phys. Rev., 174, 813-822, 1968
- [18] F. Hamzaoui, A. Zanoun, G. Vergoten, The molecular linear polarizability from X-ray diffraction study. The case of 3-Methyl 4-Nitropyridine N-oxide (POM), Journal of Molecular Structure, Volume 697, Issues 1-3, 16 July 2004, Pages 17-22
- [19] A. Chouaih, F. Hamzaoui, G. Vergoten, Capability of X-ray diffraction to the determination of the macroscopic linear susceptibility in a crystalline environment: the case of 3-Methyl 4-Nitropyridine N-oxide (POM), Journal of Molecular Structure, Volume 738, Issues 1-3, 14 March 2005, Pages 33-38
- [20] A. Chouaih, Etude par diffraction X des propriétés structurales de composés d'intérêt industriel, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2006.
- [21] F. Hamzaoui, C. Tabti, A. Chouaih, G. Vergoten, Evolution de la structure en fonction de la température du composé LiNbO₃, Annales de Chimie - Science des Matériaux, VOL 31/4 - 2006 - pp.431-438.
- [22] C. Tabti, Evolution de la structure en fonction de la température du composé LiNbO₃, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, 2006.
- [23] F. Hamzaoui, M. Drissi, A. Chouaih, P. Lagant, G. Vergoten, Electron Charge Density Distribution from X-ray Diffraction Study of the M-Nitrophenol Compound in the Monoclinic Form, *Int. J. Mol. Sci.* 2007, 8(2), 103-115

- [24] M. Drissi, Etude par diffraction X de la densité électronique du composé M-Nitrophénol, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2008.
- [25] N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis and Molecular Structure Investigation by DFT and X-Ray Diffraction of ARNO, Journal of Chemical Crystallography, November 2011, Volume 41, Issue 11, pp 1729-1736
- [26] N. Benhalima, Modélisation de la structure d'un nouveau composé organique à propriétés optiques non linéaires, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2013.
- [27] R. H. Blessing, P. Coppens and P. Becker
J. Appl. Cryst., N°7, pp.488-482 (1974).
- [28] M.Souhassou,C.Lecomte,R.H.Blessing,A.Aubry,M.M Rohmer,
R.Wiest,M.Benard,& M.Marraud
Acta Cryst.B47,253 (1991)
- [29] N. K. Hansen and P. Coppens
Acta Cryst., N°34, pp.909-921 (1978)
- [30] MOPAC 6.00 (PC version)
J. J. P. Stewart, Q C P E # 455, Q C P E:
Quantum Chemistry Program exchange. (1990).
- [31] C. C. J. Roothaan
Rev. Mod. Phys., 26, 89 (1951).
- [32] G.Berthier,M.Defranceschi,P.Lazzeretti,G.Tsoucaris and R.Zanasi
J.Chem.Struc.(Theochem),254 (1992) 205-218
- [33] P.Coppens,G.Moss & N.Hansen in :Cristallographic
Computing'Proceedings of the 1980 International Winter School on
Cristallography Compouting 'Bangalore-India'eds.,K.Venkatesan and S.
Ramaseshann
- [34] R.H.Blessing
J.Appl.Cryst.22,396-397 (1989)
- [35] W. H. Zachariasen, Theory of X-Rag diffraction in Crystals, dover
Publication, in New-York. (2000).

- [36] Ouahes (Element de Radio crystalography)
Office des publications d'Alger (1995).
- [37] C. G. Darwin phil. Mag,N°43, p.800 (1922)
- [38] P. P. Ewald.
Ann. Phys., N°54, p.591 (1971)
- [39] W. H. Zachariasen

Acta. Cryst., N°23, p.558 (1967)
- [40] J.F.NYE. Physical properties of crystals (1984)
- [41] International Tables for X-Ray Crystallography
N° IV Cryst, Vol. III Kynoch Press, Birmingham (1962)
- [42] H.Hope et T.Ottersen.
Acta Cryst., B34,3623-362 (1978).
- [43] R.Stewart
Acta.Cryst.A32,565.(1976)
- [44] F. L. Hirshfeld.

Theor .Chim .Acta 44, 129 (1977).
- [45] F. L. Hirshfeld.
Isr.J. Chim., 16, 226-229 (1977).
- [45] F. L. Hirshfeld.
Isr.J. Chim., 16, 226-229 (1977).
- [46] P.Coppens, G.T.N. Row, P.Leung, E. D. Stevens, P.J. Becker et Y.W.Yang ,
Acta Cryst., A 35, 63 (1979).
- [47] N. K. Hansen and P. Coppens
Acta Cryst., N°34, pp.909-921 (1978)
- [48] W-H. ZACHARIASEN. Theory of X-Ray diffraction in crystals. (2000)
- [49] P.Becker.
"Computing in Crystallography" ed. par R.Diamond, S.Ramasesben et
K.Venkatelsen, p.3, 1-3, 24 Indian Academy of Science, Bangalore, India (1980).

- [50] J. D. Duritz et D. N. J. White
Acta Cryst., N°A29, pp.93-94 (1973)
- [51] G. M. Sheldrick (1997), SHELXS-97; a program for crystal structure resolution;
university of Gottingen, Germany
- [52] W. Clegg, (1998), Crystal Structure Determination, OCP
- [53] G. M. Sheldrick (1997), SHELXL-97, a program for crystal structure refinement;
university of Gottingen, Germany
- [54] Manuel d'utilisation du Diffractomètre CAD4,
Enraf Nonius Delft, The Netherlands (1984)
- [55] M.S. Lehmann et F.K. Larsen
Acta Cryst. , 7,745-746 (1976).
- [56] R.H.Blessing
Cryst.Rev.1.3-58(1987)
- [57] L.B.KIER and L.H.HALL .Molecular structure description .(1999).
- [58] Ewald ,P.P.Ann.Physics .253.The calculation of optical & electrostatic lattices
potentials.
- [59] R. F. Stewart, E. R. Davidson et W. T. Simpson
J. Chem. Phys., N°42, pp.3175-3187 (1965)
- [60] F.BAERT, Affinement multipolaire par programme Molly. (1977)
- [61] N.K.HANSEN, Molly program. (1994)
- [62] Koritsanszky, T.; Howard, S.; Richter, T.; Su, Z.; Mallinson, P.R.; Hansen, N.K.
XD A computer program package for multipole refinement and analysis of
electron densities from diffraction data . Version 4.09 (12 May 2003)
- [63] Sheldrick, University of Guettingen, Germany, 1993.
- [64] F. L. Hirshfeld et H.Hope
Acta Cryst., B36, 406-415 (1980)
- [65] V. Schomaker et K. N. Trueblood
Acta. Cryst., N°B24, pp.63-76 (1968).

- [66] V.Schomaker et K.N Trueblood
Acta Cryst., B24, 63-76 (1968)
- [67] J. D. Duritz et D. N. J. White
Acta. Cryst., N°A29, pp.93-94 (1973)
- [68] K. N. Trueblood
"Programm THMA11", Departement of chemistry and biochemistry, University
of Californie, Los Angeles (1990)
- [69] C.K.Johnson Ortep3 Program
Report O.R.N.L.3794, Oak National Laboratory , Tennessee (1965)
- [70] F. L. Hirshfeld
Isr.J.Chem,16,226-229
- [71] F. L. Hirshfeld
Theor.Chim.Acta 44,129 (1977)
- [72] R.G.Parr , W.Yang,Density Functionnal Theory of atoms
and Molecules,Oxford University Press,(1989)
- [73] R.M.Dreizler,E.K.U.Gross, Density Functionnal Theory, Springer,Berlin,(1990)
- [74] Jeffrey, G.A.; Cruickshank, D.W.J.
Molecular structure determination by X-ray crystal analysis: modern methods and
their accuracy. Quart. Rev. Chem.Soc. 1953, 7, 335-376
- [75] Jelsch, C., Guillot B., Lagoutte, A. & Lecomte C. J. Applied Crystallography 38, 8-
54 (2005). Advances in protein and small-molecules charge-density refinement methods
using MoPro.
- [76] Buckingham 1959

- [77] W.J. Hehre, A.J. Shusterman, W. Huang
A laboratory book of computational organic chemistry, Wavefunction Inc, 1996.
- [78] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A, Jr, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima M, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P, M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C and Pople J A 2003 Gaussian 03 (Pittsburgh PA, Gaussian 03 Revision A.1)
- [79] G.Schaftenaar et J.H.Noordik
Molden : a pre- and post- processing program for molecular and electronic structures, *J.comput.-Aided Mol. Design*, 14 123-134 (2000).
- [80] J. L. Faravacque
Théorie Electronique des solides. Cours de 3ème cycle, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- [81] D. C. Harris et M. D. Bertolucci
Symmetry and Spectroscopy, an introduction to vibrational and electronic spectroscopy, Dover Publication, INC., New York (1989)
- [82] V.Heine
Group Theory in Quantum Mechanics, an introduction to its present usage,
Dover Publications, INC., New York (1993).
- [83] M. J. S. Dewar et W.Thiel
Journal of the American Chemical Society, 99, 4899-4907 (1977).

Structural and electron charge density studies of a nonlinear optical compound 4,4 di-methyl amino cyano biphenyl

Naima Boubegra, Abdelkader Chouaih[†], Mokhtaria Drissi, and Fodil Hamzaoui

Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS), Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algeria

(Received 25 March 2013; revised manuscript received 29 June 2013; published 3 December 2013)

The 4,4 dimethyl amino cyano biphenyl crystal (DMACB) is characterized by its nonlinear activity. The intra molecular charge transfer of this molecule results mainly from the electronic transmission of the electro-acceptor (cyano) and electro-donor (di-methyl-amino) groups. An accurate electron density distribution around the molecule has been calculated based on a high-resolution X-ray diffraction study. The data were collected at 123 K using graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation to $\sin(\theta)/\lambda = 1.24 \text{ \AA}^{-1}$. The integrated intensities of 13796 reflections were measured and reduced to 6501 independent reflections with $I \geq 3\sigma(I)$. The crystal structure was refined using the experimental model of Hansen and Coppens (1978). The crystal structure has been validated and deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre with the deposition number CCDC 876507. In this article, we present the thermal motion and the structural analysis obtained from the least-square refinement based on F^2 and the electron density distribution obtained from the multipolar model.

Keywords: electron charge density, 4,4 dimethyl amino cyano biphenyl crystal (DMACB), multipolar refinement

PACS: 61.66.Hq, 42.65.-k, 31.15.A-, 71.20.-b

DOI: 10.1088/1674-1056/23/1/016103

1. Introduction

In the nonlinear optical (NLO) field, the organic molecular crystals have attracted much interest mainly because of their optical transparency and optical efficiency, which can be superior by several orders of magnitude to those of the best known mineral materials. Among them, the organic second-order NLO molecules have been widely investigated by experimental and theoretical chemists due to their high electro-optic (EO) coefficients, facile processing, as well as low dielectric constants.^[1-5] These molecules are prepared with suitable donor-acceptor (D, A) couples connected by a transmitter group T (π -electron). This kind of molecules are known under the term push-pull molecules.^[6-10] A typical organic compound consists of strong electron acceptors (e.g. NO_2 or CN groups) and donors (e.g. NR_2 or OR groups) connected by a π -conjugated system. This arrangement ensures efficient intramolecular charge transfer and enables further fine-tuning of the polarisability of the compound.^[11-14]

The 4,4 di-methyl amino cyano biphenyl compound (DMACB) is considered as one of the most interesting materials in non-linear optics because it crystallizes readily compared to other competitive crystals. The structural analysis has been already carried out at room temperature by Zyss *et al.*^[15] The DMACB crystallizes in the noncentrosymmetric space group Cc with four molecules in the unit cell. Its structure is shown in Fig. 1.

The present work focuses on the thermal motion analysis and the electronic charge density distribution of the DMACB molecule using high-resolution X-ray diffraction data per-

formed at 123 K. To achieve this study, we have used the XD program package based on the Hansen-Coppens charge density model.^[16] One major component of this package is a program for the least-square fitting of the experimental data.^[17]

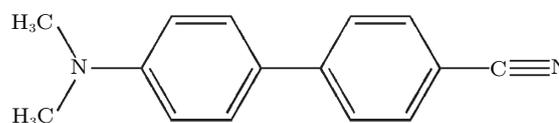


Fig. 1. Chemical structure of DMACB.

2. Experiment

The crystallographic data were obtained at 123 K on a CAD4 diffractometer using the graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation. A crystal of dimensions $0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm}$ was used for the data collection. The crystal of high quality was cooled by using a modified Enraf Nonius nitrogen gas-flow system. The cell parameters were determined from refinement by using centered angular positions of 25 reflections with $11 \leq \theta \leq 25^\circ$. The profiles of the different reflections were measured using the $\theta-2\theta$ step scan method. A total of 13796 intensities were recorded up to 2θ of 59.7° . Only selected reflections with significant intensities were collected in the high-order θ range. The data merged to give 6501 independent reflections. Only 5729 reflections for which $I \geq 3\sigma(I)$ were used for the refinement.

The H atoms were located by difference Fourier synthesis. The data reduction and error analysis were carried out by using the program of Blessing (1989).^[18] The experimental

[†]Corresponding author. E-mail: achouaih@gmail.com

details and crystal data are displayed in Table 1. The crystal structure has been validated and deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre with the deposition number CCDC 876507. The full details can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre.

