



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة عبد الحميد ابن باديس - مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° D'ORDRE : D ...../2019

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme

### DE DOCTORAT EN SCIENCES

En

Génie des procédés

Spécialité : sciences des matériaux

Par

M<sup>me</sup> BENAÏSSI Hafida

*Analyse de la densité électronique précise d'un composé organique à propriétés optiques non linéaires*

*Soutenue le 02/ 05/ 2019*

*Devant le jury composé de :*

<b>Président :</b>	FEDDAG Ahmed	Pr.	Université de Mostaganem
<b>Examinatrice :</b>	DJAFRI Fatiha	Pr.	Université d'Oran 1
<b>Examinatrice :</b>	BENHALIMA Nadia	MCA	Université de Saida
<b>Directeur de thèse :</b>	CHOUAÏH Abdelkader	Pr.	Université de Mostaganem
<b>Co-directeur de thèse :</b>	DRISSI Mokhtaria	MCA	Université de Tiaret

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



# Dédicace

*A mes très chers parents pour leur soutien.*

*A mon mari pour leur amour et leur encouragement.*

*A mes enfants Yacine, Malek et Djawed.*

*A mes sœurs et mes frères.*

*A tous mes amis.*

*Hafida*

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS), de la Faculté des Sciences et de la technologie de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur **CHOUAÏH Abdelkader**, directeur du laboratoire LTPS pour m'avoir accueilli au sein du LTPS, m'encadré et pour son soutien et les judicieux conseils qu'il m'a apporté durant ces années de recherche.*

*Je voudrais remercier spécialement et J'exprime toute ma reconnaissance à **Dr. DRISSI Mokhtaria**, Maître de conférences A à l'université de Tiaret pour avoir co-dirigé, pour son aide, sa disponibilité et ces précieux conseils durant ces années.*

*Je tiens à remercier Monsieur **FEDDAG Ahmed**, Professeur à l'Université de Mostaganem, qui m'a honoré d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens à remercier chaleureusement Professeur **Djafri Fatima** de l'université Ahmed Ben Bella - Oran 1 et Dr. **Benhalima Nadia**, maître de conférences A à l'Université de Saïda, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner et de participer au jury de ce travail.*

*Je remercie Messieurs **Salem YAHIAOUI**, **Nourdine BOUKABCHA**, **Youcef MEGROUSS** et **Ahmed DJAFRI** pour leur aide et leurs conseils tout au long de ce travail.*

*Enfin, Mes remerciements s'adressent également à tous mes collègues du laboratoire et tout particulièrement à l'équipe de Cristallographie sans oublier madame **Hamou Kheira**.*

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b>	1
------------------------------	---

## CHAPITRE I : CONCEPTS THEORIQUES

<b>Introduction</b>	8
<b>I.1. Interaction rayons X – matière</b>	8
1. Interaction des rayons X avec la matière	8
2. Corrections apportées aux intensités mesurées	15
<b>I.2. Modélisation moléculaire</b>	21
1. Approximation Born Oppenheimer	23
2. Approximation Hartree-Fock (HF)	23
3. Approximation LCAO	26
4. Approximation “Post-Hartree-Fock” (Post-HF)	27
5. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT	28
<b>I.3. Conclusion</b>	38
<b>Références bibliographiques</b>	39

## CHAPITRE II : ANALYSE STRUCTURALE ET THERMIQUE

<b>II.1. Introduction</b>	42
<b>II.2. Généralités sur les phthalonitriles</b>	42
<b>II.3. Analyse structurale</b>	44
1. Description de la structure expérimentale	44
2. Description de la structure théorique	45
3. Description des interactions intermoléculaires	50
3.1. Les liaisons hydrogènes	50
3.2. Analyse de la surface d’Hirshfeld	52
<b>II.4. Analyse thermique</b>	55
1. Paramètres d’agitation thermique (ADPs)	56
2. Déplacements quadratiques moyens (MSDA)	57
3. Modèle de blocs rigides	59
4. Détermination des paramètres d’agitation thermique des atomes hydrogènes	60
<b>II.5. CONCLUSION</b>	62
<b>Références bibliographiques</b>	63

## CHAPITRE III : ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE DU COMPOSE 4-{4-[(E)-(2-HYDROXY PHENYL) IMINOMETHYL] PHENOXY} BENZENE-1,2-DICARBONITRILE

<b>III.1. Introduction</b>	65
<b>III.2. Modèles d’étude de la densité électronique</b>	65
<b>III.3. Cartes de densité électronique</b>	69
1. Modélisation de la densité électronique	69
2. Stratégie de l’affinement	71
3. Estimation de la qualité des affinements	71

4. Densité de déformation expérimentale .....	72
5. Densité de déformation dynamique .....	74
6. Densité de déformation statique .....	76
7. Densité électronique résiduelle.....	77
<b>III.4. CONCLUSION</b> .....	78
<b>Références bibliographiques</b> .....	78

## CHAPITRE IV : PROPRIETES ELECTROSTATIQUES DE LA MOLECULE

<b>IV. Introduction</b> .....	79
<b>IV.2. Charges nettes atomiques</b> .....	80
<b>IV.3. Potentiel électrostatique</b> .....	80
<b>IV.4. Moment dipolaire moléculaire</b> .....	83
<b>IV.5. Topologie de la densité électronique</b> .....	85
1. Théorie des atomes dans une molécule (QTAIM).....	85
2. Laplacien de la densité électronique .....	89
3. Ellipticité de la densité électronique .....	90
4. Propriétés locales : les interactions interatomiques de la molécule.....	90
4.1. Topologie des liaisons covalentes .....	91
<b>IV.6 Conclusion</b> .....	94
<b>Références bibliographiques</b> .....	94

## CHAPITRE V : PROPRIETES OPTIQUES NON LINEAIRES ET TRANSFERT DE CHARGE

<b>V.1. Introduction</b> .....	95
<b>V.2. Polarisation de la matière</b> .....	97
<b>V. 3. Polarisabilité et hyperpolarisabilité</b> .....	97
<b>V.4. Calcul des propriétés optiques non linéaires</b> .....	100
<b>V.5. Orbitales frontières (HOMO–LUMO) et transfert de charge</b> .....	102
<b>V.6. Conclusion</b> .....	104
<b>Références bibliographiques</b> .....	105

<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	106
--	-----

## Liste des abréviations

**DRX** Diffraction des Rayons X.  
**CCD** Charges Coupled Device.  
**B3LYP** Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr.  
**HF** Hartree Fock.  
**GGA** Generalized Gradient Approximation.  
**LCAO** Linear Combination of Atomic Orbitals.  
**A.O** Atomic Orbital.  
**RHF** Restricted Hartree-Fock .  
**UHF** Unrestricted Hartree-Fock.  
**MP2** Second order Møller-Plesset.  
**CI** Configuration Interaction.  
**MSCF** Multi Configuration Self Consistent Field.  
**LDA** Local Density Approximation.  
**LSDA** Local Spin Density Approximation .  
**LSDFT** Local Spin Of The Density Functional Theory  
**STO** Slater Type Orbitals.  
**GTO** Gaussian Type Orbitals.  
**SV** Split-Valence .  
**MSDA** Mean Square Displacements Of Atoms  
**IAM** Indépendant Atom Model.  
**ELMAM2** Experimental Library Of Multipolar Atom Model  
**SCA** Scale factor.  
**Goof** Goodness of Fit.  
**LP** Lone Pair.  
**MEP** Molecular Electrostatic potential.  
**ED** Electrostatic Density.  
**HS** Hirshfeld Surface.  
**VDW** Vender waals.  
**CP** Critical Point.  
**BCP** Bond Critical Point.  
**VSEPR** Valence Shell Electron Pair Repulsion.  
**HOMO** Highest Occupied Molecular Orbital.  
**LUMO** Lowest Unoccupied Molecular Orbital.  
**NLO** Non Linéair Optic.

**Figure 1.** Structure tridimensionnelle de la molécule *4-{4-[(E)-(2-Hydroxyphenyl)iminomethyl] phenoxy}benzene-1,2-dicarbonitrile*.

**Figure I.1.** Loi de Bragg.

**Figure I.2.** Interférence entre deux ondes diffusées en O et en O'. Les  $\vec{s}$  et  $\vec{s}_0$  sont  $\vec{r}_j = x_j\vec{a}^* + y_j\vec{b}^* + z_j\vec{c}^*$  est un vecteur de position de O'.

**Figure I.3.** Représentation du facteur de structure dans le plan complexe somme des contributions de chacun des atomes.

**Figure I.4.** Facteur d'agitation thermique.

**Figure I. 5.** Polarisation des rayons X.

**Figure I.6.** Facteur de polarisation.

**Figure I.7.** Correction de Lorentz.

**Figure I.8.** Facteur de Lorentz.

**Figure I.9.** Facteur d'absorption.

**Figure I.10.** Extinction secondaire.

**Figure I.11.** Comparaison entre une STO et une GTO.

**Figure II. 1.** La structure de phthalonitrile.

**Figure II.2.** Structure du composé.

**Figure II.3.** Structure de la molécule

**Figure II.4.** Structure optimisée de la molécule  $C_{21}H_{13}N_3O_2$  (DFT B3LYP/6-31G(d,p)).

**Figure II.5.** Superposition entre les deux structures obtenus par DRX (rouge) et l'optimisé par la DFT avec même base 6-31G (d,p) (vert)

**Figure II.6.** Représentation des deux liaisons intermoléculaires de type  $O_1-H_1\dots N_2$  dans le cristal.

**Figure II.7.** Empilement de la molécule dans la maille cristalline.

**Figure II.8.** Surface Hirshfeld de la molécule.

**Figure II.9.** Surface d'Hirshfeld avec quelques contacts intermoléculaires.

**Figure II.10.** Contacts de la surface d'Hirshfeld de la molécule.

**Figure II.11.** Libration entre les groupes rigides.

**Figure II.12.** Ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule obtenus avec le programme ORTEP-II.

**Figure III.1.** Cartes de déformation expérimentale dans les différents plans de la molécule.

**Figure III.2.** Les cartes de la densité électronique dynamique dans les différents plans de la molécule  $C_{21}H_{13}N_3O_2$ , le pas de contour  $0.05 e/\text{Å}^3$ .