Table 1. Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	C ₁₅ H ₁₄ N ₂
Chemical formula weight	222
Cell setting	monoclinic
Space group	Cc
a/Å	9.503 ± 2
b/Å	16.429 ± 6
c/Å	8.954 ± 4
β/(°)	122.040 ± 3
V/Å ³	1185.01 ± 8
Z	4
D _x /mg·m ⁻³	1.40 ± 01
Radiation type	Mo Kα
Wavelength/Å	0.71073
No. of reflections for cell parameters	25
θ range/(°)	2–29.6
μ/cm ⁻¹	0.69
Temperature/K	123 (1)
Crystal form	prism
Crystal size/mm	0.2 × 0.2 × 0.15
Crystal color	colourless
Data collection	
Diffractometer	Nonius CAD-4
Data collection method	θ–2θ
2θ _{max}	59.7
No. of measured reflections	13796
No. of independent reflections	6501
No. of observed reflections	5729
Criterion for observed reflections	I ≥ 3σ(I)
R _{int}	0.018
Range of h, k, l	0 → h → 11 0 → k → 12 –12 → l → 12
No. of standard reflections	3
Frequency of standard reflections	every 60 min

3. Refinement

In addition to the conventional least-square refinement of data sets, a separate refinement using only high-order reflections ($\sin \theta / \lambda \geq 0.75 \text{ \AA}^{-1}$) was performed. For this latter set of reflections, the X-ray scattering was mainly from the core electrons. The high-order data were expected to yield atomic parameters less biased by the inadequacy of the spherical-atom model. We continued our refinement using the XD program based on the Hansen–Coppens charge density model in which the atomic density is described as a series expansion in real spherical harmonic functions Y_{lm} up to order four^[15]

$$\rho_i = p_{i,c} \rho_{i,c} + p_{i,v} \kappa^3 \rho_{i,v}(\kappa_i r_i)$$

$$+ \sum_{l=0}^4 k'^3 R_{k,l}(k'', r) + \sum_{m=-1}^l P_{k,lm} Y_{lm}^k \frac{r}{|r|}, \quad (1)$$

where ρ_c and ρ_v are spherically averaged Hartree–Fock core and valence densities, with ρ_v normalized to one electron, Y_{lm} are multipolar spherical harmonic angular functions in real form, and $R_l = N_l r^n \exp(-k' \xi r)$ are Slater-type radial functions with N_l as the normalization factor and $n = n(l)$ and ξ being parameters chosen according to the criteria given by Hansen and Coppens.^[15] The development was trunked to the third order $l_{\max} = 3$ and the coefficients of the hexadecapole functions ($l = 4$) were constrained to be zero. The coefficients of the radial functions were $n_1 = 2, 2, 3$ (for $l = 1, 2, 3$, respectively) for non-H atoms, and $n_1 = l$ for H atoms.

The adjustable variables were the valence-shell contraction–expansion parameters k' , k'' , the population parameter P_v , and the multipolar parameters P_{lm} . To reduce the number of variables, chemical constraints were imposed, with which atoms of similar environment were assumed to have the same deformation.

The scattering factors for the non-H atoms were taken from the international tables for X-ray crystallography.^[19] The scattering factors of the H atoms were those of Stewart *et al.*^[20] The results of this refinement are summarized in Table 2. An isotropic extinction correction as described by Becker and Coppens was applied.^[21]

Table 2. Least-square refinement factors, where N is the number of refined parameters, $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, $wR = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$, $S = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (M - N)]^{1/2}$, and the atomic scattering factors come from the international tables for X-ray crystallography.^[19]

	N	R	wR	S
Spherical refinement	195	0.028	0.026	1.02

4. Structural analysis

In order to investigate the theoretical calculations of the molecular structure parameters, we have applied the *ab initio* methods. These calculations were performed with the density functional theory (DFT) at B3LYP (Becke's three parameter hybrid functional using the correlation functional of Lee, Yang, and Parr, which includes both local and non-local terms in the correlation functional) method at 6-31G* level using the Gaussian 03 computational chemistry program package.^[22] The parameters of the optimized structure (bond lengths and bond angles) are listed in Tables 3 and 4. It can be seen that all the calculated parameters are in accordance with the X-ray results. In spite of the differences, the calculated geometric parameters represent a good approximation and can provide a starting point to calculate other parameters, such as vibrational wavenumbers, as will be described in the next work.

Table 3. Bond lengths of DMACB in units of Å, with estimated deviations in parentheses.

Atom 1	Atom 2	Distance		Atom 1	Atom 2	Distance	
		X-ray	DFT			X-ray	DFT
N(1)	C(13)	1.144 (3)	1.137	C(4)	C(5)	1.374 (3)	1.381
N(2)	C(10)	1.372 (3)	1.410	C(5)	C(6)	1.401 (3)	1.394
N(2)	C(14)	1.435 (3)	1.453	C(6)	C(7)	1.468 (3)	1.488
N(2)	C(15)	1.436 (4)	1.445	C(7)	C(8)	1.393 (4)	1.395
C(1)	C(2)	1.377 (3)	1.381	C(7)	C(12)	1.393(3)	1.386
C(1)	C(6)	1.397 (4)	1.394	C(8)	C(9)	1.382 (3)	1.377
C(2)	C(3)	1.384 (4)	1.390	C(9)	C(10)	1.393 (3)	1.398
C(3)	C(4)	1.391 (4)	1.390	C(10)	C(11)	1.394 (4)	1.387
C(3)	C(13)	1.438 (3)	1.444	C(11)	C(12)	1.382 (3)	1.391

Table 4. Bond angles of DMACB in units of ($^{\circ}$), with estimated deviations in parentheses.

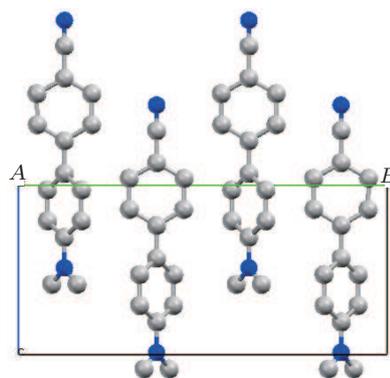
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle		Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	
			X-ray	DFT				X-ray	DFT
C(10)	N(2)	C(14)	120.9 (3)	116.0	C(1)	C(6)	C(5)	117.6 (2)	116.0
C(10)	N(2)	C(15)	121.2 (2)	117.3	C(1)	C(6)	C(7)	121.1 (2)	119.3
C(14)	N(2)	C(15)	117.9 (2)	112.3	C(5)	C(6)	C(7)	121.2 (2)	121.3
C(2)	C(1)	C(6)	121.4 (2)	121.0	C(6)	C(7)	C(8)	121.6 (2)	121.0
C(1)	C(2)	C(3)	119.9 (2)	120.1	C(6)	C(7)	C(12)	121.8 (3)	119.9
C(2)	C(3)	C(4)	119.9 (2)	121.0	C(8)	C(7)	C(12)	116.6 (2)	116.8
C(2)	C(3)	C(13)	120.2 (3)	118.4	C(7)	C(8)	C(9)	121.9 (2)	120.1
C(4)	C(3)	C(13)	119.8 (2)	120.8	C(8)	C(9)	C(10)	121.3 (3)	121.0
C(3)	C(4)	C(5)	119.8 (2)	120.8	N(2)	C(10)	C(9)	121.5 (3)	120.8
C(4)	C(5)	C(6)	121.3 (2)	117.4	N(2)	C(10)	C(11)	121.6 (2)	121.2
C(7)	C(12)	C(11)	121.8 (3)	119.2	C(9)	C(10)	C(11)	116.9 (2)	117.0
N(1)	C(13)	C(3)	180.0 (1)	180.0	C(10)	C(11)	C(12)	121.4 (2)	120.4

It is worth noting that some of the optimized bond lengths and bond angles have slightly different values from the corresponding experimental ones due to the fact that the theoretical calculations consider only isolated molecules in the gaseous phase while the experimental results refer to molecules in a crystal environment.

The general features of the structure at room temperature have been described previously. The DMACB is a non-planar molecule. The dihedral angle between the two phenyl groups is 42° . The main characteristic of this structure is that the four molecules in the unit cell are engaged in four chains formed by infinite chains of hydrogen-bonded coplanar molecules as shown in Fig. 2. Our results have not been subject to any structural changes compared to the initial published results.

The design of most efficient organic materials for the non-linear optical (NLO) effect is based on molecular units containing highly delocalized π -electron moieties and extra electron donor (D) and electron acceptor (A) groups on the opposite sides of the molecule at appropriate positions on the ring to enhance the conjugation. The π -electron cloud movement from donor to acceptor makes the molecule be highly polarized. The DMACB molecule is designed by using acceptor group $\text{N}\equiv\text{C}$ - (cyano group) which has the highest acceptor ability, and the donor group $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (dimethyl amino group) which has the highest donor character. The *ab initio* optimization in this investigation shows that the molecule of

DMACB is almost planar. The planarity can affect the NLO properties of DMACB due to the free rotation of two benzene rings. The DMACB molecule has two benzene rings connected through a single covalent bond C–C, which can eventually stop the free rotation and facilitate the intramolecular charge transfer. To understand this phenomenon in the context of molecular orbital picture, molecular highest occupied molecular orbitals (HOMOs) and molecular lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) should be examined.

**Fig. 2.** (color online) Packing diagram of the structure.

5. Thermal motion analysis

The thermal motion analysis of DMACB has been performed using the THMA11 program.^[23] The rigid-body mo-

tion is described by three tensors, T for the translation, L for the liberation, and S for taking into account the correlation between translation and liberation. These tensors are obtained by a least-square fit refinement using the observed atomic thermal motion parameters obtained by the refinement and given in Table 5. This test indicates that the differences between the mean-square displacement amplitudes (MSDAs) along the interatomic directions have a magnitude $\Delta \leq 10.10^{-4} \text{ \AA}^2$ for the most bonded pairs of the non-H atoms.^[24] The MSDAs Δ_{AB} in the AB direction for all pairs of atoms in the molecule have been calculated and reported in Table 6.

In the general treatment of the molecular thermal motion in terms of rigid-body (TLS), the calculated anisotropic thermal parameters are given in the Trueblood notation such as

$$U_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl}L_{kl} + H_{ijkl}S_{kl} + D^2\Omega^2n_in_j, \quad (2)$$

where G , H , and D are geometrical parameters. The last term corresponds to any additional intra-libration (Ω) around a cho-

sen axis. The rigid-body fit suggests two independent liberation axes around bonds C(10)–N(10) and C(7)–C(6). The thermal motion of the H atoms is considered to consist of two contributions. The first is due to the rigid molecular motion and the second is from the C–H vibrations.^[25–27] The T , L , and S obtained from the least-square fitting are given in Table 7.

The C–H bond frequencies of the molecule were taken from Baert *et al.*^[28] The corresponding mean-square displacements for the H atoms in phenyl group were 0.0056 \AA^2 , 0.014 \AA^2 , and 0.025 \AA^2 for bond stretching, in-plane bending, and out-of-plane bending, respectively. While, for the H atoms of the methyl group, the internal vibration amplitudes used were 0.0057 \AA^2 , 0.0116 \AA^2 , and 0.0224 \AA^2 . The results of the thermal motion parameters of the H atoms are summarized in Table 8. The ellipsoids of the different atoms representing their thermal motion described above are shown, using ORTEPIII^[29] diagram, in Fig. 3.

Table 5. Atomic displacement parameters in units of \AA^2 .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N(1)	0.0331 (10)	0.0392 (11)	0.0148 (7)	0.0026 (8)	0.0081 (7)	–0.0006 (7)
N(2)	0.0164 (7)	0.0286 (9)	0.0102 (5)	–0.0055 (5)	0.0053 (5)	–0.0005 (5)
C(1)	0.0176 (7)	0.0156 (7)	0.0127 (6)	–0.0006 (5)	0.0077 (5)	0.0008 (5)
C(2)	0.0169 (7)	0.0155 (7)	0.0143 (6)	–0.0014 (5)	0.0070 (6)	0.0003 (5)
C(3)	0.0164 (7)	0.0187 (7)	0.0103 (6)	–0.0002 (5)	0.0056 (5)	–0.0002 (5)
C(4)	0.0174 (7)	0.0164 (7)	0.0134 (6)	–0.0020 (5)	0.0071 (5)	–0.0019 (5)
C(5)	0.0183 (7)	0.0143 (6)	0.0131 (6)	–0.0021 (5)	0.0075 (5)	–0.0005 (5)
C(6)	0.0148 (7)	0.0144 (7)	0.0128 (6)	–0.0010 (5)	0.0073 (5)	–0.0002 (5)
C(7)	0.0149 (7)	0.0137 (6)	0.0120 (6)	–0.0012 (5)	0.0068 (5)	0.0000 (5)
C(8)	0.0142 (6)	0.0202 (7)	0.0134 (6)	–0.0034 (5)	0.0067 (5)	0.0001 (5)
C(9)	0.0161 (7)	0.0182 (7)	0.0139 (6)	–0.0032 (5)	0.0083 (5)	–0.0001 (5)
C(10)	0.0134 (6)	0.0151 (6)	0.0123 (5)	–0.0006 (4)	0.0062 (5)	–0.0005 (5)
C(11)	0.0170 (7)	0.0193 (7)	0.0120 (6)	–0.0034 (5)	0.0075 (5)	0.0006 (5)
C(12)	0.0155 (7)	0.0186 (7)	0.0131 (6)	–0.0035 (5)	0.0068 (5)	0.0001 (5)
C(13)	0.0192 (8)	0.0200 (8)	0.0144 (7)	0.0024 (6)	0.0075 (6)	0.0009 (6)
C(14)	0.0159 (7)	0.0278 (8)	0.0139 (6)	–0.0018 (6)	0.0056 (5)	–0.0005 (6)
C(15)	0.0203 (7)	0.0271 (8)	0.0140 (6)	–0.0010 (6)	0.0101 (6)	0.0017 (6)

Table 6. Matrix for differences in MSDAs (mean square displacements of atoms). Values listed are 10^4 MSDAs for column atom minus that for row atom, underlined values correspond to chemical bonds.

	C15	C14	C13	C12	C11	C10	C9	C8	C7	C6	C5	C4	C3	C2	C1	N2
N1	–4	4	<u>13</u>	–4	–6	–12	–4	–6	2	–7	–16	–17	–12	–15	–4	–16
N2	<u>1</u>	<u>22</u>	29	4	5	<u>4</u>	28	10	19	9	26	8	5	9	16	
C1	–5	–1	15	–4	13	–17	–7	11	–8	<u>4</u>	–9	2	–6	<u>7</u>		
C2	2	9	20	5	–2	–9	1	13	3	–3	–17	15	<u>8</u>			
C3	13	17	<u>25</u>	12	9	–1	10	12	14	4	–10	<u>8</u>				
C4	12	14	–2	15	10	–4	7	8	12	15	<u>10</u>					
C5	–4	–4	15	3	–11	–24	–10	–7	–14	<u>9</u>						
C6	8	10	20	4	0	–5	5	19	<u>10</u>							
C7	–5	1	11	<u>5</u>	–6	–14	–10	<u>17</u>								
C8	10	12	14	–12	–2	–5	<u>6</u>									
C9	5	–7	15	5	3	<u>13</u>										
C10	–6	16	25	–4	<u>4</u>											
C11	–8	11	16	<u>1</u>												
C12	1	9	13													
C13	–12	–6														
C14	–7															

Table 7. Rigid body vibration parameters of the T , L , and S tensors.

T (rad ²)	L (Å ²)	S (rad Å)
$\begin{pmatrix} 0.00136 & & \\ 0.00006 & 0.00037 & \\ -0.00008 & -0.00005 & 0.00044 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.01089 & & \\ 0.00203 & 0.01029 & \\ -0.00031 & -0.00013 & 0.01289 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.00029 & -0.00001 & 0.00000 \\ 0.00015 & -0.00038 & 0.00010 \\ 0.00014 & 0.00003 & 0.00000 \end{pmatrix}$

Table 8. The thermal vibration parameters for the H atoms calculated from the TLS group tensors plus the internal C–H bond vibration.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
H(1)	0.0307	0.0134	0.0163	0.0005	0.0058	0.0009
H(2)	0.0352	0.0188	0.0163	0.0002	0.0072	0.0010
H(3)	0.0322	0.0190	0.0138	-0.0035	0.0047	-0.0050
H(5)	0.0255	0.0141	0.0136	-0.0026	0.0035	-0.0038
H(8)	0.0150	0.0272	0.0130	-0.0061	0.0032	-0.0016
H(9)	0.0212	0.0307	0.0131	-0.0059	0.0040	-0.0011
H(11)	0.0188	0.0273	0.0183	-0.0085	0.0012	-0.0049
H(12)	0.0180	0.0261	0.0183	-0.0091	0.0045	-0.0035
H(14A)	0.0154	0.0405	0.0189	-0.0004	-0.0029	-0.0049
H(14B)	0.0310	0.0239	0.0173	-0.0072	-0.0010	-0.0064
H(14C)	0.0219	0.0265	0.0160	0.0016	-0.0029	-0.0049
H(15A)	0.0257	0.0393	0.0132	0.0025	0.0058	-0.0018
H(15B)	0.0321	0.0271	0.0130	-0.0038	0.0032	-0.0008
H(15C)	0.0292	0.0263	0.0128	0.0034	0.0028	-0.0027

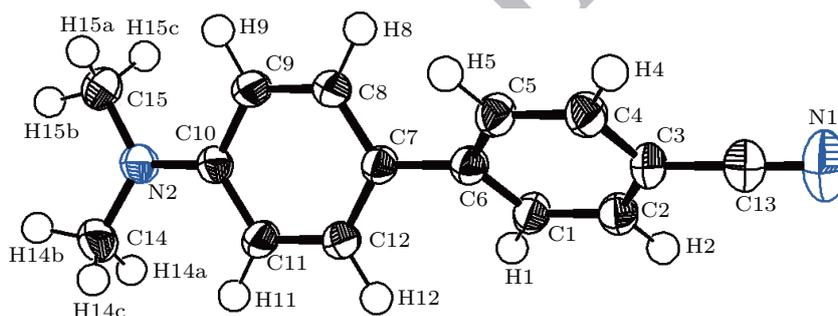


Fig. 3. (color online) ORTEP diagram of the DMACB molecule with atomic labeling scheme.

6. Electron-density maps

The aspherical atom model used in multipolar refinement gives structure factor phases closer to the true phases than the spherical or independent atom model does.^[30,31] This enables the mapping of the electron density by Fourier synthesis in various ways using the program XDGRAPH implemented in the XD program package.^[15]

The experimental density deformation map is shown in Fig. 4, from which we can notice the absence of the density on the atomic sites and the appearance of all the bond density peaks. This map confirms the high quality of the data sets and the efficiency of the formalism used for the data processing as proposed by Blessing.^[18] This visualization is obtained using the calculated multipole phases with the observed structure factors $F_{\text{obs}}(h)$

$$\delta\rho^{\text{exp}}(r) = \frac{1}{V} \sum_h [|F_{\text{obs}}(h)| e^{i\phi_{\text{mul}}} - |F_{\text{sph}}(h)| e^{i\phi_{\text{sph}}}] e^{-2\pi i h r}, \quad (3)$$

where $F_{\text{sph}}(h)$ is computed with atomic positions and thermal parameters. The experimental density map from high-order refinement is $\rho_{\text{exp}} = \rho_{\text{o}} - \rho_{\text{sph}}$, where ρ_{o} is the observed electron density, and ρ_{sph} is the calculated electron density using the atomic parameters obtained from the high-order refinement.

We have explored four planes to visualize the electron density distribution: the plane of the aromatic cycle containing the C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), and C(6) atoms; the plane of the second aromatic cycle containing the C(7), C(8), C(9), C(10), C(11), and C(12) atoms; the third plane formed by the electro-donor group (amino dimethyl); and the last plane containing the electro-acceptor group (cyano). Figure 4 gives the different maps cited above, all contour intervals are $0.05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

We observe that the electron density distribution is almost centered in the middle of the chemical bonds. We also notice that the peaks (Fig. 4(d)) of electron density in the connection N(2)–C(14) and N(2)–C(15) are centered towards the nitrogen N(2) backing the electro donor character of the methyl group.

The symmetrical electron distribution along both sides of the C(13)–N(1) axis shows clearly the multi bonding aspect of the C(13)–N(1) chemical bond.

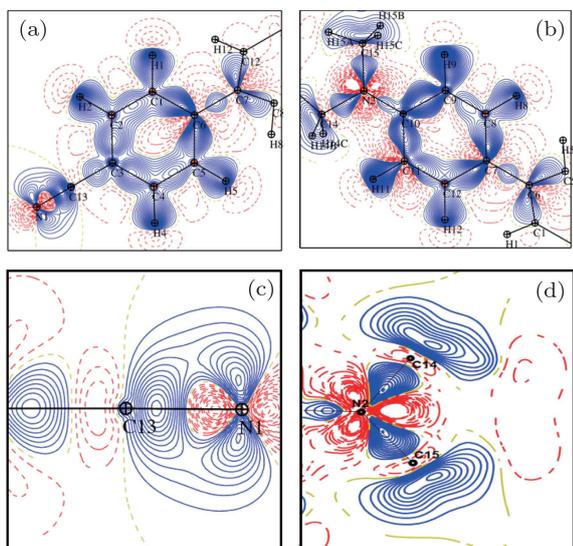


Fig. 4. (color online) Deformation density map with a contour interval of $0.05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, positive density in red, and negative density in blue: (a) the plane of first aromatic cycle; (b) the plane of second aromatic cycle; (c) the plane of the cyano group; (d) the plane of dimethyl amino group.

7. Conclusion

The *ab initio* theoretical structure investigation leads to an optimized molecule with bond lengths and bond angles closer to the X-ray experiment results. No significant structural changes are observed compared to the previous results obtained at room temperature. However, the thermal motion analysis using the Hirshfeld rigid-bond test shows the advantages of the very low temperature data collection. The atomic motions have been significantly reduced. The maximum discrepancy is only 0.0005 \AA^2 after the multipolar refinement.

The multipolar model of Hansen and Coppens allows us to obtain the electron charge density function. In order to check the quality of our analysis, we have used the obtained density function to visualize the electron charge density distribution around the different atoms.

We have explored systematically the main molecule planes. The different sections show clearly the accumulation of the electron charge density along the chemical bonding. The oxygen lone pairs have been perfectly localized. The good quality of the obtained results can only confirm the accuracy of the obtained charge density function which will lead us in our next step in a forthcoming paper to the calculation

of the molecular dipole moment and the electrostatic potential around the molecule in order to confirm the nature of electron charge transfer of the DMACB compound.

References

- [1] Bredas J L, Adant C, Tackx P, Persoons A and Pierce B M 1994 *Chem. Rev.* **94** 243
- [2] He M, Leslie T M, Sinicropi J A, Garner S M and Reed L D 2002 *Chem. Mater.* **14** 4669
- [3] Locatelli D, Quici S, Roberto D and De Angelis F 2005 *Chem. Commun.* **43** 5405
- [4] Kang H, Facchetti A, Jiang H, Cariati E, Righetto S, Ugo R, Zuccaccia C, Macchioni A, Stern C L, Liu Z, Ho S T, Brown E C, Ratner M A and Marks T J 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 3267
- [5] Hu Y Y, Sun S L, Zhong R L, Xu H L and Su Z M 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 18545
- [6] Zyss J 1994 *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices* (New York: Academic Press)
- [7] Nalwa H and Miyata S 1996 *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (New York: CRC Press)
- [8] Ledoux I and Zyss J 1997 *Molecular Nonlinear Optics: Fundamentals and Applications* (Khoo I C, Simoni F, Umetsu C, Ed.) pp. 1–48
- [9] Andraud C, Zabulon T, Collet A and Zyss J 1999 *Chemical Physics* **245** 243
- [10] Zhou Z J, Li X P, Ma F, Liu Z B, Li Z R, Huang X R and Sun C C 2011 *Chem. Eur. J.* **17** 2414
- [11] Bureš F, Schweizer W B, May J C, Boudon C, Gisselbrecht J P, Gross M, Biaggio I and Diederich F 2007 *Chem. Eur. J.* **13** 5378
- [12] Bureš F, Schweizer W B, Boudon C, Gisselbrecht J P, Gross M and Diederich F 2008 *Eur. J. Org. Chem.* **6** 994
- [13] May J C, Biaggio I, Bureš F and Diederich F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 251106
- [14] Bureš F, Pytela O and Diederich F 2009 *J. Phys. Org. Chem.* **22** 155
- [15] Zyss J, Ledoux I, Bertault M and Toupet E 1991 *Chemical Physics* **150** 125
- [16] Hansen N K and Coppens P 1978 *Acta Cryst. A* **34** 909
- [17] Koritsanszky T, Howard S, Richter T, Su Z, Mallinson P R and Hansen N K 2003 *XD a Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data* (Berlin: Free University of Berlin)
- [18] Blessing R H 1989 *J. Appl. Cryst.* **22** 396
- [19] *International Tables for X-ray Crystallography* Vol. C 1999 (New York: Kluwer Academic Publishers)
- [20] Stewart R F, Davidson E R and Simpson W T 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 3175
- [21] Becker P J and Coppens P 1974 *Acta Cryst. A* **30** 129
- [22] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B *et al.* 2003 *Gaussian 03* (Pittsburgh, Gaussian 03 Revision A.1)
- [23] Trueblood K N 1990 *Program THMA11* (Los Angeles: Department of Chemistry and Biochemistry, University of California)
- [24] Hirshfeld F L 1976 *Acta Cryst. A* **32** 239
- [25] Hirshfeld F L 1971 *Acta Cryst. B* **27** 769
- [26] Hirshfeld F L 1977 *Theor. Chim. Acta* **44** 129
- [27] Hirshfeld F L and Hope H 1980 *Acta Cryst. B* **36** 406
- [28] Baert F, Schweiss P, Heger G and More M 1988 *J. Mol. Struct.* **178** 29
- [29] Johnson C K 1965 *ORTEP Program Report ORNL-3794* (Tennessee: Oak Ridge National Laboratory)
- [30] Coppens P 1997 *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding* (New York: Oxford)
- [31] Souhassou M and Blessing R H 1999 *J. Appl. Cryst.* **32** 210

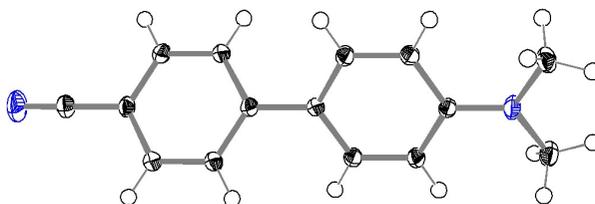
X-ray structure of a new non linear optical compound DMACB

Naima Boubegra,* Abdelkader Chouaih and Fodil Hamzaoui

Laboratoire LTPS, département de Génie des Procédés, Université de Mostaganem, Mostaganem, Algérie

Correspondence email: naimaboubegra@yahoo.fr

Abstract



Refinement

100.00%

Computing details

Program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997).