**Figure III.3.** Les cartes de déformation statique dans les différents plans de la molécule.

**Figure III.4.** Carte de densité résiduelle, Pas de contours  $0.05 e/\text{Å}^3$ .

**Figure IV.1.** Potentiel électrostatique de la molécule (a, c) théorique, (b) expérimental.

**Figure IV.2.** Orientation du moment dipolaire moléculaire du composé, l'origine est au centre de masse de la molécule ;  $\vec{\mu}_{exp}$ : moment dipolaire expérimentale du modèle multipolaire et  $\vec{\mu}_{th}$  : moment dipolaire du calcul ab initio.

**Figure IV.3.** Le chemin du gradient.

**Figure IV.4.** Champ vectoriel gradient de la densité électronique pour le méthanal. Tous les chemins dégradés apparaissent à l'infini et se terminent à l'un des noyaux

**Figure IV.5** Représentation des courbures d'une liaison chimique.

**Figure IV.6.** Carte de la distribution du Laplacien expérimental de la molécule, (a) cycle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (b) cycle C<sub>14</sub>-C<sub>19</sub>, (c) cycle C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> et (d) plan des atomes C<sub>1</sub>, N<sub>1</sub>, C<sub>7</sub>. Lignes rouges et bleues montrent les contours négatifs et positifs respectivement.

**Figure V.1.** Le schéma classique des molécules push-pull.

**Figure. V.2.** Variation de gap énergétique de la molécule.

**Tableau II.1.** Données cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule.

**Tableau II. 2.** Longueurs de liaisons (Å) de la molécule obtenues par DRX, HF et B3LYP.

**Tableau II.3.** Angles de valence en (°) de la molécule obtenus par DRX, HF et DFT.

**Tableau II.4.** Angles de torsion en (°) de la molécule obtenus par DRX.

**Tableau II.5.** Liaisons hydrogènes obtenues par DRX de la molécule  $C_{21}H_{13}N_3O_2$

**Tableau II .6.** Paramètres thermiques anisotropes des atomes : C, N et O(Å<sup>2</sup>).

**Tableau II.7.** Différences entre les déplacements quadratiques moyens ( $10^4$  MSDA) de toutes les paires d'atomes de la molécule.

**Tableau II.8.** Les paramètres des tenseurs T, L et S.

**Tableau II.9.** Paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène obtenus après analyse thermique.

**Tableau IV.1.** Charges nettes (q) pour les différents atomes du composé.

**Tableau IV.2.** Composants du moment dipolaire de la molécule  $C_{21}H_{13}N_3O_2$  obtenus par l'affinement multipolaire et calcul théorique.

**Tableau IV.3.** Caractéristiques topologiques de ED aux points critiques (3,-1) dans la molécule,  $d$  est la distance entre deux atomes,  $r_1$  et  $r_2$  sont les distances entre CP et les atomes,  $\rho$  et  $\nabla^2\rho$  représente la densité électronique totale et le Laplacien,  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  sont les valeurs propres de la matrice Hessienne,  $\varepsilon$  est l'ellipticité.

**Tableau V.1.** Valeurs de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité de la molécule  $C_{21}H_{13}N_3O_2$  obtenues par les méthodes HF, DFT/B3LYP, MP2 et la méthode semi- empirique PM6.

**Tableau V.2.** Energies des HOMO-LUMO de la molécule.

The background features a decorative graphic consisting of three overlapping circles in shades of pink, arranged in a diagonal line from the top right to the bottom right. Two thin pink lines intersect at the top left, forming a large angle that encompasses the circles. The text 'INTRODUCTION GENERALE' is centered in the middle of the page.

# **INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

Le développement actuel de l'instrumentation de la diffraction des rayons X, associé avec le progrès de l'outil informatique, a marqué un tournant décisif pour les mesures de cristallographie. Ces progrès ouvrent de multiples perspectives, quant aux applications de la diffraction des rayons X, parmi lesquelles l'étude de la densité électronique précise dans les cristaux à propriétés optiques non linéaires (ONL) [1-4] et le calcul des grandeurs électrostatiques qui leurs sont associés [5-8]. En effet, une bonne analyse de la densité électronique des matériaux nécessite des mesures de données de diffraction X haute résolution enregistrées à l'aide d'un détecteur bidimensionnel de type CCD (Charge-coupled device) d'un diffractomètre Nonius Kappa-CCD capable de stocker en numérique les intensités du rayonnement diffracté sur des « pixels » de quelques 80x80 microns.

De nos jours, des études par diffraction des rayons X à basse température permettent de reproduire des densités de charge en excellent accord avec celles obtenues à partir de calculs théoriques [9]. Par ailleurs, l'étude de la densité électronique nécessite la connaissance, avec la meilleure précision possible, des coordonnées de positions et de vibration des atomes [10]. Il est actuellement bien établi qu'à partir de mesures très précises d'intensités diffractées, il est possible de visualiser avec une très bonne précision la densité électronique de valence pour les molécules de tailles moyennes. La précision de ces mesures dépend des conditions expérimentales et de la minimisation de l'influence des phénomènes tels que l'absorption [11-14] et l'extinction [15-17].

En outre, la détermination de la densité électronique révèle la déformation du nuage électronique des atomes due aux liaisons covalentes et aux interactions intermoléculaires [18]. A partir d'un spectre de diffraction X correctement enregistré et traité, il est possible d'accéder aux moments moléculaires par diverses méthodes. La densité électronique donne accès à plusieurs propriétés chimiques et physiques. Les grandeurs obtenues sont : les charges nettes atomiques, le moment dipolaire et les moments d'ordres supérieurs (quadripôle et octupole).

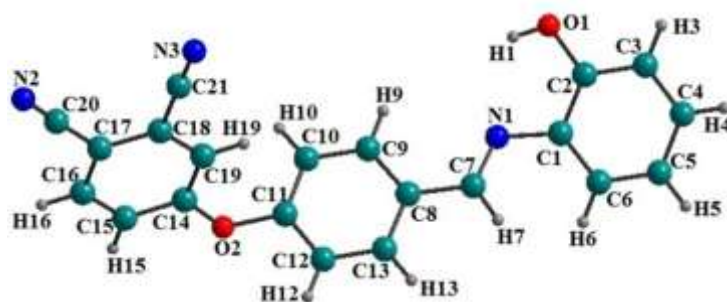
Le présent travail se situe dans le cadre de l'étude cristallographique d'un composé organique de la famille des phthalonitriles, un domaine pluridisciplinaire qui vise à déterminer et analyser les propriétés moléculaires du composé grâce à une simple expérience de

diffraction des rayons X. Notre intérêt principal s'articule sur l'analyse de la densité électronique d'un nouveau composé organique connu pour ses remarquables propriétés optiques non linéaires afin de décrire les différentes propriétés moléculaires de ce composé issues de cette analyse. Les dérivés des phthalonitriles sont une classe importante de composés organiques qui peuvent avoir diverses applications dans le domaine du photovoltaïque, l'optique non linéaire (ONL) [19] et autres domaines électroniques et biologiques [20-23]. Dans ce type de matériaux, le phénomène optique non linéaire qui apparaît lors de l'interaction du matériau avec un champ électromagnétique résulte bien évidemment de la perturbation du paysage électronique avec le champ considéré.

Il est connu que par rapport aux composés inorganiques, les systèmes moléculaires apparaissent très prometteurs du fait de leurs réponses ONL élevées [24-26] et de leur capacité à faire coexister plusieurs propriétés sur une même entité [27, 28] ce qui pourrait conduire à une commutation de l'une des propriétés par l'intermédiaire de l'autre, et amener à de nouvelles applications [29-32].

Nous rapportons dans cette étude une analyse détaillée de la distribution de la densité électronique de la molécule 4-{4-[(E)-(2-Hydroxyphenyl)iminomethyl] phenoxy}benzene-1,2-dicarbonitrile (figure 1), de formule brute  $C_{21}H_{13}N_3O_2$  de structure triclinique avec le groupe d'espace  $P\bar{1}$  [33]. L'expérience de diffraction des rayons X a été réalisée à la température de 100 K. En plus, nous avons fait une analyse topologique de cette densité qui permet d'évaluer les différentes propriétés moléculaires et de déterminer les charges nettes atomiques ainsi qu'une description détaillée des interactions interatomiques. Cette molécule est définie par son caractère push-pull qui donne une description sur le comportement du transfert de charge intramoléculaire [34, 35]. L'origine de la non-linéarité dans ce type de molécules est fortement liée à la présence d'un système  $\pi$ -électrons délocalisés liant les groupes donneur et accepteur, qui amplifient la polarisabilité asymétrique [36]. En plus, il existe un lien étroit entre la répartition de la densité électronique et leurs propriétés ONL qui leur sont associés [25, 26].

Dans ce travail, la détermination de la densité électronique ainsi que les différentes propriétés moléculaires a été effectuée en utilisant deux approches. La première approche expérimentale est basée sur les données de la diffraction des rayons X à basse température qui permet d'obtenir des facteurs de structure à partir des intensités diffractées en utilisant un diffractomètre à quatre cercles.