References

NOT FOUND

(4,4-Di-Methyl Amino Cyano Biphenyl)

Crystal data

$C_{15}H_{14}N_2$

$M_r = 222.28$

Monoclinic, *Cc*

Hall symbol: C -2yc

$a = 9.510(1) \text{ \AA}$

$b = 16.42(1) \text{ \AA}$

$c = 8.960(1) \text{ \AA}$

$\beta = 122.10(1)^\circ$

$V = 1185.2(8) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$F(000) = 472$

$D_x = 1.246 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$

Cell parameters from 25 reflections

$\theta = 2-25^\circ$

$\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$

$T = 122 \text{ K}$

Prism, transparent

$0.2 \times 0.15 \times 0.1 \text{ mm}$

Data collection

Radiation source: fine-focus sealed tube graphite	3031 reflections with $I > 2\sigma(I)$
θ - 2θ scans	$R_{\text{int}} = 0.0000$
Absorption correction: ψ scan (North et al., 1968)	$\theta_{\text{max}} = 48.4^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.5^\circ$
$T_{\text{min}} = 0.90$, $T_{\text{max}} = 0.92$	$h = -19 \rightarrow 11$
2453 measured reflections	$k = 0 \rightarrow 34$
2453 independent reflections	$l = 0 \rightarrow 19$

Refinement

Refinement on F_{spd}	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.074$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.244$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1P)^2]$
$S = 1.32$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
2453 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.003$
86 parameters	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.53 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
2 restraints	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.52 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Absolute structure: Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\text{sigma}(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R- factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C7	0.3868 (2)	0.62510 (11)	0.1971 (2)	0.0137 (3)
C6	0.4835 (2)	0.62517 (11)	0.3912 (2)	0.0140 (3)
C13	0.7629 (3)	0.62519 (12)	0.9493 (3)	0.0186 (3)
N2	0.1089 (2)	0.62518 (12)	-0.3592 (2)	0.0193 (3)
C10	0.1982 (2)	0.62468 (11)	-0.1791 (2)	0.0139 (3)
C8	0.4379 (2)	0.67121 (12)	0.1008 (2)	0.0162 (3)
H8	0.5492	0.7076	0.1714	0.019*
C12	0.2388 (2)	0.57858 (12)	0.1013 (2)	0.0161 (3)
H12	0.1981	0.5421	0.1717	0.019*
C5	0.5506 (2)	0.69846 (11)	0.4868 (2)	0.0157 (3)
H5	0.5310	0.7548	0.4161	0.019*

C1	0.5113 (2)	0.55171 (11)	0.4861 (2)	0.0155 (3)
H1	0.4592	0.4955	0.4150	0.019*
C3	0.6684 (2)	0.62512 (12)	0.7610 (2)	0.0159 (3)
C4	0.6407 (2)	0.69905 (11)	0.6689 (2)	0.0163 (3)
H4	0.6894	0.7555	0.7400	0.020*
C2	0.6044 (2)	0.55073 (11)	0.6690 (2)	0.0162 (3)
H2	0.6277	0.4942	0.7400	0.019*
C9	0.3485 (2)	0.67096 (11)	-0.0821 (2)	0.0159 (3)
H9	0.3925	0.7058	-0.1517	0.019*
C11	0.1453 (2)	0.57929 (11)	-0.0825 (2)	0.0162 (3)
H11	0.0313	0.5449	-0.1523	0.019*
N1	0.8395 (3)	0.62521 (17)	1.1017 (3)	0.0313 (4)
C15	0.1784 (3)	0.65904 (14)	-0.4569 (3)	0.0200 (3)
H15A	0.1932	0.7241	-0.4362	0.030*
H15B	0.0957	0.6467	-0.5957	0.030*
H15C	0.2978	0.6316	-0.4113	0.030*
C14	-0.0593 (3)	0.59080 (14)	-0.4564 (3)	0.0204 (3)
H14A	-0.0525	0.5254	-0.4396	0.031*
H14B	-0.1182	0.6051	-0.5947	0.031*
H14C	-0.1311	0.6163	-0.4065	0.031*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C7	0.0149 (7)	0.0137 (6)	0.0120 (6)	-0.0012 (5)	0.0068 (5)	0.0000 (5)
C6	0.0148 (7)	0.0144 (7)	0.0128 (6)	-0.0010 (5)	0.0073 (5)	-0.0002 (5)
C13	0.0192 (8)	0.0200 (8)	0.0144 (7)	0.0024 (6)	0.0075 (6)	0.0009 (6)
N2	0.0164 (7)	0.0286 (9)	0.0102 (5)	-0.0055 (5)	0.0053 (5)	-0.0005 (5)
C10	0.0134 (6)	0.0151 (6)	0.0123 (5)	-0.0006 (4)	0.0062 (5)	-0.0005 (5)
C8	0.0142 (6)	0.0202 (7)	0.0134 (6)	-0.0034 (5)	0.0067 (5)	0.0001 (5)
C12	0.0155 (7)	0.0186 (7)	0.0131 (6)	-0.0035 (5)	0.0068 (5)	0.0001 (5)
C5	0.0183 (7)	0.0143 (6)	0.0131 (6)	-0.0021 (5)	0.0075 (5)	-0.0005 (5)
C1	0.0176 (7)	0.0156 (7)	0.0127 (6)	-0.0006 (5)	0.0077 (5)	0.0008 (5)
C3	0.0164 (7)	0.0187 (7)	0.0103 (6)	-0.0002 (5)	0.0056 (5)	-0.0002 (5)
C4	0.0174 (7)	0.0164 (7)	0.0134 (6)	-0.0020 (5)	0.0071 (5)	-0.0019 (5)
C2	0.0169 (7)	0.0155 (7)	0.0143 (6)	-0.0014 (5)	0.0070 (6)	0.0003 (5)
C9	0.0161 (7)	0.0182 (7)	0.0139 (6)	-0.0032 (5)	0.0083 (5)	-0.0001 (5)
C11	0.0170 (7)	0.0193 (7)	0.0120 (6)	-0.0034 (5)	0.0075 (5)	0.0006 (5)
N1	0.0331 (10)	0.0392 (11)	0.0148 (7)	0.0026 (8)	0.0081 (7)	-0.0006 (7)
C15	0.0203 (7)	0.0271 (8)	0.0140 (6)	-0.0010 (6)	0.0101 (6)	0.0017 (6)
C14	0.0159 (7)	0.0278 (8)	0.0139 (6)	-0.0018 (6)	0.0056 (5)	-0.0005 (6)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

C7—C8	1.414 (2)	C5—C4	1.382 (3)
C7—C12	1.420 (3)	C5—H5	1.0800
C7—C6	1.473 (3)	C1—C2	1.388 (3)
C6—C5	1.417 (3)	C1—H1	1.0800
C6—C1	1.417 (3)	C3—C4	1.412 (3)
C13—N1	1.157 (3)	C3—C2	1.417 (3)

C13—C3	1.430 (3)	C4—H4	1.0800
N2—C10	1.367 (3)	C2—H2	1.0800
N2—C15	1.458 (3)	C9—H9	1.0800
N2—C14	1.468 (3)	C11—H11	1.0800
C10—C11	1.421 (3)	C15—H15A	1.0800
C10—C9	1.434 (3)	C15—H15B	1.0800
C8—C9	1.389 (3)	C15—H15C	1.0800
C8—H8	1.0800	C14—H14A	1.0800
C12—C11	1.395 (3)	C14—H14B	1.0800
C12—H12	1.0800	C14—H14C	1.0800
C8—C7—C12	118.04 (16)	C4—C3—C13	119.63 (17)
C8—C7—C6	121.26 (16)	C2—C3—C13	119.57 (17)
C12—C7—C6	120.69 (15)	C5—C4—C3	119.35 (17)
C5—C6—C1	118.67 (17)	C5—C4—H4	120.3
C5—C6—C7	120.80 (16)	C3—C4—H4	120.3
C1—C6—C7	120.53 (16)	C1—C2—C3	118.94 (17)
N1—C13—C3	179.9 (3)	C1—C2—H2	120.5
C10—N2—C15	121.03 (17)	C3—C2—H2	120.5
C10—N2—C14	119.69 (16)	C8—C9—C10	120.27 (16)
C15—N2—C14	119.28 (18)	C8—C9—H9	119.9
N2—C10—C11	121.55 (17)	C10—C9—H9	119.9
N2—C10—C9	120.37 (15)	C12—C11—C10	120.89 (17)
C11—C10—C9	118.07 (16)	C12—C11—H11	119.6
C9—C8—C7	121.72 (17)	C10—C11—H11	119.6
C9—C8—H8	119.1	N2—C15—H15A	109.5
C7—C8—H8	119.1	N2—C15—H15B	109.5
C11—C12—C7	120.97 (16)	H15A—C15—H15B	109.5
C11—C12—H12	119.5	N2—C15—H15C	109.5
C7—C12—H12	119.5	H15A—C15—H15C	109.5
C4—C5—C6	121.11 (17)	H15B—C15—H15C	109.5
C4—C5—H5	119.4	N2—C14—H14A	109.5
C6—C5—H5	119.4	N2—C14—H14B	109.5
C2—C1—C6	121.10 (17)	H14A—C14—H14B	109.5
C2—C1—H1	119.4	N2—C14—H14C	109.5
C6—C1—H1	119.4	H14A—C14—H14C	109.5
C4—C3—C2	120.80 (17)	H14B—C14—H14C	109.5
C8—C7—C6—C5	42.4 (2)	C5—C6—C1—C2	-1.0 (3)
C12—C7—C6—C5	-137.5 (2)	C7—C6—C1—C2	178.94 (16)
C8—C7—C6—C1	-137.5 (2)	C6—C5—C4—C3	1.0 (3)
C12—C7—C6—C1	42.6 (2)	C2—C3—C4—C5	-0.3 (3)
C15—N2—C10—C11	-168.47 (19)	C13—C3—C4—C5	179.41 (18)
C14—N2—C10—C11	11.2 (3)	C6—C1—C2—C3	1.7 (3)
C15—N2—C10—C9	12.0 (3)	C4—C3—C2—C1	-1.0 (3)
C14—N2—C10—C9	-168.33 (18)	C13—C3—C2—C1	179.25 (18)
C12—C7—C8—C9	-0.8 (3)	C7—C8—C9—C10	1.4 (3)
C6—C7—C8—C9	179.38 (18)	N2—C10—C9—C8	179.16 (18)
C8—C7—C12—C11	-0.9 (3)	C11—C10—C9—C8	-0.4 (3)
C6—C7—C12—C11	178.95 (18)	C7—C12—C11—C10	1.9 (3)
C1—C6—C5—C4	-0.4 (3)	N2—C10—C11—C12	179.20 (18)

C7—C6—C5—C4 179.69 (16) C9—C10—C11—C12 -1.2 (3)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
C15—H15B···N1 ⁱ	1.08	2.53	3.576 (4)	163
C14—H14B···N1 ⁱ	1.08	2.55	3.588 (5)	161

Symmetry code: (i) $x-1, y, z-2$.

Dear authors,

Thank you very much for your contribution to Chinese Physics B.

Your paper has been published in Chinese Physics B, 2014, Vol.23, No.1.

Attached is the PDF offprint of your published article, which will be convenient and helpful for your communication with peers and coworkers.

Readers can download your published article through our website

<http://www.iop.org/cpb> or <http://cpb.iphy.ac.cn>

What follows is a list of related articles published recently in Chinese Physics B.

Low temperature enhancement of alignment-induced spectral broadening of femtosecond laser pulses

Wang Fei, Jiang Hong-Bing, Gong Qi-Huang

Chin. Phys. B . 2014, 23(1): 014201. Full Text:  [PDF](#) (1462KB)

Investigation of stimulated rotational Raman scattering of the high-power broadband laser with applied angular dispersion

Fan Xin-Min, Lü Zhi-Wei, Lin Dian-Yang, Liu Ying, Zhu Cheng-Yu, He Wei-Ming, Ding Lei

Chin. Phys. B . 2013, 22(12): 124206. Full Text:  [PDF](#) (399KB)

Picosecond supercontinuum generation seeded by a weak continuous wave

Li Ying, Hou Jing, Leng Jin-Yong, Wang Wen-Liang, Jiang Zong-Fu

Chin. Phys. B . 2013, 22(7): 074205. Full Text:  [PDF](#) (1089KB)

Numerical analysis of photonic crystal fiber with chalcogenide core tellurite cladding composite microstructure

Liu Shuo, Li Shu-Guang

Chin. Phys. B . 2013, 22(7): 074206. Full Text:  [PDF](#) (2429KB)

Dynamics of optical rogue waves in inhomogeneous nonlinear waveguides

Zhang Jie-Fang, Jin Mei-Zhen, He Ji-Da, Lou Ji-Hui, Dai Chao-Qing

Chin. Phys. B . 2013, 22(5): 054208. Full Text:  [PDF](#) (1217KB)

Pulse collapse and blue-shifted enhanced supercontinuum in photonic crystal fiber

Liu Wen-Jun, Pang Li-Hui, Lin Xiang, Gao Ren-Xi, Song Xiao-Wei

Chin. Phys. B . 2013, 22(3): 034204. Full Text:  [PDF](#) (1060KB)

Impacts of operational parameters on nonlinear polarization rotation-based passively mode-locked fiber laser

Feng Li-Hui, Zuo Lin, Yang Ai-Ying

Chin. Phys. B . 2013, 22(2): 024208. Full Text:  [PDF](#) (3885KB)

中国物理 **B**
**Chinese
Physics B**

Volume 23 Number 1 January 2014

Formerly *Chinese Physics*

A Series Journal of the Chinese Physical Society
Distributed by IOP Publishing

Online: iopscience.iop.org/cpb
cpb.iphy.ac.cn

CHINESE PHYSICAL SOCIETY
IOP Publishing |

Structural and electron charge density studies of a nonlinear optical compound 4,4 di-methyl amino cyano biphenyl

Naima Boubegra, Abdelkader Chouaih[†], Mokhtaria Drissi, and Fodil Hamzaoui

Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS), Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algeria

(Received 25 March 2013; revised manuscript received 29 June 2013; published 3 December 2013)

The 4,4 dimethyl amino cyano biphenyl crystal (DMACB) is characterized by its nonlinear activity. The intra molecular charge transfer of this molecule results mainly from the electronic transmission of the electro-acceptor (cyano) and electro-donor (di-methyl-amino) groups. An accurate electron density distribution around the molecule has been calculated based on a high-resolution X-ray diffraction study. The data were collected at 123 K using graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation to $\sin(\theta)/\lambda = 1.24 \text{ \AA}^{-1}$. The integrated intensities of 13796 reflections were measured and reduced to 6501 independent reflections with $I \geq 3\sigma(I)$. The crystal structure was refined using the experimental model of Hansen and Coppens (1978). The crystal structure has been validated and deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre with the deposition number CCDC 876507. In this article, we present the thermal motion and the structural analysis obtained from the least-square refinement based on F^2 and the electron density distribution obtained from the multipolar model.

Keywords: electron charge density, 4,4 dimethyl amino cyano biphenyl crystal (DMACB), multipolar refinement

PACS: 61.66.Hq, 42.65.-k, 31.15.A-, 71.20.-b

DOI: 10.1088/1674-1056/23/1/016103

1. Introduction

In the nonlinear optical (NLO) field, organic molecular crystals have attracted much interest mainly because of their optical transparency and optical efficiency, which can be superior by several orders of magnitude to those of the best known mineral materials. Among them, organic second-order NLO molecules have been widely investigated by experimental and theoretical chemists due to their high electro-optic (EO) coefficients, facile processing, as well as low dielectric constants.^[1-5] These molecules are prepared with suitable donor-acceptor (D, A) couples connected by a transmitter group T (π -electron). These kinds of molecules are known under the term push-pull molecules.^[6-10] A typical organic compound consists of strong electron acceptors (e.g. NO_2 or CN groups) and donors (e.g. NR_2 or OR groups) connected by a π -conjugated system. This arrangement ensures efficient intramolecular charge transfer and enables further fine-tuning of the polarisability of the compound.^[11-14]

The 4,4 di-methyl amino cyano biphenyl compound (DMACB) is considered to be one of the most interesting materials in non-linear optics because it crystallizes readily compared to other competitive crystals. A structural analysis has been already carried out at room temperature by Zyss *et al.*^[15] The DMACB crystallizes in the noncentrosymmetric space group Cc with four molecules in the unit cell. Its structure is shown in Fig. 1.

This work focuses on the thermal motion analysis and the electronic charge density distribution of the DMACB molecule using high-resolution X-ray diffraction data per-

formed at 123 K. To achieve this study, we used the XD program package based on the Hansen-Coppens charge density model.^[16] One major component of this package is a program for the least-square fitting of the experimental data.^[17]

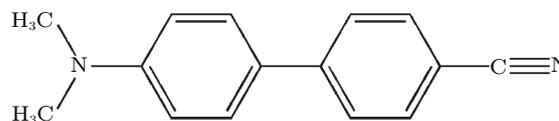


Fig. 1. Chemical structure of DMACB.

2. Experiment

The crystallographic data were obtained at 123 K on a CAD4 diffractometer using the graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation. A crystal of dimensions $0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm}$ was used for the data collection. The crystal of high quality was cooled using a modified Enraf Nonius nitrogen gas-flow system. The cell parameters were determined from refinement by using the centered angular positions of 25 reflections with $11 \leq \theta \leq 25^\circ$. The profiles of the different reflections were measured using the θ - 2θ step scan method. A total of 13796 intensities were recorded up to 2θ of 59.7° . Only selected reflections with significant intensities were collected in the high-order θ range. The data merged to give 6501 independent reflections. Only 5729 reflections for which $I \geq 3\sigma(I)$ were used for the refinement.

The H atoms were located by difference Fourier synthesis. The data reduction and error analysis were carried out by using the program of Blessing (1989).^[18] The experimental

[†]Corresponding author. E-mail: achouaih@gmail.com

details and crystal data are displayed in Table 1. The crystal structure has been validated and deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre with the deposition number CCDC 876507. The full details can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre.

Table 1. Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	C ₁₅ H ₁₄ N ₂
Chemical formula weight	222
Cell setting	monoclinic
Space group	C _c
<i>a</i> /Å	9.503 ± 2
<i>b</i> /Å	16.429 ± 6
<i>c</i> /Å	8.954 ± 4
β/(°)	122.040 ± 3
<i>V</i> /Å ³	1185.01 ± 8
<i>Z</i>	4
<i>D_x</i> /mg·m ⁻³	1.40 ± 01
Radiation type	Mo Kα
Wavelength/Å	0.71073
No. of reflections for cell parameters	25
θ range/(°)	2–29.6
μ/cm ⁻¹	0.69
Temperature/K	123 (1)
Crystal form	prism
Crystal size/mm	0.2 × 0.2 × 0.15
Crystal color	colourless
Data collection	
Diffractometer	Nonius CAD-4
Data collection method	θ–2θ
2θ _{max}	59.7
No. of measured reflections	13796
No. of independent reflections	6501
No. of observed reflections	5729
Criterion for observed reflections	<i>I</i> ≥ 3σ(<i>I</i>)
<i>R</i> _{int}	0.018
Range of <i>h, k, l</i>	0 → <i>h</i> → 11 0 → <i>k</i> → 12 –12 → <i>l</i> → 12
No. of standard reflections	3
Frequency of standard reflections	every 60 min

3. Refinement

In addition to the conventional least-square refinement of data sets, a separate refinement using only high-order reflections ($\sin \theta / \lambda \geq 0.75 \text{ \AA}^{-1}$) was performed. For this latter set of reflections, the X-ray scattering was mainly from the core electrons. The high-order data were expected to yield atomic parameters less biased by the inadequacy of the spherical-atom model. We continued our refinement using the XD program based on the Hansen–Coppens charge density model, in which the atomic density is described as a series expansion in real spherical harmonic functions Y_{lm} up to order four^[15]

$$\rho_i = p_{i,c} \rho_{i,c} + p_{i,v} \kappa^3 \rho_{i,v}(\kappa_i r_i)$$

$$+ \sum_{l=0}^4 k'^3 R_{k,l}(k'', r) + \sum_{m=-1}^l P_{k,lm} Y_{lm}^k \frac{r}{|r|}, \quad (1)$$

where ρ_c and ρ_v are spherically averaged Hartree–Fock core and valence densities, with ρ_v normalized to one electron, Y_{lm} are multipolar spherical harmonic angular functions in real form, $R_l = N_l r^n \exp(-k' \xi r)$ are Slater-type radial functions with N_l as the normalization factor and $n = n(l)$ and ξ being parameters chosen according to the criteria given by Hansen and Coppens.^[15] The development was trunked to the third order $l_{\max} = 3$ and the coefficients of the hexadecapole functions ($l = 4$) were constrained to be zero. The coefficients of the radial functions were $n_1 = 2, 2, 3$ (for $l = 1, 2, 3$, respectively) for non-H atoms and $n_1 = l$ for H atoms.

The adjustable variables were the valence-shell contraction–expansion parameters k' , k'' , the population parameter P_v and the multipolar parameters P_{lm} . To reduce the number of variables, chemical constraints were imposed, with which atoms of similar environment were assumed to have the same deformation.

The scattering factors for the non-H atoms were taken from the international tables for X-ray crystallography.^[19] The scattering factors of the H atoms were those of Stewart *et al.*^[20] The results of this refinement are summarized in Table 2. An isotropic extinction correction as described by Becker and Coppens was applied.^[21]

Table 2. Least-square refinement factors, where N is the number of refined parameters, $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, $wR = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$, $S = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (M - N)]^{1/2}$; the atomic scattering factors come from the international tables for X-ray crystallography.^[19]

	<i>N</i>	<i>R</i>	<i>wR</i>	<i>S</i>
Spherical refinement	195	0.028	0.026	1.02

4. Structural analysis

In order to investigate the theoretical calculations of the molecular structure parameters, we have applied *ab initio* methods. These calculations were performed with the density functional theory (DFT) at B3LYP (Becke's three parameter hybrid functional using the correlation functional of Lee, Yang and Parr, which includes both local and non-local terms in the correlation functional) method at the 6-31G* level using the Gaussian 03 computational chemistry program package.^[22] The parameters of the optimized structure (bond lengths and bond angles) are listed in Tables 3 and 4. It can be seen that all the calculated parameters are in accordance with the X-ray results. In spite of the differences, the calculated geometric parameters represent a good approximation and can provide a starting point to calculate other parameters, such as vibrational wavenumbers, as will be described in the next work.

Table 3. Bond lengths of DMACB in units of Å, with estimated deviations in parentheses.

Atom 1	Atom 2	Distance		Atom 1	Atom 2	Distance	
		X-ray	DFT			X-ray	DFT
N(1)	C(13)	1.144 (3)	1.137	C(4)	C(5)	1.374 (3)	1.381
N(2)	C(10)	1.372 (3)	1.410	C(5)	C(6)	1.401 (3)	1.394
N(2)	C(14)	1.435 (3)	1.453	C(6)	C(7)	1.468 (3)	1.488
N(2)	C(15)	1.436 (4)	1.445	C(7)	C(8)	1.393 (4)	1.395
C(1)	C(2)	1.377 (3)	1.381	C(7)	C(12)	1.393(3)	1.386
C(1)	C(6)	1.397 (4)	1.394	C(8)	C(9)	1.382 (3)	1.377
C(2)	C(3)	1.384 (4)	1.390	C(9)	C(10)	1.393 (3)	1.398
C(3)	C(4)	1.391 (4)	1.390	C(10)	C(11)	1.394 (4)	1.387
C(3)	C(13)	1.438 (3)	1.444	C(11)	C(12)	1.382 (3)	1.391

Table 4. Bond angles of DMACB in units of (°), with estimated deviations in parentheses.

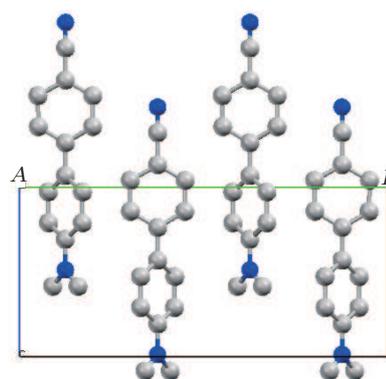
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle		Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	
			X-ray	DFT				X-ray	DFT
C(10)	N(2)	C(14)	120.9 (3)	116.0	C(1)	C(6)	C(5)	117.6 (2)	116.0
C(10)	N(2)	C(15)	121.2 (2)	117.3	C(1)	C(6)	C(7)	121.1 (2)	119.3
C(14)	N(2)	C(15)	117.9 (2)	112.3	C(5)	C(6)	C(7)	121.2 (2)	121.3
C(2)	C(1)	C(6)	121.4 (2)	121.0	C(6)	C(7)	C(8)	121.6 (2)	121.0
C(1)	C(2)	C(3)	119.9 (2)	120.1	C(6)	C(7)	C(12)	121.8 (3)	119.9
C(2)	C(3)	C(4)	119.9 (2)	121.0	C(8)	C(7)	C(12)	116.6 (2)	116.8
C(2)	C(3)	C(13)	120.2 (3)	118.4	C(7)	C(8)	C(9)	121.9 (2)	120.1
C(4)	C(3)	C(13)	119.8 (2)	120.8	C(8)	C(9)	C(10)	121.3 (3)	121.0
C(3)	C(4)	C(5)	119.8 (2)	120.8	N(2)	C(10)	C(9)	121.5 (3)	120.8
C(4)	C(5)	C(6)	121.3 (2)	117.4	N(2)	C(10)	C(11)	121.6 (2)	121.2
C(7)	C(12)	C(11)	121.8 (3)	119.2	C(9)	C(10)	C(11)	116.9 (2)	117.0
N(1)	C(13)	C(3)	180.0 (1)	180.0	C(10)	C(11)	C(12)	121.4 (2)	120.4

It is worth noting that some of the optimized bond lengths and bond angles have slightly different values from the corresponding experimental ones due to the fact that the theoretical calculations consider only isolated molecules in the gaseous phase while the experimental results refer to molecules in a crystal environment.

The general features of the structure at room temperature have been described previously. The DMACB is a non-planar molecule. The dihedral angle between the two phenyl groups is 42°. The main characteristic of this structure is that the four molecules in the unit cell are engaged in four chains formed by infinite chains of hydrogen-bonded coplanar molecules, as shown in Fig. 2. Our results have not been subject to any structural changes compared to the initial published results.

The design of the most efficient organic materials for the non-linear optical (NLO) effect is based on molecular units containing highly delocalized π -electron moieties and extra electron donor (D) and electron acceptor (A) groups on the opposite sides of the molecule at appropriate positions on the ring to enhance the conjugation. The π -electron cloud movement from donor to acceptor makes the molecule highly polarized. The DMACB molecule is designed using acceptor group $\text{N}\equiv\text{C}$ - (cyano group), which has the highest acceptor ability, and donor group $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (dimethyl amino group) that has the highest donor character. The *ab initio* optimization in this investigation shows that the molecule of DMACB

is almost planar. The planarity can affect the NLO properties of DMACB due to the free rotation of two benzene rings. The DMACB molecule has two benzene rings connected through a single covalent bond C–C, which can eventually stop the free rotation and facilitate the intramolecular charge transfer. To understand this phenomenon in the context of the molecular orbital picture, the highest occupied molecular orbitals (HOMOs) and the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) should be examined.

**Fig. 2.** (color online) Packing diagram of the structure.

5. Thermal motion analysis

The thermal motion analysis of DMACB has been performed using the THMA11 program.^[23] The rigid-body mo-

tion is described by three tensors, T for the translation, L for the liberation and S for taking into account the correlation between translation and liberation. These tensors are obtained by a least-square fit refinement using the observed atomic thermal motion parameters obtained by the refinement and given in Table 5. This test indicates that the differences between the mean-square displacement amplitudes (MSDAs) along the interatomic directions have a magnitude $\Delta \leq 10.10^{-4} \text{ \AA}^2$ for the most bonded pairs of the non-H atoms.^[24] The MSDAs Δ_{AB} in the AB direction for all pairs of atoms in the molecule have been calculated and reported in Table 6.