**Figure 1.** Structure tridimensionnelle de la molécule 4-{4-[(E)-(2-Hydroxyphenyl)iminomethyl]phenoxy}benzene-1,2-dicarbonitrile

Dans cette partie du travail, l'affinement cristallographique se base sur la comparaison des facteurs de structure observés et calculés. Nous apporterons donc un soin particulier à la description de cette étape d'affinement, en décrivant d'une part le modèle d'atomes sphériques et neutres classiquement employé et, d'autre part, le modèle multipolaire de Hansen et Coppens largement utilisé dans ce type de travaux. Ce dernier modèle permet de tenir compte des effets de déformation de la densité de charge dus à la formation des liaisons chimiques et de mettre en évidence les effets de transfert de charge. Nous montrerons, par suite, comment la densité électronique expérimentale obtenue par ce modèle permet d'en déduire des propriétés dérivées, d'importance fondamentale, telles que les propriétés topologiques, les dipôles électriques ou le potentiel électrostatique moléculaire. La théorie AIM de Bader (*Atoms In Molecules*) [37] été appliquée pour fournir une base théorique pour le calcul des propriétés topologiques de la densité électronique. En outre, une Analyse de surface d'Hirshfeld (HS) a été effectuée pour comprendre les différentes interactions intra- et intermoléculaires dans le cristal en utilisant le logiciel *Crystal Explorer* [38]. Une surface Hirshfeld est définie par un rapport entre la densité électronique promoléculaire et la densité électronique du procrystal.

Dans la deuxième approche de ce travail, nous nous intéresserons à l'optimisation de la structure du composé et l'obtention des propriétés moléculaires par calcul théorique. En outre, la modélisation moléculaire sera utilisée, dans cette étude, dans le but d'établir la relation entre les propriétés structurales et les propriétés optiques non linéaires du composé étudié.

Ce manuscrit est divisé en cinq principaux chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux rappels théoriques sur les techniques expérimentales et théoriques utilisées pour l'étude des structures des matériaux et leurs propriétés physico-chimiques associées. L'étude expérimentale est effectuée à l'aide des

données de diffraction des rayons X enregistrées à basse température afin de minimiser les effets de l'agitation thermique des atomes nécessaire pour l'analyse de la densité électronique des matériaux. L'interaction rayons X-matière est détaillée point par point pour mettre en évidence les phénomènes liés à cette interaction et par la suite leurs correction. Nous allons voir plus loin que le paramètre le plus important est le facteur de structure qui va nous permettre d'obtenir la densité électronique expérimentale. Ensuite, les différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne seront abordées.

Le deuxième chapitre regroupe une partie plus importante de cette thèse qui concerne l'analyse structurale et thermique à partir des données expérimentales de la diffraction des rayons X ainsi que la description des interactions intermoléculaires déterminées à l'aide de l'analyse de surface d'Hirshfeld. Cette dernière analyse permettra de déterminer toutes les interactions électrostatiques pour mieux étudier la distribution de la densité électronique et les propriétés qui en découlent. Par la suite, la description de la structure obtenue par les calculs théoriques est détaillée. A la fin de ce chapitre et dans le but d'avoir avec une grande précision possible des paramètres structuraux (paramètres de position et d'agitation thermique) des atomes constituant la molécule, une analyse thermique s'avère nécessaire.

Dans le troisième chapitre, une analyse détaillée de la densité électronique a été effectuée pour les différents fragments de la molécule afin de décrire les répartitions électroniques avec des cartes graphiques sur le long des liaisons de la molécule. Ensuite, le potentiel électrostatique et le moment dipolaire moléculaire ont été pris en considération dans ce chapitre.

Alors que dans le chapitre IV, nous décrivons les propriétés électrostatiques de la molécule obtenues à partir des données de diffraction X et par calcul théorique. Ensuite, l'analyse topologique de la densité électronique nous a permis de localiser des points critiques des liaisons (BCP) à partir des cartes du laplacien.

Enfin, dans le chapitre V, à l'aide des résultats des calculs théoriques, les propriétés optiques non linéaires de la molécule sont décrites en détail et le phénomène de transfert de charges est mis en évidence par la localisation des groupements donneur et accepteur d'électrons dans la molécule.

En conclusion, un bilan de l'ensemble des résultats sera présenté suivie des perspectives que ce travail laisse envisager.

## Références bibliographiques

- [1] Y. Megrouss, N. Benhalima, R. Bahoussi, N. Boukabcha, A. Chouaih, F. Hamzaoui, *Chinese Physics B*, Vol. 24, No. 10, 106103-1 – 106103-7, (2015).
- [2] M. Drissi, Y. Megrouss, N. Benhalima, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, *Molecules*, 20(3), 4042-4054, (2015).
- [3] N. Boubegra, A. Chouaih, M. Drissi, F. Hamzaoui, *Chinese Physics B* 01, 23(1), (2014).
- [4] F. Hamzaoui, M. Drissi, A. Chouaih, P. Lagant, G. Vergoten, *International Journal of Molecular Sciences* 02, 8(2), 103-115, (2007).
- [5] Y. Megrouss, Détermination des grandeurs physiques de composé moléculaire à propriétés optiques non linéaires, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, (2017).
- [6] M. Drissi, Analyse de la densité de charge dans le composé M-Nitrophenol à partir d'une étude de diffraction X, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, (2008).
- [7] A. Chouaih, Etude par diffraction des rayons X des propriétés structurales de molécules d'intérêt industriel, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, (2006).
- [8] F. Hamzaoui, Thèse soutenue à l'Université des Sciences et Technologie de Lille, N° d'ordre 1486, (1995).
- [9] N. Dadda, Composés Hybrides : Synthèse, Structure, Topologie et Densité Electronique des Liaisons Hydrogène, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2013).
- [10] N. Boubegra, Etude de la distribution de charge dans un composé organique à propriétés optiques non linéaires, le Di-Méthyle Amino Cyano Biphényle (DMACB), Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, (2014).
- [11] S.G. Raj, G. R. Kumar, R. Mohan, R. Jayavel, B. Varghese, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 244 (2), pp. 558-568, (2007)
- [12] S. Aruna, M. Vimalan, P.C. Thomas, K. Thamizharasan, K. Ambujam, J. Madhavan, P. Sagayaraj, *Crystal Research and Technology* 42 (2), pp. 180-185, (2007)
- [13] S.G. Raj, G.R. Kumar, T. Raghavalu, P. Kumar, R. Mohan, R. Jayavel, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 65 (5), pp. 1021-1024, (2006).

- [14] J. Madhavan, S. Aruna, K. Ambujam, A.J.A. Pragasam, S.M. Ravikumar, M.G. Mohamed, P. Sagayaraj, *Crystal Research and Technology* 41 (10), pp. 997-1001, (2006).
- [15] T. Dammak, N. Fourati, Y. Abid, H. Boughzala, A. Mlayah, C. Minot, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 66 (4-5), pp. 1097-1101, (2007).
- [16] E. de Matos Gomes, V.H. Rodrigues, M.M.R. Costa, M.S. Belsley, P.J.M. Cardoso, C.F. Gonçalves, F. Proença, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (8), pp. 2521-2528, (2006).
- [17] M.K. Marchewka, S. Debrus, A. Pietraszko, A.J. Barnes, H. Ratajczak, *Journal of Molecular Structure* 656 (1-3), pp. 265-273, (2003).
- [18] R.I. Bahoussi, Etude structurale, thermique et vibrationnelle d'un nouveau composé organique, le  $C_{18}H_{20}O_3N_4S$ , Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, (2017).
- [19] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Physical Review Letters* 7 (4), pp. 118-119, (1961).
- [20] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *AngewChemInt Ed.* 47, 4070, (2008).
- [21] M. Kivala, F. Diderich, *Acc. Chem. Res.* 42, 235, (2009).
- [22] C. C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vols. 1-4, VCH, New York, (1996).
- [23] P. Sen, G. Yaşa Atmaca, A. Erdoğan, N. Dege, H. Genç, Y. Atalay, S. Zeki Yildiz, *Journal of Fluorescence* 25(5), 1225, (2015).
- [24] F. Hamzaoui, A. Chouaih, *Electron charge density in organic compounds: nonlinear optical properties*, Lap Lambert Academic Publishing, Verlag, Germany, (2015).
- [25] A. Chouaih, F. Hamzaoui, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 738(1):33-38, (2005).
- [26] F. Hamzaoui, A. Zanoun, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 697(-3), 17, (2004).
- [27] A. Bousseksou, G. Molnár, G. Matouzenko, *European Journal of Inorganic Chemistry* (22), pp. 4353-4369, (2004).
- [28] P. G. Lacroix, *Chemistry of Materials* 13 (10), pp. 3495-3506, (2001).
- [29] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*. VCH: Weinheim, (1995).
- [30] B. J. Coe, *Chemistry - A European Journal* 5 (9), pp. 2464-2471, (1999).
- [31] B. J. Coe, *Accounts of Chemical Research* 39 (6), pp. 383-393, (2006).
- [32] M. D. Ward, *Chemical Society Reviews* 24 (2), pp. 121-134, (1995).
- [33] Tuncer, A.O. Görgülü, T. Hökelek, *ActaCryst. E* 68, o565, (2012).

- [34] N. Boubegra, Y. Megrouss, N. Boukabcha, A. Chouaih, F. Hamzaoui, *Rasayan Journal of Chemistry*, Vol. 9, N°4, 751 – 761, (2016).
- [35] R. Srinivasa Gopalan, G. U. Kulkarni, M. Ravi, C. N. R. Rao, *New J. Chem.* 25, 1108, (2001).
- [36] D.S. Chemala, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, New York, (1987).
- [37] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, UK, (1990).
- [38] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. Mckinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackmann, “Crystal Explorer 3.0”, University of Western Australia, Perth, (2007).

The page features a decorative graphic consisting of three overlapping circles in shades of pink, arranged in a diagonal line from the top right to the bottom right. Two thin pink lines intersect at the top left, forming a large angle that encompasses the circles. The text is centered in the middle of the page.