In the general treatment of the molecular thermal motion in terms of rigid-body (TLS), the calculated anisotropic thermal parameters are given in the Trueblood notation, such as

$$U_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl}L_{kl} + H_{ijkl}S_{kl} + D^2\Omega^2n_in_j, \quad (2)$$

where G , H and D are geometrical parameters. The last term corresponds to any additional intra-libration (Ω) around a cho-

sen axis. The rigid-body fit suggests two independent liberation axes around bonds C(10)–N(10) and C(7)–C(6). The thermal motion of the H atoms is considered to consist of two contributions. The first is due to the rigid molecular motion and the second is from the C–H vibrations.^[25–27] The T , L and S obtained from the least-square fitting are given in Table 7.

The C–H bond frequencies of the molecule were taken from Baert *et al.*^[28] The corresponding mean-square displacements for the H atoms in phenyl group were 0.0056 \AA^2 , 0.014 \AA^2 and 0.025 \AA^2 for bond stretching, in-plane bending and out-of-plane bending, respectively. While, for the H atoms of the methyl group, the internal vibration amplitudes used were 0.0057 \AA^2 , 0.0116 \AA^2 and 0.0224 \AA^2 . The results of the thermal motion parameters of the H atoms are summarized in Table 8. The ellipsoids of the different atoms representing their thermal motion described above are shown, using the ORTEPIII^[29] diagram, in Fig. 3.

Table 5. Atomic displacement parameters in units of \AA^2 .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N(1)	0.0331 (10)	0.0392 (11)	0.0148 (7)	0.0026 (8)	0.0081 (7)	–0.0006 (7)
N(2)	0.0164 (7)	0.0286 (9)	0.0102 (5)	–0.0055 (5)	0.0053 (5)	–0.0005 (5)
C(1)	0.0176 (7)	0.0156 (7)	0.0127 (6)	–0.0006 (5)	0.0077 (5)	0.0008 (5)
C(2)	0.0169 (7)	0.0155 (7)	0.0143 (6)	–0.0014 (5)	0.0070 (6)	0.0003 (5)
C(3)	0.0164 (7)	0.0187 (7)	0.0103 (6)	–0.0002 (5)	0.0056 (5)	–0.0002 (5)
C(4)	0.0174 (7)	0.0164 (7)	0.0134 (6)	–0.0020 (5)	0.0071 (5)	–0.0019 (5)
C(5)	0.0183 (7)	0.0143 (6)	0.0131 (6)	–0.0021 (5)	0.0075 (5)	–0.0005 (5)
C(6)	0.0148 (7)	0.0144 (7)	0.0128 (6)	–0.0010 (5)	0.0073 (5)	–0.0002 (5)
C(7)	0.0149 (7)	0.0137 (6)	0.0120 (6)	–0.0012 (5)	0.0068 (5)	0.0000 (5)
C(8)	0.0142 (6)	0.0202 (7)	0.0134 (6)	–0.0034 (5)	0.0067 (5)	0.0001 (5)
C(9)	0.0161 (7)	0.0182 (7)	0.0139 (6)	–0.0032 (5)	0.0083 (5)	–0.0001 (5)
C(10)	0.0134 (6)	0.0151 (6)	0.0123 (5)	–0.0006 (4)	0.0062 (5)	–0.0005 (5)
C(11)	0.0170 (7)	0.0193 (7)	0.0120 (6)	–0.0034 (5)	0.0075 (5)	0.0006 (5)
C(12)	0.0155 (7)	0.0186 (7)	0.0131 (6)	–0.0035 (5)	0.0068 (5)	0.0001 (5)
C(13)	0.0192 (8)	0.0200 (8)	0.0144 (7)	0.0024 (6)	0.0075 (6)	0.0009 (6)
C(14)	0.0159 (7)	0.0278 (8)	0.0139 (6)	–0.0018 (6)	0.0056 (5)	–0.0005 (6)
C(15)	0.0203 (7)	0.0271 (8)	0.0140 (6)	–0.0010 (6)	0.0101 (6)	0.0017 (6)

Table 6. Matrix for differences in MSDAs (mean square displacements of atoms). Values listed are 10^4 MSDAs for column atom minus that for row atom, underlined values correspond to chemical bonds.

	C15	C14	C13	C12	C11	C10	C9	C8	C7	C6	C5	C4	C3	C2	C1	N2
N1	–4	4	<u>13</u>	–4	–6	–12	–4	–6	2	–7	–16	–17	–12	–15	–4	–16
N2	<u>1</u>	<u>22</u>	29	4	5	<u>4</u>	28	10	19	9	26	8	5	9	16	
C1	–5	–1	15	–4	13	–17	–7	11	–8	<u>4</u>	–9	2	–6	<u>7</u>		
C2	2	9	20	5	–2	–9	1	13	3	–3	–17	15	<u>8</u>			
C3	13	17	<u>25</u>	12	9	–1	10	12	14	4	–10	<u>8</u>				
C4	12	14	–2	15	10	–4	7	8	12	15	<u>10</u>					
C5	–4	–4	15	3	–11	–24	–10	–7	–14	<u>9</u>						
C6	8	10	20	4	0	–5	5	19	<u>10</u>							
C7	–5	1	11	<u>5</u>	–6	–14	–10	<u>17</u>								
C8	10	12	14	–12	–2	–5	<u>6</u>									
C9	5	–7	15	5	3	<u>13</u>										
C10	–6	16	25	–4	<u>4</u>											
C11	–8	11	16	<u>1</u>												
C12	1	9	13													
C13	–12	–6														
C14	–7															

Table 7. Rigid body vibration parameters of the T , L and S tensors.

T (rad ²)	L (Å ²)	S (rad Å)
$\begin{pmatrix} 0.00136 & & \\ 0.00006 & 0.00037 & \\ -0.00008 & -0.00005 & 0.00044 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.01089 & & \\ 0.00203 & 0.01029 & \\ -0.00031 & -0.00013 & 0.01289 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.00029 & -0.00001 & 0.00000 \\ 0.00015 & -0.00038 & 0.00010 \\ 0.00014 & 0.00003 & 0.00000 \end{pmatrix}$

Table 8. The thermal vibration parameters for the H atoms calculated from the TLS group tensors plus the internal C–H bond vibration.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
H(1)	0.0307	0.0134	0.0163	0.0005	0.0058	0.0009
H(2)	0.0352	0.0188	0.0163	0.0002	0.0072	0.0010
H(3)	0.0322	0.0190	0.0138	-0.0035	0.0047	-0.0050
H(5)	0.0255	0.0141	0.0136	-0.0026	0.0035	-0.0038
H(8)	0.0150	0.0272	0.0130	-0.0061	0.0032	-0.0016
H(9)	0.0212	0.0307	0.0131	-0.0059	0.0040	-0.0011
H(11)	0.0188	0.0273	0.0183	-0.0085	0.0012	-0.0049
H(12)	0.0180	0.0261	0.0183	-0.0091	0.0045	-0.0035
H(14A)	0.0154	0.0405	0.0189	-0.0004	-0.0029	-0.0049
H(14B)	0.0310	0.0239	0.0173	-0.0072	-0.0010	-0.0064
H(14C)	0.0219	0.0265	0.0160	0.0016	-0.0029	-0.0049
H(15A)	0.0257	0.0393	0.0132	0.0025	0.0058	-0.0018
H(15B)	0.0321	0.0271	0.0130	-0.0038	0.0032	-0.0008
H(15C)	0.0292	0.0263	0.0128	0.0034	0.0028	-0.0027

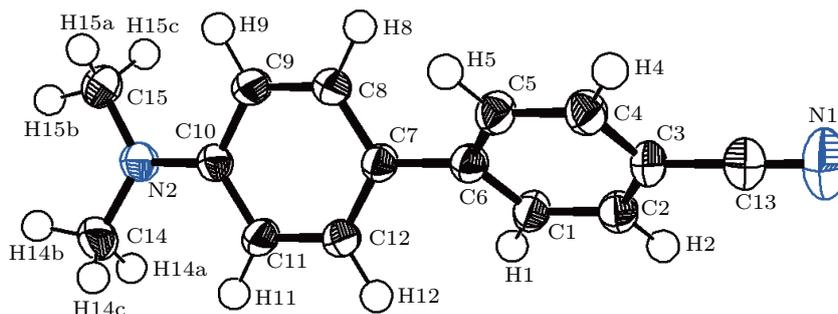


Fig. 3. (color online) ORTEP diagram of the DMACB molecule with atomic labeling scheme.

6. Electron-density maps

The aspherical atom model used in multipolar refinement gives structure factor phases closer to the true phases than the spherical or independent atom model does.^[30,31] This enables the mapping of the electron density by Fourier synthesis in various ways using the program XDGRAPH implemented in the XD program package.^[15]

The experimental density deformation map is shown in Fig. 4, from which we can notice the absence of the density on the atomic sites and the appearance of all the bond density peaks. This map confirms the high quality of the data sets and the efficiency of the formalism used for the data processing as proposed by Blessing.^[18] This visualization is obtained using the calculated multipole phases with the observed structure factors $F_{\text{obs}}(h)$

$$\delta\rho^{\text{exp}}(r) = \frac{1}{V} \sum_h [|F_{\text{obs}}(h)| e^{i\phi_{\text{mul}}} - |F_{\text{sph}}(h)| e^{i\phi_{\text{sph}}}] e^{-2\pi i hr}, \quad (3)$$

where $F_{\text{sph}}(h)$ is computed with atomic positions and thermal parameters. The experimental density map from high-order refinement is $\rho_{\text{exp}} = \rho_{\text{o}} - \rho_{\text{sph}}$, where ρ_{o} is the observed electron density and ρ_{sph} is the calculated electron density using the atomic parameters obtained from the high-order refinement.

We have explored four planes to visualize the electron density distribution: the plane of the aromatic cycle containing the C(1), C(2), C(3), C(4), C(5) and C(6) atoms; the plane of the second aromatic cycle containing the C(7), C(8), C(9), C(10), C(11) and C(12) atoms; the third plane formed by the electro-donor group (amino dimethyl); and the last plane containing the electro-acceptor group (cyano). Figure 4 gives the different maps cited above, all contour intervals are 0.05 e·Å⁻³.

We observe that the electron density distribution is almost centered in the middle of the chemical bonds. We also notice that the peaks (Fig. 4(d)) of the electron density in the connection N(2)–C(14) and N(2)–C(15) are centered towards the nitrogen N(2) backing the electro donor character of the methyl

group. The symmetrical electron distribution along both sides of the C(13)–N(1) axis shows clearly the multi bonding aspect of the C(13)–N(1) chemical bond.

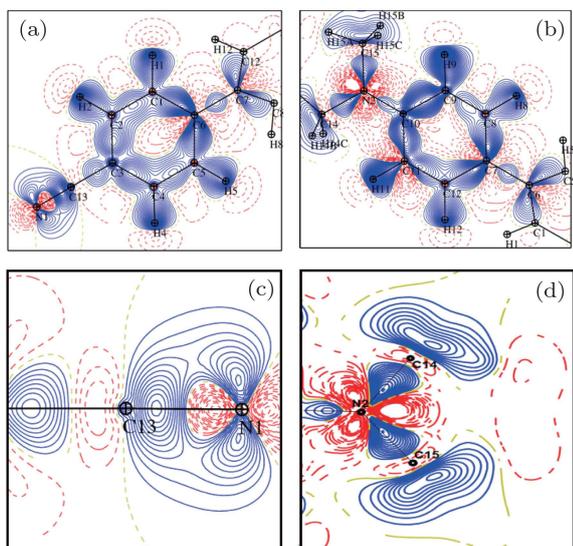


Fig. 4. (color online) Deformation density map with a contour interval of $0.05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, positive density in red and negative density in blue: (a) the plane of the first aromatic cycle; (b) the plane of the second aromatic cycle; (c) the plane of the cyano group; (d) the plane of dimethyl amino group.

7. Conclusion

The *ab initio* theoretical structure investigation leads to an optimized molecule with bond lengths and bond angles closer to the X-ray experiment results. No significant structural changes are observed compared to the previous results obtained at room temperature. However, the thermal motion analysis using the Hirshfeld rigid-bond test shows the advantages of the very low temperature data collection. The atomic motions have been significantly reduced. The maximum discrepancy is only 0.0005 \AA^2 after the multipolar refinement.

The multipolar model of Hansen and Coppens allows us to obtain the electron charge density function. In order to check the quality of our analysis, we have used the obtained density function to visualize the electron charge density distribution around the different atoms.

We have explored systematically the main molecule planes. The different sections show clearly the accumulation of the electron charge density along the chemical bonding. The oxygen lone pairs have been perfectly localized. The good quality of the obtained results can only confirm the accuracy of the obtained charge density function, which will lead us in our next step in a forthcoming paper to the calculation

of the molecular dipole moment and the electrostatic potential around the molecule in order to confirm the nature of electron charge transfer of the DMACB compound.