# **Chapitre I :** **Concepts théoriques**

## **Introduction**

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

Il y a différentes techniques numériques de modélisation moléculaires dont les codes sont disponibles dans le monde académique ou commercial. Un exemple de ces méthodes, les méthodes de la chimie quantique, ces dernières permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les ions, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés.

### **I.1. Interaction rayons X – matière :**

D'une manière générale, l'interaction entre des photons incidents et les électrons du matériau crée la diffusion des rayons X, et par des interférences destructives et constructives on a le phénomène de diffraction des rayons X. On note que, ce phénomène est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans le cristal.

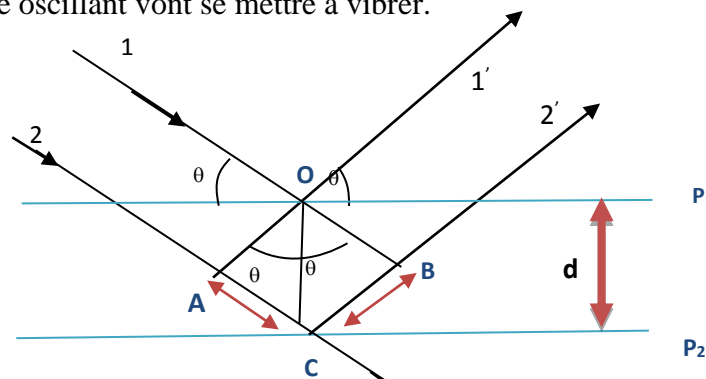
Par ailleurs, La diffraction des rayons X est une méthode expérimentale qui fournit des différents niveaux d'informations dépendant de la résolution des données. Cette dernière permet d'obtenir des informations structurales des composés à partir de la détermination de leur distribution électronique.

#### **I.1.1. Principe de diffraction des rayons X par les cristaux (Loi de Bragg) :**

D'un point de vue général, l'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes et donc ils se comportent comme étant des

oscillateurs. Ainsi, ils émettent un rayonnement de même longueur d'onde dans l'espace environnant, de telles sortes que, les ondes diffusées donnent par interférences des pics de diffraction dans des directions bien déterminées [1].

Le faisceau des rayons X est diffracté par une famille de plans réticulaires ( $h, k, l$ ), la réflexion de la lumière se fait sous un angle téta appelé angle de Bragg (schéma I.1): où  $P_1$  et  $P_2$  deux plans réticulaires parallèles entre eux,  $d$  : étant la distance minimale entre  $P_1$  et  $P_2$ .  $\theta$  : l'angle d'incidence, les électrons supposés (en  $O$  et  $C$ ) sous l'action du champ électromagnétique oscillant vont se mettre à vibrer.



**Figure. I.1. Loi de Bragg**

Il est à signaler que, pour une direction particulière où les rayons  $1'$  et  $2'$  émergent avec l'angle  $\theta$ , on aura un maximum d'intensité si les ondes sont en phase. De telle sorte que, la différence de marche entre  $1, 1'$  et  $2, 2'$  est égale à  $2AC$  et donc la différence de marche est égale à un entier de longueur d'onde  $\lambda$ .

Soit :

$$2AC = n.\lambda \text{ et } \frac{AC}{d} = \sin \theta \tag{I.1}$$

Ou encore :

$$2.d \sin \theta = n.\lambda \tag{I.2}$$

Cette expression exprime **la loi de Bragg** où le faisceau diffracté fait un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident et le plan en position de réflexion est bissecteur de l'angle entre le faisceau incident et celui diffracté.

**I. 1. 2. Facteur de diffusion atomique :**

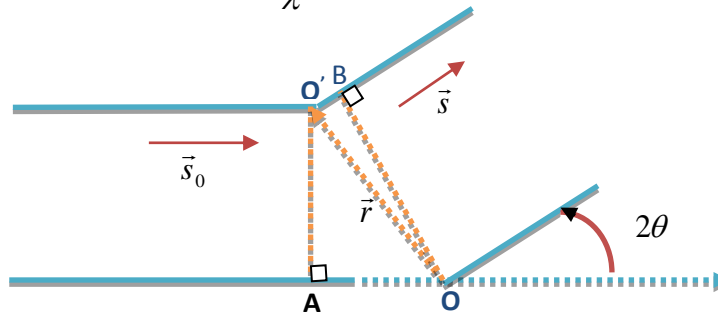
L'interaction des photons avec la matière se fait essentiellement avec les électrons, pour une intensité incidente  $I_i$ , l'intensité diffusée  $I_{diff}$  par un électron par unité d'angle solide peut s'écrire :

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \tag{I.3}$$

où  $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$  est le rayon de l'électron,  $m$  et  $e$  étant la masse et la charge élémentaire de l'électron respectivement.  $C$  : la vitesse de la lumière ;  $P$  : est un facteur de polarisation dépendant de la polarisation de l'onde incidente et de la direction de diffusion, relativement à la polarisation.

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

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r} \tag{I.4}$$



**Figure. I.2 :** Interférence entre deux ondes diffusées en  $O$  et en  $O'$ . Les  $\vec{s}$  et  $\vec{s}_0$  sont respectivement les vecteurs unitaires définissant les ondes incidentes et diffusées et  $\vec{r}_j = x_j \vec{a}^* + y_j \vec{b}^* + z_j \vec{c}^*$  est un vecteur de position de  $O'$ .

Le vecteur de diffusion qui indique dans l'espace réciproque, la direction de diffusion est

alors défini par  $\vec{S} = \frac{1}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$  et donc :

$$\varphi = 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r} \tag{I.5}$$

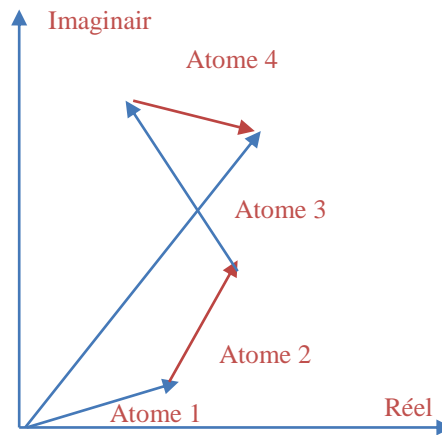
L'intensité totale diffusée dans la direction  $\vec{S}$  peut donc s'écrire sous la forme d'une intégrale sur l'ensemble des électrons par exemple sur la densité électronique :

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{i\varphi} d\vec{r} = I_i r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{2i\pi\vec{S}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{I.6})$$

Cette expression exprime que l'intensité diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique, en fonction du vecteur  $\vec{S}$  de l'espace réciproque considérée. Dans le cas d'un atome, la densité électronique possède en première approximation une symétrie sphérique et l'intensité diffusée par un atome est appelée facteur de diffusion atomique  $f$ , et ne dépend que de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ . Il est à remarquer que, les atomes les plus lourds ont une décroissance du facteur de diffusion moins rapide, à cause de la plus grande densité électronique (relative) au centre de l'atome.

**I.1. 3. Facteur de structure :**

On peut définir le facteur de structure comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage  $\varphi_j$  dépendant directement de la position de l'atome  $j$  dans la maille.



**Figure. I.3.** Représentation du facteur de structure dans le plan complexe, somme des contributions de chacun des atomes.

Le module de la contribution de chaque atome est proportionnel à son facteur de diffusion atomique. Par contre, la phase de cette contribution est à priori quelconque mais dépend de

la position des atomes. Il est néanmoins possible, et même fréquent, d'avoir des restrictions sur une phase en tenant compte des symétries de la maille.

Par ailleurs, cette amplitude diffusée représente la transformée de Fourier de la densité électronique du matériau considéré. Donc, le moyen le plus simple de déterminer la structure serait de calculer la transformée de Fourier inverse sur les amplitudes diffusées, par exemple la transformée de Fourier inverse sur l'ensemble des  $F(hkl)$ .

$$F(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}} dv \quad (\text{I.7})$$

La densité électronique obtenue permettrait de localiser directement les positions atomiques du cristal [2]. Alors, le facteur de structure s'écrit sous les formes :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp[i \varphi_j] \quad (\text{I.8})$$

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

$$\varphi_j = 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{I.9})$$

où  $x_j, y_j, z_j$  sont les coordonnées de l'atome  $j$ .

Ou encore en séparant la partie réelle de la partie imaginaire :

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) = |F(hkl)| e^{i \varphi(hkl)} \quad (\text{I.10})$$

Donc :

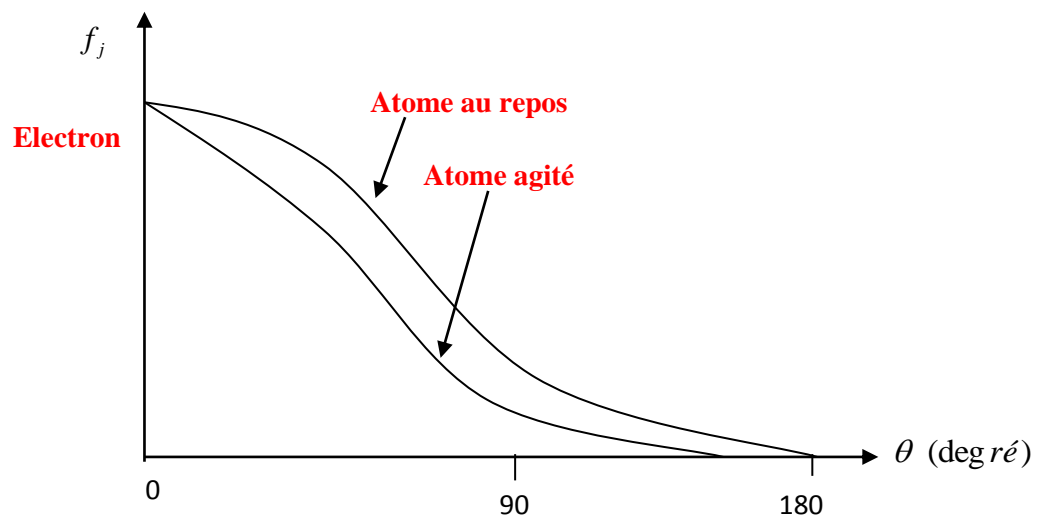
$$F(\vec{S}) = \sum_j f_j (\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (\text{I.11})$$

Par la suite, il est à signaler que l'expérience fournit seulement un nombre fini de modules de  $F_{hkl}$  et aucune information directe sur les phases correspondantes à ces facteurs, mais la densité électronique ne peut être calculée à partir des seules observations expérimentales.

Il est à noter que, le problème formulé en ces termes est connu sous le nom de «*problème de phase*» de telle sorte que, pour les structures centrosymétriques la phase est de  $0$  ou  $\pi$ , par contre pour les structures non centrosymétriques la phase des facteurs de structure prend une valeur comprise entre  $0$  et  $2\pi$ .

**I.1.4. Facteur d'agitation thermique :**

D'une façon générale, le facteur de la température (*l'agitation thermique*) joue un rôle important dans la résolution d'une structure cristalline. Tout cristal présente à une température donnée un désordre dû à l'agitation thermique des atomes qui le constituent [3]. Ensuite, sous l'effet de la température les vibrations thermiques des atomes autour de leurs positions d'équilibre au sein de la maille ont pour effet de diminuer l'amplitude du facteur de structure (figure I.4).



**Figure I.4.** Facteur d'agitation thermique

Le facteur de structure s'écrit alors :

$$F(\vec{S}) = \sum_j f_j \exp [i 2 \pi ( h x_j + k y_j + l z_j )] T_j \tag{I.12}$$

Avec  $T_j$  le facteur de température donné par la moyenne :

$$T_j = \langle \exp (2 \pi i (\vec{U}_j \vec{S})) \rangle \tag{I.13}$$

Où  $\vec{U}_j$  représente le vecteur de déplacement instantané de l'atome  $j$  par rapport à sa position d'équilibre.

Dans l'hypothèse harmonique du mouvement des atomes (mouvement de faibles amplitudes), le facteur de température s'écrit :

$$T_j = \langle e^{-\frac{1}{2} \left[ (2\pi i \vec{S} \vec{U}_j)^2 \right]} \rangle \quad (\text{I.14})$$

Si  $U_1, U_2, U_3$  sont les composantes de  $\vec{U}_j$  dans le réseau direct, alors le terme en exponentiel devient par :

$$\begin{aligned} \vec{S} \vec{U}_j &= S_1 U_1 + S_2 U_2 + S_3 U_3 \\ \langle (\vec{S} \vec{U}_j)^2 \rangle &= \langle (hU_1 + kU_2 + lU_3)^2 \rangle \\ &= \langle (h^2 U_1^2 + k^2 U_2^2 + l^2 U_3^2 + 2hk_1 U_1 U_2 + 2hl U_1 U_3 + 2kl U_2 U_3) \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

ou encore, en notation matricielle :

$$\begin{aligned} \langle (\vec{S} \vec{U}_j)^2 \rangle &= \langle (hU_1 + kU_2 + lU_3)^2 \rangle \\ &= \langle (h^2 U_1^2 + k^2 U_2^2 + l^2 U_3^2 + 2hk_1 U_1 U_2 + 2hl U_1 U_3 + 2kl U_2 U_3) \rangle \\ \langle (\vec{S} \vec{U}_j)^2 \rangle &= \left\langle \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^3 S_i U_i U_j S_j \right\rangle = \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^3 S_i U_{ij} S_j \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

Le tenseur des déplacements quadratiques moyens  $U_{ij}$ . Les six composantes de ce tenseur sont données par :

$$U_{ij} = \begin{bmatrix} \langle U_{11} \rangle & \langle U_{12} \rangle & \langle U_{13} \rangle \\ \langle U_{21} \rangle & \langle U_{22} \rangle & \langle U_{23} \rangle \\ \langle U_{31} \rangle & \langle U_{32} \rangle & \langle U_{33} \rangle \end{bmatrix} \quad (\text{I.17})$$

Si l'atome  $j$  possède une agitation thermique identique, dans les trois directions de la maille ( $U_{11} = U_{22} = U_{33}$ ), le tenseur  $U_{ij}$  est dit isotrope et s'écrit comme :

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{I.18})$$

Alors, l'atome  $j$  a un déplacement quadratique isotrope (même agitation thermique dans les différentes directions) et le facteur de température s'écrit :

$$T_j = \exp[-8\pi^2 U_j |S|^2]$$

ou encore

$$T_j = \exp\left(-2\pi^2 U_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right) \quad (\text{I.19})$$

où,  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $\lambda$  désigne la longueur d'onde du rayonnement.

Si de plus  $U_j$  est le même pour l'ensemble des atomes de la maille du cristal alors ( $U_j=U$ ), l'agitation thermique est représentée par un facteur de température global  $B$  :

$$B = \exp\left(-2\pi^2 U \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right) \quad (\text{I.20})$$

Ceci a pour effet d'abaisser l'intensité diffractée. Ce phénomène étant d'autant plus marqué pour les grandes valeurs de  $\theta$ .

### **I.1. 5. Intensité diffractée par un cristal :**

En tenant compte de l'ensemble des facteurs intervenant en diffraction, l'intensité diffractée est, en un nœud ( $hkl$ ) donné du réseau réciproque, égale à :

$$I = \frac{\lambda^3 e^4}{m^2 c^4} N_{mailles} L.P.T.E.F(\vec{S}) \quad (\text{I.21})$$

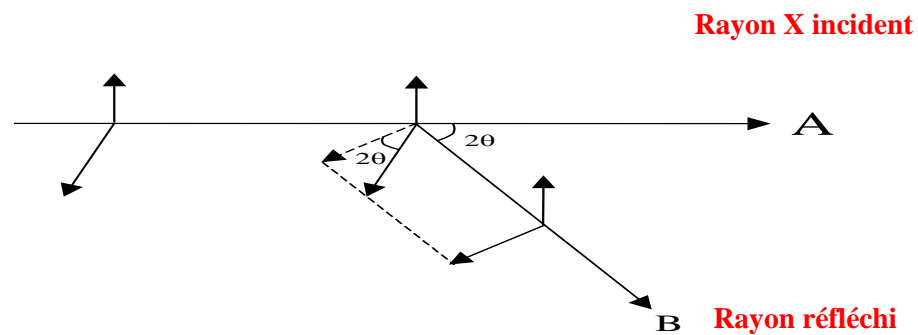
où  $N$  : nombre total de mailles du cristal pour tous les points de diffraction,  $L$  : le facteur de Lorentz [McIntyre et Stansfield (1988)],  $P$  : le facteur de polarisation [Kahn et André (1982)],  $T$  est le facteur de transmission qui reflète la facilité qu'a le cristal à absorber les rayons X et  $E$  c'est le facteur d'extinction, qui dépend de la qualité du cristal et de l'intensité de la réflexion considérée.

**I.1.6. Corrections apportées aux intensités mesurées :**

D'une façon générale, les intensités mesurées sont affectées d'un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à la géométrie de diffraction (*l'angle de Bragg*) et 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 telles que la **correction d'absorption** et la **correction d'extinction**.

**I.1.6.1. 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 I.5.** Polarisation des rayons X.

D'après cette figure, on observe que seule l'onde perpendiculaire au plan d'incidence est diffusée sans altération. L'autre subit une polarisation partielle dans la direction  $2\theta$  (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.

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \tag{I.22}$$

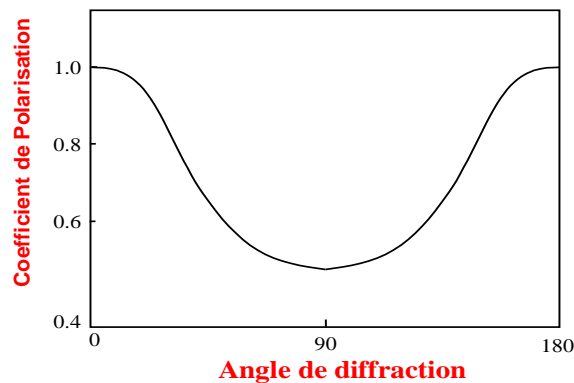
Pour une réflexion donnée, l'intensité diffractée se met alors, sous la forme suivante :

$$I = I_{mesurée} / P \tag{I.23}$$

Où  $I_{\text{mesurée}}$  est l'intensité mesurée par expérience :

$$I = I_0 \left/ \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \right. \quad (\text{I.24})$$

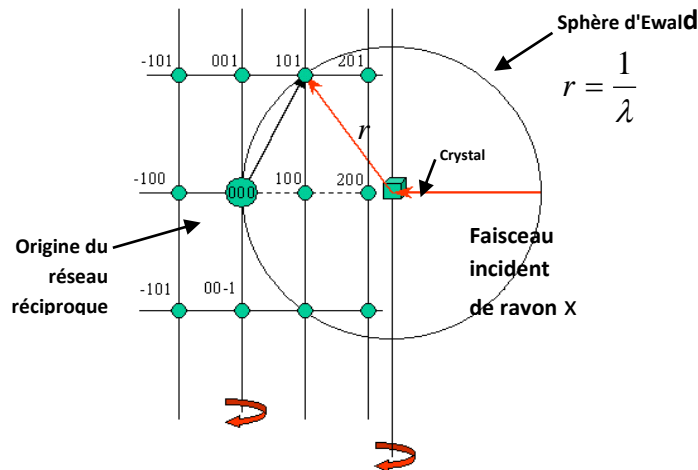
L'angle  $2\theta$  variant entre les valeurs extrêmes 0 et  $\pm\pi$  (figure I.6) et par conséquent le facteur de polarisation  $P$  varie entre  $1/2$  et  $1$ . Ainsi pour chaque réflexion, l'intensité mesurée est  $P$  fois l'intensité réelle.