References

- [1] Bredas J L, Adant C, Tackx P, Persoons A and Pierce B M 1994 *Chem. Rev.* **94** 243
- [2] He M, Leslie T M, Sinicropi J A, Garner S M and Reed L D 2002 *Chem. Mater.* **14** 4669
- [3] Locatelli D, Quici S, Roberto D and De Angelis F 2005 *Chem. Commun.* **43** 5405
- [4] Kang H, Facchetti A, Jiang H, Cariati E, Righetto S, Ugo R, Zuccaccia C, Macchioni A, Stern C L, Liu Z, Ho S T, Brown E C, Ratner M A and Marks T J 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 3267
- [5] Hu Y Y, Sun S L, Zhong R L, Xu H L and Su Z M 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 18545
- [6] Zyss J 1994 *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices* (New York: Academic Press)
- [7] Nalwa H and Miyata S 1996 *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (New York: CRC Press)
- [8] Ledoux I and Zyss J 1997 *Molecular Nonlinear Optics: Fundamentals and Applications* (Khoo I C, Simoni F, Umetsu C, Ed.) pp. 1–48
- [9] Andraud C, Zabulon T, Collet A and Zyss J 1999 *Chemical Physics* **245** 243
- [10] Zhou Z J, Li X P, Ma F, Liu Z B, Li Z R, Huang X R and Sun C C 2011 *Chem. Eur. J.* **17** 2414
- [11] Bureš F, Schweizer W B, May J C, Boudon C, Gisselbrecht J P, Gross M, Biaggio I and Diederich F 2007 *Chem. Eur. J.* **13** 5378
- [12] Bureš F, Schweizer W B, Boudon C, Gisselbrecht J P, Gross M and Diederich F 2008 *Eur. J. Org. Chem.* **6** 994
- [13] May J C, Biaggio I, Bureš F and Diederich F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 251106
- [14] Bureš F, Pytela O and Diederich F 2009 *J. Phys. Org. Chem.* **22** 155
- [15] Zyss J, Ledoux I, Bertault M and Toupet E 1991 *Chemical Physics* **150** 125
- [16] Hansen N K and Coppens P 1978 *Acta Cryst. A* **34** 909
- [17] Koritsanszky T, Howard S, Richter T, Su Z, Mallinson P R and Hansen N K 2003 *XD a Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data* (Berlin: Free University of Berlin)
- [18] Blessing R H 1989 *J. Appl. Cryst.* **22** 396
- [19] *International Tables for X-ray Crystallography* Vol. C 1999 (New York: Kluwer Academic Publishers)
- [20] Stewart R F, Davidson E R and Simpson W T 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 3175
- [21] Becker P J and Coppens P 1974 *Acta Cryst. A* **30** 129
- [22] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B *et al.* 2003 *Gaussian 03* (Pittsburgh, Gaussian 03 Revision A.1)
- [23] Trueblood K N 1990 *Program THMA11* (Los Angeles: Department of Chemistry and Biochemistry, University of California)
- [24] Hirshfeld F L 1976 *Acta Cryst. A* **32** 239
- [25] Hirshfeld F L 1971 *Acta Cryst. B* **27** 769
- [26] Hirshfeld F L 1977 *Theor. Chim. Acta* **44** 129
- [27] Hirshfeld F L and Hope H 1980 *Acta Cryst. B* **36** 406
- [28] Baert F, Schweiss P, Heger G and More M 1988 *J. Mol. Struct.* **178** 29
- [29] Johnson C K 1965 *ORTEP Program Report ORNL-3794* (Tennessee: Oak Ridge National Laboratory)
- [30] Coppens P 1997 *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding* (New York: Oxford)
- [31] Souhassou M and Blessing R H 1999 *J. Appl. Cryst.* **32** 210

Chinese Physics B

Volume 23

Number 1

January 2014

TOPICAL REVIEW — Magnetism, magnetic materials, and interdisciplinary research

017702 Energy band alignment at ferroelectric/electrode interface determined by photoelectron spectroscopy

Chen Feng, Wu Wen-Bin, Li Shun-Yi and Andreas Klein

018104 The basis of organic spintronics: Fabrication of organic spin valves

Chen Bin-Bin, Jiang Sheng-Wei, Ding Hai-Feng, Jiang Zheng-Sheng and Wu Di

RAPID COMMUNICATION

014201 Low temperature enhancement of alignment-induced spectral broadening of femtosecond laser pulses

Wang Fei, Jiang Hong-Bing and Gong Qi-Huang

GENERAL

010101 Single-photon modulation spectrum

Liu Yan, Yu Bo, He Bo, Zhang Guo-Feng, Xiao Lian-Tuan and Jia Suo-Tang

010201 Symmetries and conservation laws of one Blazsak–Marciniak four-field lattice equation

Wang Xin, Chen Yong and Dong Zhong-Zhou

010202 Control of epileptiform spikes based on nonlinear unscented Kalman filter

Liu Xian, Gao Qing and Li Xiao-Li

010203 Nonlocal symmetry, optimal systems, and explicit solutions of the mKdV equation

Xin Xiang-Peng, Miao Qian and Chen Yong

010301 Implementation of a one-dimensional quantum walk in both position and phase spaces

Qin Hao and Xue Peng

010302 Monogamy of quantum correlations in the one-dimensional anisotropic XY model

Xu Shuai, Song Xue-Ke and Ye Liu

010303 Distributed wireless quantum communication networks with partially entangled pairs

Yu Xu-Tao, Zhang Zai-Chen and Xu Jin

010304 Hierarchical and probabilistic quantum state sharing via a non-maximally entangled $|\chi\rangle$ state

Peng Jia-Yin, Bai Ming-Qiang and Mo Zhi-Wen

010305 Quantum broadcast communication and authentication protocol with a quantum one-time pad

Chang Yan, Xu Chun-Xiang, Zhang Shi-Bin and Yan Li-Li

010306 Quantum electrodynamics in a laser and the electron laser collision

Zhang Qi-Ren

010307 Oscillating multidromion excitations in higher-dimensional nonlinear lattice with intersite and external on-site potentials using symbolic computation

B. Srividya, L. Kavitha, R. Ravichandran and D. Gopi

(Continued on the Bookbinding Inside Back Cover)

- 010308 Production and detection of ultracold Cs₂ molecules via four-photon adiabatic passage**
Li Jian, Liu Yong and Cong Shu-Lin
- 010501 Bifurcation analysis of the logistic map via two periodic impulsive forces**
Jiang Hai-Bo, Li Tao, Zeng Xiao-Liang and Zhang Li-Ping
- 010502 Stochastic resonance for a metapopulation system driven by multiplicative and additive colored noises**
Wang Kang-Kang and Liu Xian-Bin
- 010503 Surface structures of equilibrium restricted curvature model on two fractal substrates**
Song Li-Jian, Tang Gang, Zhang Yong-Wei, Han Kui, Xun Zhi-Peng, Xia Hui, Hao Da-Peng and Li Yan
- 010504 Robust networked H_∞ synchronization of nonidentical chaotic Lur'e systems**
Yang De-Dong
- 010505 Lyapunov function as potential function: A dynamical equivalence**
Yuan Ruo-Shi, Ma Yi-An, Yuan Bo and Ao Ping
- 010506 Gradient method for blind chaotic signal separation based on proliferation exponent**
Lü Shan-Xiang, Wang Zhao-Shan, Hu Zhi-Hui and Feng Jiu-Chao
- 010507 Control schemes for synchronizing two subnetworks with weak couplings**
Zhang Jian-Bao, Ma Zhong-Jun and Zhang Gang
- 010508 Tracking of a third-order maneuvering target under an arbitrary topology**
Dong Li-Jing, Chai Sen-Chun and Zhang Bai-Hai
- 010701 Fast filtering algorithm based on vibration systems and neural information exchange and its application to micro motion robot**
Gao Wa, Zha Fu-Sheng, Song Bao-Yu and Li Man-Tian

ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS

- 013101 Simulating electron momentum spectra of $iso-C_2H_2Cl_2$: A study of the core electronic structure**
Huang Yan-Ru and Chen Ming-Ming
- 013102 Effects of pressure and gas-jet thickness on the generation of attosecond pulse**
Li Xiao-Yong, Wang Guo-Li and Zhou Xiao-Xin
- 013103 Density functional theory study of Mg_2Ni_n ($n = 1-8$) clusters**
Zhang Jian-Ting, Li Jing and Sheng Yong
- 013201 Ionization energies and term energies of the ground states $1s^22s$ of lithium-like systems**
Li Jin-Ying and Wang Zhi-Wen
- 013202 Theoretical study on isotope separation of an ytterbium atomic beam by laser deflection**
Zhou Min and Xu Xin-Ye
- 013301 High-resolution photoassociation spectroscopy of ultracold Cs₂ long-range 0_g^- state: The external well potential depth**
Liu Wen-Liang, Wu Ji-Zhou, Ma Jie, Xiao Lian-Tuan and Jia Suo-Tang
- 013302 Field-free molecular orientation induced by combined femtosecond single- and dual-color laser pulses: The role of delay time and quantum interference**
Qin Chao-Chao, Jia Guang-Rui, Zhang Xian-Zhou, Liu Yu-Fang, Long Jin-You and Zhang Bing

- 013401** $M_{\alpha\beta}$ X-ray production cross sections of Pb and Bi by 9–40 keV electron impact
Wu Ying, Wang Guan-Ying, Mu Qiang and Zhao Qiang
- 013402** Radio-frequency spectroscopy of weakly bound molecules in ultracold Fermi gas
Huang Liang-Hui, Wang Peng-Jun, Fu Zheng-Kun and Zhang Jing
- 013601** Structure, stability and electronic properties of SrSi_n ($n = 1-12$) clusters: Density-functional theory investigation
Zhang Shuai, Qin Yi, Ma Mao-Fen, Lu Cheng and Li Gen-Quan
- 013701** Electrostatic surface trap for cold polar molecules on a chip
Wang Qin, Li Sheng-Qiang, Hou Shun-Yong, Xia Yong, Wang Hai-Ling and Yin Jian-Ping
- ELECTROMAGNETISM, OPTICS, ACOUSTICS, HEAT TRANSFER, CLASSICAL MECHANICS, AND FLUID DYNAMICS**
- 014101** Extraordinary terahertz transmission through subwavelength spindle-like apertures in NbN film
Zheng Xiao-Rui, Cheng Fei, Wu Jing-Bo, Jin Biao-Bing and Zhu Bei-Yi
- 014202** Third-order aberration analysis of tilted-pupil optical systems
Wang Yu, Zhang Xin, Wang Ling-Jie and Wang Chao
- 014203** Optical properties of ytterbium-doped tandem-pumped fiber oscillator
Hao Jin-Ping, Yan Ping, Xiao Qi-Rong, Li Dan and Gong Ma-Li
- 014204** Nonvolatile photorefractive properties in triply doped stoichiometric Mg:Fe:Mn:LiTaO_3 crystals
Sun Ting, Zhang Xiao-Dong, Sun Liang and Wang Rui
- 014205** Controllable beating signal using stored light pulse
Wang Lei, Yang Qing-Yu, Wang Xiao-Xiao, Luo Meng-Xi, Fan Yun-Fei, Kang Zhi-Hui, Dai Tian-Yuan, Bi Sheng, Wang Hai-Hua, Wu Jin-Hui and Gao Jin-Yue
- 014206** Irradiation effect on strain sensitivity coefficient of strain sensing fiber Bragg gratings
Jin Jing, Lin Song and Song Ning-Fang
- 014207** Experimental demonstration of single-mode fiber coupling using adaptive fiber coupler
Luo Wen, Geng Chao, Wu Yun-Yun, Tan Yi, Luo Qi, Liu Hong-Mei and Li Xin-Yang
- 014301** Seismoelectric waves in a borehole excited by an external explosive source
Zhou Jiu-Guang, Cui Zhi-Wen, Lü Wei-Guo, Zhang Yu-Jun and Wang Ke-Xie
- 014701** Longitudinal and transverse structure functions in decaying nearly homogeneous and isotropic turbulence
Imtiaz Ahmad, Lu Zhi-Ming and Liu Yu-Lu
- 014702** Dual solutions in boundary layer flow of a moving fluid over a moving permeable surface in presence of prescribed surface temperature and thermal radiation
Swati Mukhopadhyay
- PHYSICS OF GASES, PLASMAS, AND ELECTRIC DISCHARGES**
- 015101** A growth kinetics model of rate decomposition for $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy based on dimer theory
Dai Xian-Ying, Ji Yao and Hao Yue

(Continued on the Bookbinding Inside Back Cover)

015201 Exploration of the Townsend regime by discharge light emission in a gas discharge device

Hilal Yucel Kurt

015202 Growth rate of peeling mode in the near separatrix region of diverted tokamak plasma

Shi Bing-Ren

CONDENSED MATTER: STRUCTURAL, MECHANICAL, AND THERMAL PROPERTIES

016101 Quasi-homoepitaxial GaN-based blue light emitting diode on thick GaN template

Li Jun-Ze, Tao Yue-Bin, Chen Zhi-Zhong, Jiang Xian-Zhe, Fu Xing-Xing, Jiang Shuang, Jiao Qian-Qian, Yu Tong-Jun and Zhang Guo-Yi

016102 Structural stability and electrical properties of AlB_2 -type MnB_2 under high pressure

Meng Xiang-Xu, Fan Jing, Bao Kuo, Li Fang-Fei, Huang Xiao-Li, Li Yan, Tian Fu-Bo, Duan De-Fang, Jin Xi-Lian, Zhu Pin-Wen, He Zhi, Zhou Qiang, Gao Chun-Xiao, Liu Bing-Bing and Cui Tian

016103 Structural and electron charge density studies of a nonlinear optical compound 4, 4 di-methyl amino cyano biphenyl

Naima Boubegra, Abdelkader Chouaih, Mokhtaria Drissi and Fodil Hamzaoui

016104 Structure of Lennard–Jones nanowires encapsulated by carbon nanotubes

Wu Wen-Qian, Tian Ming-Li, Chen Hang-Yan, Yuan Qing-Hong and Sun De-Yan

016801 First-principles calculations of 5d atoms doped hexagonal-AlN sheets: Geometry, magnetic property and the influence of symmetry and symmetry-breaking on the electronic structure