**Figure I.6.** Facteur de polarisation

**I.1.6.2. 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 ils sont donc représentés par de petits volumes sphériques (figure I.7).



**Figure I.7.** 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 traverser de la sphère d'Ewald. On montre que le facteur de Lorentz  $L$  [4] se réduit à l'expression suivante :

$$L = \frac{I}{\sin 2\theta} \quad (\text{I.25})$$

La variation de ce paramètre avec l'angle  $2\theta$  est représentée sur la figure I.8. 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 I.6.

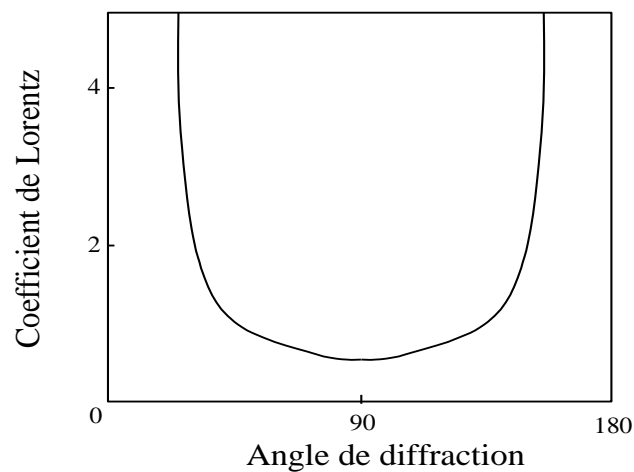


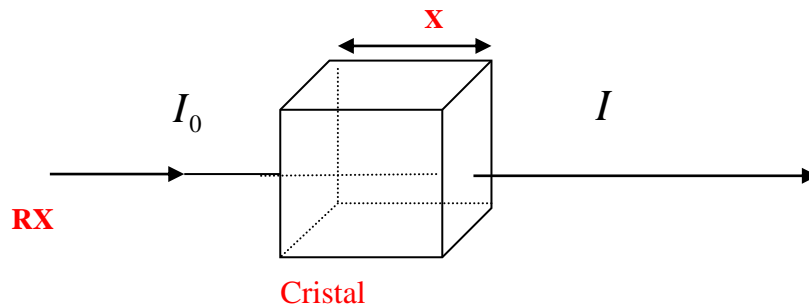
Figure I.8. Facteur de Lorentz

**I.1.6.3. Correction d'absorption :**

Nous savons que l'intensité  $I_0$  des rayons X diminue après traversée d'un cristal (figure I.9) suivant la loi de Beer- Lambert [5].

$$I = I_0 e^{-\mu l} \quad (\text{I.26})$$

Dans laquelle  $\mu$  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.



**Figure I.9.** Facteur d'absorption

**I.1.6.4. Correction d'extinction :**

Généralement, l'effet de l'extinction peut être décrit par un affaiblissement des intensités des réflexions fortes dû à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal. Le concept du cristal mosaïque introduit la distinction entre deux types d'extinction : l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

**1. Extinction primaire :**

Le phénomène d'extinction est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, c'est à dire d'un cristal pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques secondes d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinématique est remplacée par la théorie dynamique [6,7].

Dans la théorie cinématique, seules les ondes diffusées par les différents points du cristal interfèrent, alors que dans la théorie dynamique un état interférentiel s'installe entre les ondes incidentes et les ondes diffusées qui constituent un système couplé.

Le coefficient d'extinction primaire est donné par :

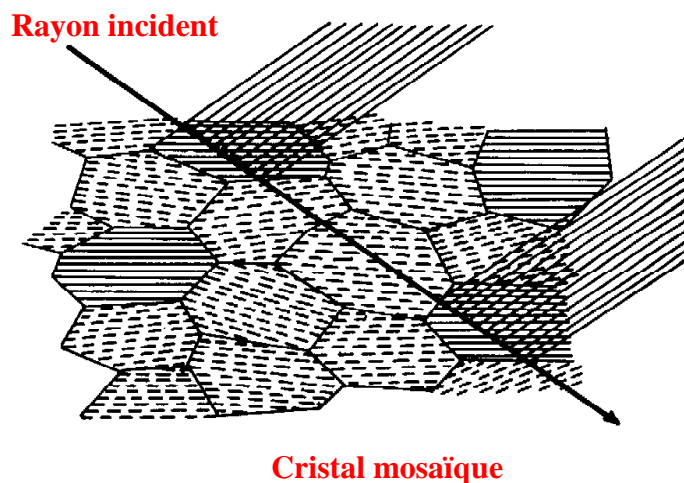
$$Y_p = \frac{I_c}{I_d} \tag{I.27}$$

où  $I_d$  est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et  $I_c$  celle fournie par la théorie cinématique.

Le coefficient  $Y_p$  est en général très voisin de  $1$  et affecte principalement les facteurs de structure de module élevé et à faible valeur de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ .

## 2. Extinction secondaire

Ce phénomène est lié à l'existence des défauts structuraux (dislocations) dans un cristal, entraînant la rupture de la cohérence optique, d'où un phénomène d'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffractée. L'extinction secondaire ne peut être décrite qu'en considérant le cristal comme mosaïque [8], c'est à dire formé de blocs parfaits, de dimension  $t$ , présentant de petites désorientations (moins de 0,5 degré) les uns par rapport aux autres (figure I.10).



**Figure I.10.** Extinction secondaire

## I.2. Modélisation moléculaire

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [9], telles que les électrons et les noyaux. La mécanique quantique est apparue, elle permet de calculer et de comprendre les propriétés physiques, chimiques de systèmes atomiques et moléculaires.

Il existe trois grandes familles de modèles théoriques :

1. Les méthodes quantiques qui décrivent le système étudié par résolution de l'équation de **Schrödinger** (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron). Parmi ces méthodes, il faut distinguer celles de type **Hartree-Fock** (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique) qui seront employées ici. Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes post **Hartree-Fock** soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contient la corrélation dynamique des électrons. Ces modèles nécessitent un temps de calcul important ce qui limite leur domaine d'application pour les systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes.
2. Les méthodes semi-empiriques où un traitement quantique est effectué, mais un Hamiltonien approché est utilisé, qui est paramétré de façon à reproduire des données expérimentales ou des résultats théoriques. Ces méthodes fournissent une approche de caractère plus qualitatif.
3. Les méthodes de mécanique moléculaire, qui décrivent les atomes comme des particules classiques (sans expliciter les électrons), elles utilisent des champs de force paramétrisés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions. Elles permettent de modéliser de grands systèmes tels que les protéines mais il n'est pas applicable que dans les conditions pour lesquelles la paramétrisation a été effectuée.

Ces méthodes ne peuvent rendre compte des phénomènes impliquant des ruptures de liaisons.

**I.2.1. Schrödinger, la fameuse équation :**

La description la plus complète d'un système physique par l'équation de Schrödinger [10] qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système dans le temps. Cette dernière porte le nom de son père, Erwin Schrödinger, qui l'a découverte en 1926. Pour une seule particule, un électron par exemple, elle s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \tag{I.28}$$

où

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \tag{I.29}$$

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

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

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

$i$  est l'unité imaginaire.

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

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

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

On peut décrire alors la fonction d'onde comme étant le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction temporelle.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\tau(t) \tag{I.30}$$

En outre, après avoir négligé la fonction temporelle, on aboutit à l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \tag{I.31}$$

où  $E$  c'est la valeur propre de  $\hat{H}$  [11] (l'énergie totale du système).

La résolution de cette équation appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système et d'autres propriétés.

**I.2.2. Approximation de Born Oppenheimer :**

De nombreux calculs en physique de la matière sont basés sur cette approximation. Cette dernière est largement utilisée dans de nombreux calculs en physique de la matière condensée [12] de tels sortes que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux (1836 fois) et leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [13].

La fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\psi_{totale}(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}) \tag{I.32}$$

$\chi$  : est une amplitude qui dépend des positions  $\mathbf{R}$  des noyaux, et  $\Psi$  est une solution de l'équation suivante :

$$\{T_e + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n}\}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{I.33}$$

Dans ce cas, Hamiltonien peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} \tag{I.34}$$

On note que l'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables.

**I.2.3. Approximation Hartree-Fock (HF):**

Cette approximation est à la base de presque toutes les méthodes ab initio. On note qu'une solution exacte de l'équation (I.34) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène à cause de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes poly électroniques. Alors une première approximation, celle de Hartree qui considère la fonction d'onde multiélectronique d'un système à  $N$  électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (mono-électroniques). La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme :

$$\psi(x_1, x_2 \dots x_N) = \psi(x_1)\psi(x_2) \dots \psi(x_N) \tag{I.35}$$

La fonction d'onde est appelée « produit de Hartree ». La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen et le nom de cette approximation : principe du champ moyen. Donc l'équation (I.31) s'écrit sous la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_e(r) + j(r) - K(x) \right] \psi_i(x) = \varepsilon_i \psi(x) \quad (\text{I.36})$$

où le terme  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  c'est l'énergie cinétique, les termes d'interaction coulombienne électron-noyau  $V(r)$  et de répulsion coulombienne électron-électron  $j(r)$ ,  $k(x)$  le terme d'échange [14,15].

Il est à noter que la fonction d'onde change de signe au cours de la permutation de deux électrons  $i$  et  $k$  :  $\psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = -\psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots)$

où  $\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots)$  est une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques, les électrons (des fermions), obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Une approximation consiste à utiliser un déterminant dit de Slater [16]. Ce dernier est constitué de fonctions mono-électroniques appelées spin-orbitales pour les systèmes à couches fermées où les électrons sont tous appariés. Une fonction bi-électronique écrite sous la forme :

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_1(x_2)\psi_2(x_1)]}{\sqrt{2}} \quad (\text{I.37})$$

En outre, on peut générer une fonction générale à  $N$  particules de la forme suivante :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\det[\psi_i(x_k)]}{\sqrt{n!}} \quad (\text{I.38})$$

Ce déterminant de Slater conduit à une fonction d'onde multiélectronique et antisymétrique, respectant le principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde entre les électrons de même spin est illustrée par un espace entourant l'électron dans la distribution de spins parallèles qualifié de trou d'échange appelé aussi « trou de Fermi ». Ce trou est représenté par une sphère de densité électronique constante et équivalente à la charge d'un électron. Il suit l'électron dans ses déplacements et, par conséquent, tient compte de l'échange : c'est là toute la différence entre la méthode HF et celle de Hartree.

En outre, la résolution de l'équation HF appliquée à une fonction de départ  $\Psi^0$  donne une nouvelle fonction  $\Psi^1$  et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente à l'ordre  $n$ , lorsque  $\Psi^n \equiv \Psi^{n-1}$  [17,18]. Après convergence, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales : d'où le nom de cette méthode. Celle-ci est également variationnelle, dans la mesure où elle permet d'affirmer que pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle autre fonction sera toujours supérieure à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte  $\Psi_0 : E(\Psi) \geq E_0(\Psi)$

L'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle.

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{ne} + E_{coul} - E_x \text{ avec } E_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \Delta^2 \psi_i(r) dr \quad (\text{I.39})$$

$$E_{ne} = \int v(r) \rho(r) dr \quad (\text{I.40})$$

$$E_{coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} dr' dr \quad (\text{I.41})$$

$$E_x = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k}^N \iint \frac{\psi_i^*(r)\psi_k^*(r')\psi_i(r')\psi_k(r)}{|r'-r|} dr' dr \quad (\text{I.42})$$

$E_{ne}$  c'est l'énergie potentielle classique d'une densité de charge  $\rho(\mathbf{r})$  dans un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ .  $E_{coul}$  est une énergie potentielle due à la répulsion électronique entre deux électrons occupant les positions  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$ . La dernière contribution à l'énergie potentielle est un terme d'échange  $E_x$  inexistant en mécanique classique.

Dans cette méthode, la « self-interaction » désignant l'interaction de l'électron avec lui-même s'annule du fait de son inclusion dans le potentiel  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  et dans l'opérateur d'échange  $\mathbf{k}$ . Les méthodes HF considèrent que l'électron est dans un champ moyen des  $N$  électrons [19,20]. Le fait d'annuler cette « self-interaction » est un avantage de la méthode Hartree-Fock par rapport à la DFT.

Par ailleurs, l'échange entre deux électrons de même spin est bien décrit par une séparation spatiale (répulsion coulombienne). De plus, deux électrons voisins peuvent être de spins opposés (up  $\uparrow$  et down  $\downarrow$ ). La méthode Hartree-Fock ne schématise pas la répulsion entre

ces deux, par conséquent, il s'agit de la même interprétation pour les paires d'électrons de même spin et de spin différents. L'énergie se trouve généralement supérieure à la valeur exacte. De ce fait l'énergie de corrélation  $E_{corr}$  représentant la différence entre l'énergie exacte  $E_{exacte}$  et celle d'HF  $E_{HF}$ , est une quantité négative :

$$E_{corr} = E_{exactes} - E_{HF} \quad (\text{I.43})$$

$E_{corr}$  sera considérée comme une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF. Comme il y a un trou d'échange excluant les électrons de même spin dans la même région d'espace, un autre trou peut aussi exister pour les électrons de spins opposés, et vu l'application du principe d'exclusion de Pauli, le trou de corrélation (« trou de Coulomb ») sera plus petit que celui d'échange.

Cependant, il existe deux types de corrélation, suivant la manière de séparer les électrons :

- Une corrélation dynamique à courte distance, due à la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs.
- Une corrélation non dynamique, dite statistique, liée à l'existence de déterminants de Slater relativement dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut pas être décrit par un seul déterminant de Slater.

#### **I.2.4. Approximation LCAO :**

D'une façon générale, la méthode L.C.A.O. (Linear Combinaison of Atomic Orbitals) montre que chaque orbitale moléculaire peut se développer en une combinaison linéaire d'orbitale atomique (A.O.).  $L$  et  $k$  orbitaux moléculaires doublements occupés sont de la forme :

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad i = 1, 2 \dots k \quad (\text{I.44})$$

Il s'agira de déterminer les coefficients  $C_{\mu}$ . Le déterminant de Slater, solution de l'équation à  $N$  électrons, est construit à partir des  $N/2$  orbitales de plus basses énergies.

La méthode HF peut être restreinte, *RHF* pour (« Restricted Hartree-Fock ») et concernera les systèmes à couches fermées (sans les électrons célibataires), et contraignant les spin-orbitales appariés de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, *UHF* (pour «Unrestricted Hartree-Fock») [21,22] s'appliquera aux systèmes dits à couches ouvertes. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales  $\alpha$  (spin up) et  $\beta$  (spin down). Les orbitales n'étant plus totalement occupées, le nombre des intégrales à calculer est doublé et demande plus de temps de calcul.

Concernant la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplace chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des électrons. L'électron se trouve sans interaction avec l'électron voisin, ce qui est un inconvénient de cette méthode. D'autres méthodes viennent remédier à ce problème de manque de corrélation.

### **I.2.5. Approximation “Post-Hartree-Fock” (Post-HF):**

Cette proposition a été faite dans le but de prendre en compte les effets de corrélation absents dans l'approche de type HF. Cette approximation fait appel à des fonctions d'ondes corrélées, solution du problème à  $N$  électrons sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

En effet, ces méthodes se répartissent par ordre croissant en ressources informatiques, d'abord la théorie de perturbation de Møller-Plesset [23] au second ordre (MP2) ; puis les méthodes MP3 et MP4 plus sophistiquées et par suite plus gourmandes. Parmi ces méthodes, existent également les méthodes d'Interaction de Configuration (CI) [24] et les méthodes MSCF « Multi Configuration Self Consistent Field » [25].

Il est à noter, que ces dernières ne sont pas adaptées aux grands systèmes moléculaires comme les complexes à transition de spin. Une solution tenant compte de la corrélation pour de tels composés et qui permet de résoudre le système en fonction de sa densité mono-électronique, est apportée par la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [26, 27,15,28,29].

**I.2.6. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT :**

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT « Density Functional Theory », est une méthode de la chimie quantique où ces bases ont été posées en 1927 par Thomas [30] et Fermi [31] qui calculent l'énergie d'un atome en exprimant son énergie cinétique en fonction de la densité. Cette théorie venant compléter les méthodes HF et Post HF et elle présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

- ✓ D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.
- ✓ Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents et ioniques.
- ✓ L'aspect mono-électronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde.

Aussi, cette méthode utilise la fonctionnelle de densité électronique  $\rho$  du système comme variable fondamentale définissant l'énergie [32], tandis que dans le cas des méthodes HF, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde  $\Psi$ .

**1. Densité électronique :**

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

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

Par ailleurs, la densité électronique est riche d'informations et d'après *E. Bright Wilson* (1965) : « *La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires* ».

D'après l'importance de la densité électronique, plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Citons l'approche de *Thomas-Fermi*, la DFT a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par *Hohenberg, Kohn et Shan* [14, 33] consistant à exprimer toutes les contributions à l'énergie électronique totale en termes de densité électronique.

## 2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

### 2.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn :

« *Toute quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la seule densité électronique de l'état fondamental* ».

Ce théorème [31] consiste à justifier théoriquement la relation entre le potentiel et la densité électronique. A une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Pour un système à  $N$  électrons (positions  $\mathbf{R}_a$ , charges nucléaires  $Z_a$ ), l'Hamiltonien pourra être construit à partir de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , permettant ainsi de connaître la fonction d'onde  $\Psi_{fond}$  et l'énergie fondamentale  $E_{fond}$  propre du système. Alors, l'énergie totale du système  $E[\rho(\mathbf{r})]$  sera donc une fonctionnelle de la densité électronique.

### 2.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :

« *La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système dans un potentiel externe donné peut être obtenue par la minimisation de la fonctionnelle d'énergie* ».

Ce dernier se base sur le principe variationnel, *Hohenberg et Kohn* ont montré que toute énergie  $E(\Psi)$ , satisfaisant les limites nécessaires  $\rho(r) \geq 0$  et  $\int \rho(r) dr = N$  et qui est associée à un potentiel extérieur  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , est toujours supérieure ou égale à celle de l'état fondamental  $E[\rho(\mathbf{r})]$ . Dans ce cas, l'énergie de l'état fondamental s'écrira sous la forme :

$$E[\rho(r)] = T'[\rho(r)] + E'_{XC}[\rho(r)] + \int V_{ne}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j \quad (\text{I.45})$$

où le terme  $\int V_{ne}(r)\rho(r)dr$  représente l'interaction électrostatique électron-noyau, alors que le terme  $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j$  correspond à la répulsion électrostatique électron-électron.

$T'[\rho(r)]$  représente l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction répartie en :

- ✚ Échange dû à l'anti-symétrisation de la fonction d'onde,
- ✚ Corrélation « statistique » qui se définit comme étant l'échange des électrons de niveaux d'énergie quasi dégénérées,
- ✚ Corrélation « dynamique » qui consiste à minimiser l'énergie des électrons,
- ✚ Auto-interaction dépendant du terme de répulsion électron-électron.

### 2.3. Théorèmes de Kohn-Sham :

« La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction ».