Zhang Zhao-Fu, Zhou Tie-Ge, Zhao Hai-Yang and Wei Xiang-Lei

016802 Kinetic Monte Carlo simulations of three-dimensional self-assembled quantum dot islands

Song Xin, Feng Hao, Liu Yu-Min, Yu Zhong-Yuan and Yin Hao-Zhi

016803 Superamphiphobic, light-trapping $FeSe_2$ particles with a micro-nano hierarchical structure obtained by an improved solvothermal method

Yu Jing, Wang Hui-Jie, Shao Wei-Jia and Xu Xiao-Liang

CONDENSED MATTER: ELECTRONIC STRUCTURE, ELECTRICAL, MAGNETIC, AND OPTICAL PROPERTIES

017101 Phase transition and thermodynamic properties of ThO_2 : Quasi-harmonic approximation calculations and anharmonic effects

Li Qiang, Yang Jun-Sheng, Huang Duo-Hui, Cao Qi-Long and Wang Fan-Hou

017102 Spin texturing in a parabolically confined quantum wire with Rashba and Dresselhaus spin–orbit interactions

S. Sarikurt, S. Şakiroğlu, K. Akgüngör and İ. Sökmen

017103 Effects of the 3d transition metal doping on the structural, electronic, and magnetic properties of BeO nanotubes

Zhang Jian-Min, Song Wan-Ting, Li Huan-Huan, Xu Ke-Wei and Ji Vincent

017104 Thickness dependence of the anomalous Hall effect in disordered face-centered cubic FePt alloy films

Chen Ming, He Pan, Zhou Shi-Ming and Shi Zhong

- 017201 Theoretical study of thermoelectric properties of MoS₂**
Guo Huai-Hong, Yang Teng, Tao Peng and Zhang Zhi-Dong
- 017202 Resonant tunneling through double-barrier structures on graphene**
Deng Wei-Yin, Zhu Rui, Xiao Yun-Chang and Deng Wen-Ji
- 017203 Spin and valley half metal induced by staggered potential and magnetization in silicene**
Wang Sa-Ke, Tian Hong-Yu, Yang Yong-Hong and Wang Jun
- 017301 Electronic structure and magnetic properties of substitutional transition-metal atoms in GaN nanotubes**
Zhang Min and Shi Jun-Jie
- 017302 Optical binding forces between plasmonic nanocubes: A numerical study based on discrete-dipole approximation**
Zhang Xiao-Ming, Xiao Jun-Jun and Zhang Qiang
- 017303 Time-dependent degradation of threshold voltage in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors**
Ma Xiao-Hua, Jiang Yuan-Qi, Wang Xin-Hua, Lü Min, Zhang Huo, Chen Wei-Wei and Liu Xin-Yu
- 017304 *Ab initio* study of structural, electronic and optical properties of ternary CdO_{1-x}Se_x alloys using special quasi-random structures**
Muhammad Rashid, Fayyaz Hussain, Muhammad Imran, S. A. Ahmad and N. A. Noor
- 017305 Mobility limited by cluster scattering in ternary alloy quantum wires**
Zhang Heng, Yang Shao-Yan, Liu Gui-Peng, Wang Jian-Xia, Jin Dong-Dong, Li Hui-Jie, Liu Xiang-Lin, Zhu Qin-Sheng and Wang Zhan-Guo
- 017401 Electronic structures of halogen-doped Cu₂O based on DFT calculations**
Zhao Zong-Yan, Yi Juan and Zhou Da-Cheng
- 017501 Application of longitudinal generalized magneto-optical ellipsometry in magnetic ultrathin films**
Wang Xiao, Lian Jie, Zhang Fu-Jun, Gao Shang, Chen Yan-Xue, Yu Xiao-Hong, Li Ping, Wang Ying-Shun and Sun Zhao-Zong
- 017502 Determination of the magnetic anisotropy constant of Cu/Fe/SiO₂/Si by a magneto-optical Kerr effect susceptometer**
Jia Yi-Jiao, He Wei, Ye Jun, Hu Bo, Chen Zi-Yu, Gao You-Hui, Zhang Xiang-Qun, Yang Hai-Tao and Cheng Zhao-Hua
- 017701 Interfacial and electrical properties of HfAlO/GaSb metal-oxide-semiconductor capacitors with sulfur passivation**
Tan Zhen, Zhao Lian-Feng, Wang Jing and Xu Jun
- 017801 Numerical investigation of the enhanced unidirectional surface plasmon polaritons generator**
Zhang Zhi-Dong, Wang Hong-Yan, Zhang Zhong-Yue and Wang Hui
- 017802 Multi-band microwave metamaterial absorber based on coplanar Jerusalem crosses**
Wang Guo-Dong, Liu Ming-Hai, Hu Xi-Wei, Kong Ling-Hua, Cheng Li-Li and Chen Zhao-Quan
- 017803 Tandem white organic light-emitting diodes adopting a C₆₀:rubrene charge generation layer**
Bi Wen-Tao, Wu Xiao-Ming, Hua Yu-Lin, Sun Jin-E, Xiao Zhi-Hui, Wang Li and Yin Shou-Gen

(Continued on the Bookbinding Inside Back Cover)

017804 **Vibration analysis of a new polymer quartz piezoelectric crystal sensor for detecting characteristic materials of volatility liquid**

Gu Yu, Li Qiang, Xu Bao-Jun and Zhao Zhe

017805 **High quality above 3- μm mid-infrared InGaAsSb/AlGaInAsSb multiple-quantum well grown by molecular beam epitaxy**

Xing Jun-Liang, Zhang Yu, Xu Ying-Qiang, Wang Guo-Wei, Wang Juan, Xiang Wei, Ni Hai-Qiao, Ren Zheng-Wei, He Zhen-Hong and Niu Zhi-Chuan

017806 **Spin-orbit coupling effects on the in-plane optical anisotropy of semiconductor quantum wells**

Yu Jin-Ling, Chen Yong-Hai, Lai Yun-Feng and Cheng Shu-Ying

INTERDISCIPLINARY PHYSICS AND RELATED AREAS OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

018101 **Thermal stability and high-temperature shape memory characteristics of Ti-20Zr-10Ta alloy**

Zheng Xiao-Hang, Sui Jie-He, Zhang Xin, Yang Zhe-Yi and Cai Wei

018102 **Tunable ultra-wideband terahertz filter based on three-dimensional arrays of H-shaped plasmonic crystals**

Yuan Cai, Xu Shi-Lin, Yao Jian-Quan, Zhao Xiao-Lei, Cao Xiao-Long and Wu Liang

018103 **First-principles investigation of chemical modification on two-dimensional iron-phthalocyanine sheet**

Wang Hong-Bo, Su Yan and Chen Gang

018201 **Effect of metal oxide arrester on the chaotic oscillations in the voltage transformer with nonlinear core loss model using chaos theory**

Hamid Reza Abbasi, Ahmad Gholami, Seyyed Hamid Fathi and Ataollah Abbasi

018202 **Stereodynamics in reaction $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$**

Sha Guang-Yan, Yuan Jiu-Chuang, Meng Chang-Gong and Chen Mao-Du

018501 **Quasi-two-dimensional threshold voltage model for junctionless cylindrical surrounding gate metal-oxide-semiconductor field-effect transistor with dual-material gate**

Li Cong, Zhuang Yi-Qi, Zhang Li and Jin Gang

018502 **Enhancing light extraction of GaN-based blue light-emitting diodes by a tuned nanopillar array**

Chen Zhan-Xu, Ren Yuan, Xiao Guo-Hui, Li Jun-Tao, Chen Xia, Wang Xue-Hua, Jin Chong-Jun and Zhang Bai-Jun

018503 **Spin pumping at the $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Pt}$ interface**

Wu Yong, Zhao Yue-Lei, Xiong Qiang, Xu Xiao-Guang, Sun Young, Zhang Shi-Qing and Jiang Yong

018504 **Chemical synthesis of zinc oxide nanorods for enhanced hydrogen gas sensing**

Musarrat Jabeen, Muhammad Azhar Iqbal, R Vasant Kumar, Mansoor Ahmed and Muhammad Tayyeb Javed

018505 **A snapback suppressed reverse-conducting IGBT with uniform temperature distribution**

Chen Wei-Zhong, Li Ze-Hong, Zhang Bo, Ren Min, Zhang Jin-Ping, Liu Yong and Li Zhao-Ji

018506 **Electrical and dielectric properties of Al/p-Si and Al/perylene/p-Si type diodes in a wide frequency range**

Ahmet Kaya, Sedat Zeyrek, Sait Eren San and Şmsettin Altındal

018701 Position difference regularity of corresponding R-wave peaks for maternal ECG components from different abdominal points

Zhang Jie-Min, Guan Qun, Tang Li-Ming, Liu Tie-Bing, Liu Hong-Xing, Huang Xiao-Lin and Si Jun-Feng

018901 A local-world evolving hypernetwork model

Yang Guang-Yong and Liu Jian-Guo

018902 Output regulation for linear multi-agent systems with unmeasurable nodes

Liang Hong-Jing, Zhang Hua-Guang, Wang Zhan-Shan and Wang Jun-Yi

018903 Unsupervised neural networks for solving Troesch's problem

Muhammad Asif Zahoor Raja

GEOPHYSICS, ASTRONOMY, AND ASTROPHYSICS

019201 Continuity and momentum equations for moist atmospheres

Ran Ling-Kun, Gao Shou-Ting and Cao Jie

JUST FOR AUTHORS
— CHINESE PHYSICS B

RESUME

Nous avons exploré dans la présente étude la distribution de charge dans le composé organique à propriétés optiques non linéaires, Le 4,4 Di-Méthyl Amino Cyano Biphenyl (DMACB), Le transfert de charge intramolécule de cette molécule résulte principalement de la transmission électronique des groupes électro-accepteurs (cyano) et électro-donneur (Di-Méthyl-Amino).

Une répartition de densité d'électrons précise autour de la molécule a été calculée à partir d'une étude par diffraction des rayons X de haute résolution. Les données ont été recueillies à 123 K en utilisant un rayonnement Mo-K α monochromaté à $\sin(\theta)/\lambda = 1.24 \text{ \AA}^{-1}$.

Les intensités intégrées de 13796 réflexions ont été mesurées et réduites à 6501 réflexions indépendantes avec $I \geq 3\sigma(I)$. La structure cristalline a été affinée en utilisant le modèle expérimental de Hansen et Coppens (1978). Nous avons présenté également le mouvement thermique et l'analyse structurale obtenue à partir de l'affinement des moindres carrés basé sur F^2 et la distribution de la densité électronique obtenue à partir du modèle multipolaire. En utilisant le programme MOPRO, les cartes de densité expérimentale et dynamique du composé étudié sont représentées. Ces dernières témoignent la qualité des données de l'enregistrement. L'analyse de la densité électronique a permis de déterminer la valeur et l'orientation du moment dipolaire dans la molécule du DMACB.

Mots-clés: densité de charge électronique, DMACB, programme MOPRO, raffinement multipolaire

ABSTRACT

We explored in this study the charge distribution in the organic compound with non-linear optical properties, The 4, 4 dimethyl amino -cyanobiphenyl (DMACB) The intra molecular charge transfer of this molecule results mainly from the electronic transmission of the electro-acceptor (Cyano) and electro-donor (Di-Methyl-Amino) groups.

An accurate electron density distribution around the molecule has been calculated from a high-resolution X-ray diffraction study. The data were collected at 123 K using graphite-monochromated Mo-K α radiation to $\sin(\theta)/\lambda = 1.24 \text{ \AA}^{-1}$. The integrated intensities of 13796 reflections were measured and reduced to 6501 independent reflections with $I \geq 3\sigma(I)$. The crystal structure was refined using the experimental model of Hansen and Coppens (1978). We present also the thermal motion and the structural analysis obtained from the least square refinement based on F^2 and the electron density distribution obtained from the multipolar model. By using program MOPRO, the charts of experimental and dynamic density of the studies compound are represented. They testify quality to the data of the recording. The analysis of the electronic density made it possible to determine the value and the orientation of the dipole moment in the molecule of the DMACB.

Keywords: Electron charge density, DMACB, MOPRO program, multipolar refinement

المخلص

اكتشفنا في هذه الدراسة أن توزيع كثافة الإلكترونات في مركب عضوي و فعال في مجال الضوئي الغير خطي ، 4،4 ثنائي ميثيل ثنائي الفينيل الأمينية سيانو (DMACB). والمسؤول عن النقل في داخل الجزيء يؤدي أساسا من انتقال الإلكترونات من مجموعات الإرسال الإلكترونية المستقبلية (سيانو) والكهربائية المانحة (دي ميثيل امينو).

وقد تم حساب توزيع كثافة الإلكترونات الدقيقة حول الجزيء بعد دراسة حيود الأشعة السينية عالية الدقة وقد تم جمع البيانات في درجة 123K باستخدام اشعة الجرافيت مونوكرماتي إلى $\sin(\theta)/\lambda = 1.24 \text{ \AA}^{-1}$.

تم قياس 13796 انعكاسات مستقلة وخفضت إلى 6501 انعكاسات. ولقد تمت تسوية البنية البلورية باستخدام نموذج تجريبي من هانسن وكوبنز (1978). ولقد قدمنا أيضا الحركة الحرارية والتحليل البنوي الذي تم الحصول عليهما من تسوية المربعات

. وتوزيع كثافة الإلكترونات فقد تم الحصول عليها من النموذج المتعدد الأقطاب F^2 الصغرى على أساس باستخدام برنامج MOPRO تم وضع خرائط كثافة الإلكترونات التجريبية و الحيوية لهذا المركب.

هذه الأخيرة تشهد على نوعية المعطيات المسجلة. وتحليل كثافة الإلكترونات تم تحديد قيمة وتوجه للحظة ثنائي القطب في جزيء DMACB.

الكلمات المفتاحية:

شحنة كثافة الكترون، (DMACB)، برنامج (MOPRO) والصقل متعدد الأقطاب .