L'idée de Kohn et de Sham est d'utiliser un système fictif de  $N$  électrons non interagissant, de même densité électronique que le système en interaction, et de remplacer ainsi le terme  $T'[\rho(r)]$  par le terme  $T[\rho(r)]$  représentant l'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction. Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système sans interaction a en fait plusieurs conséquences, parmi lesquelles le passage d'une description, basée sur la fonction d'onde à  $N$  électrons, à une autre avec  $N$  fonctions d'ondes mono-électroniques.

Pour décrire l'état fondamental électronique, **Kohn** et **Sham** proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de **Hohenberg** et **Kohn** par un système d'équations auto-cohérentes à un électron [33]. La résolution de ces dernières, appelées équations de **Kohn-Sham**, permet par conséquent de minimiser l'énergie  $E[\rho(r)]$ . Elles sont couplées par la densité électronique  $\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r)\Psi_i^*(r)$  incluse dans la solution obtenue d'une façon itérative.

Afin d'augmenter les orbitales en terme de base de fonction d'onde, différentes bases

peuvent être utilisées. Une fois ces dernières choisies, les orbitales sont utilisées pour déterminer la meilleure densité  $\rho$  au travers du cycle auto-cohérent.

**2.4. Formulation de l'échange et de corrélation :**

La densité de spin  $\rho_2(r_1, r_2)$  représente la probabilité de trouver deux électrons avec des spins  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  quelconques dans deux éléments de volume  $dr_1$  et  $dr_2$ .

$$\rho(r_1, r_2) = N(N - 1) \int \dots \int |\psi(r_1, r_2 \dots r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \tag{I.46}$$

Concernant les fermions chargés tels que les électrons, la probabilité de trouver l'électron  $1$  en  $r_1$  est largement dépendante de la position de l'électron  $2$  : nous dirons que leurs mouvements sont corrélés, mais la nature des fermions fait que les électrons se repoussent à cause de la répulsion Coulombienne. Le principe de Pauli ainsi que la corrélation inter-électronique interdisent la présence des électrons de spin ( $\sigma = \pm 1/2$ ) dans la même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation (XC).

Le terme « trou » représente la diminution de la densité électronique en  $r_2$  liée aux interactions électron-électron non classiques. La probabilité d'occupation spatiale s'écrit alors :

$$\rho(r_1^{\sigma_1}, r_2^{\sigma_2}) = \rho(r_{1/2}) \tag{I.47}$$

$$\rho(r_{1/2}) = \rho(r_1) \left[ \rho(r_2) + \rho_{xc}^{trou} \right] = \rho(r_1)\rho(r_2) + \rho(r_1)\rho_{xc}^{trou}$$

où le premier terme correspond à l'interaction coulombienne entre deux densités électroniques comme celle décrite dans l'approximation de **Thomas-Fermi**, alors que le deuxième terme représente l'interaction d'une densité électronique avec celle d'un trou d'échange-corrélation.

La matrice densité est ainsi définie et normalisée pour les paires d'électrons  $r_1$  et  $r_2$  de spins respectifs  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ .

$$\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \rho(r_1^{\sigma_1}, r_2^{\sigma_2}) = N(N - 1) \tag{I.48}$$

Par la suite, la densité du trou d'échange-corrélation peut s'exprimer sous la forme  $\rho_{xc}^{trou}(r_1, r_2)$  :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} \tag{I.49}$$

$$= \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1)\rho_{xc}^{trou}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|}$$

$$V_{ee} = U + E_{XC}$$

on note,  $U$  c'est le terme d'énergie électrostatique et  $E_{XC}$  celui d'échange corrélation qui est définie comme étant l'interaction d'une densité électronique avec celle probabiliste d'un trou d'échange-corrélation. Ainsi, un autre paramètre peut également être introduit qui permet de définir l'amplitude de la corrélation  $\lambda$  [14].

En outre, Pour  $\lambda=0$ , la corrélation est nulle et il n'y a pas d'interaction sur le système, alors que pour  $\lambda=1$ , le système sera entièrement corrélé. La densité de probabilité s'écrira alors :

$$\rho_\lambda(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) = \rho_\sigma(r_1)n_\lambda(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) \tag{I.50}$$

$n_\lambda(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2)$  est la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma_2$  dans le volume élémentaire  $d^3r_2$  en  $r_2$  pourvu qu'un électron de spin  $\sigma_1$  soit dans le volume  $d^3r_1$  en  $r_1$ .

**I.3. Approximations en DFT :**

Les fonctionnelles les plus utilisées en DFT sont choisies parmi trois types :

**I.3.1. Approximation locale de la densité (LDA) :**

La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est une grandeur physique dépendante de plusieurs paramètres comme la densité électronique, l'énergie cinétique, etc. Afin d'obtenir une bonne approximation de cette fonction, elle doit reproduire au mieux les caractéristiques physiques du trou d'échange-corrélation. Elle se base sur les idées de **Bloch** [34] et sur les propriétés d'un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(R)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(r) d^3r \quad (\text{I.51})$$

où  $\varepsilon_{xc}$  représente la densité d'énergie d'échange-corrélation par quasi-particule. Elle se répartit en deux termes  $E_x$  et  $E_c$  pour l'échange et la corrélation respectivement. Cette répartition permet d'utiliser l'énergie d'échange proposée par **Dirac** [35] pour le gaz homogène d'électrons :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3} \quad (\text{I.52})$$

A partir de concept de LDA (local density approximation), il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. On note aussi, que cette énergie concernant un gaz uniforme d'électrons n'est pas déterminée exactement. Cependant, certaines expressions approchées permettent de décrire les densités électroniques faibles ou élevées. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par ailleurs, LDA présente des inconvénients : certaines grandeurs sont surestimées comme les énergies de cohésion et d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [36]. La LDA traite l'échange localement, alors que la méthode HF traite sur tout le système rendant cette dernière mieux adaptée à ce genre de problème. D'un autre côté, Pour un système à spin polarisé, on utilise les mêmes hypothèses en se servant de la densité de l'énergie d'échange-corrélation du gaz à spin polarisé.

$$\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int dx \rho \varepsilon_{xc}^{HEG}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (\text{I.53})$$

On appelle cette approximation *l'Approximation de densité à spin local* **LSDA** (Local Spin Density Approximation) et l'implémentation de cette méthode à la DFT est souvent appelée *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à Spin Local* **LSDFT**.

Cette approximation donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Par contre, elle possède un mauvais comportement asymptotique qui entraîne une mauvaise description des systèmes ioniques et une description erronée des dissociations.

**I.3.1.1. L'approximation non-locale du gradient généralisé GGA :**

Afin d'améliorer des fonctionnelles d'échange-corrélation, une deuxième génération de fonctionnelles prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles dites non-locales prennent en compte à la fois, la densité électronique et son gradient d'où le nom « *Generalized Gradient Approximation* ». L'extension de cette méthode est alors de permettre que ce terme dépend de dérivées de la densité électronique de plus haut ordre.

On écrit en général sous la forme :

$$E_{xc}[(\rho(r))] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \tag{I.54}$$

où  $E_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de  $E_{xc}$

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \tag{I.55}$$

Le problème de la LDA était l'échange ; une attention particulière sera donnée au développement de cette partie :

$$E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA} - \int F(s(r)) \rho^{4/3}(r) dr \tag{I.56}$$

où  $F$  étant la fonction du gradient réduite :

$$s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \tag{I.57}$$

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Les fonctionnelles d'échange les plus connues et les plus utilisées on peut citer celle **Becke** (B88) [37] et de **Perdew et Wang** (PW91) [38]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de **Perdew** (P86) [39], de **Lee, Yang et Parr** (LYP) [40] et de **Perdew et Wang** (PW91) [41]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de

l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

### I.3.1.2. Fonctionnelles hybrides pour le calcul moléculaire :

Les fonctionnelles les plus utilisées de nos jours ce qu'on appelle les fonctionnels hybrides : on ajoute un certain pourcentage de l'énergie d'échange *Hartree-Fock* à  $E_{XGGA}$ ,  $E_{XHF}$  étant calculable de manière exacte et le pourcentage étant empirique. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par *Becke*, et contient 50 % d'échange *HF* ; c'est la fonctionnelle « *half and half* » [41]. Parmi ces méthodes mixtes, la méthode *B3LYP* [42] est très utilisée par les chimistes, *B3LYP* signifie que l'énergie d'échange est calculée par la méthode de *Becke* à trois paramètres et les fonctionnelles de corrélation locale (*VWN*) et corrigée du gradient par la méthode de *Lee, Yang et Parr* [40], mais on rencontre aussi *B3PW91*, *O3LYP* ou encore *PBE*. L'énergie totale d'échange corrélation de *B3LYP* peut être représentée par l'équation suivante [29] :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha)E_X^{LSDA} + \alpha E_{XC} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - C)E_C^{LSDA} \quad (\text{I.58})$$

avec  $a=0.2$ ,  $b=0.72$  et  $c=0.81$ . Les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des quantités semiempiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de systèmes [43].

### I.3.2. Bases utilisées dans le calcul moléculaire :

Dans cette partie, nous allons décrire les fonctions de base ou orbitales atomiques les plus utilisées qui sont :

- ✚ Les orbitales de type Slater ou STO « *Slater Type Orbitals* » [44].
- ✚ Les orbitales de type Gaussienne ou GTO « *Gaussian Type Orbitals* » [45].
- ✚ Les fonctions de base numérique.
- ✚ Les ondes planes.

Les orbitales de type Slater s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\chi^{STO} = (r, \theta, \phi) = NY_{l,m} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (\text{I.59})$$

où  $N$  étant le facteur de normalisation.  $n$ ,  $l$  et  $m$  sont les nombres quantiques.  $\zeta$  et  $Y_{l,m}$  sont les fonctions harmoniques usuelles décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec  $r$  de type exponentiel.

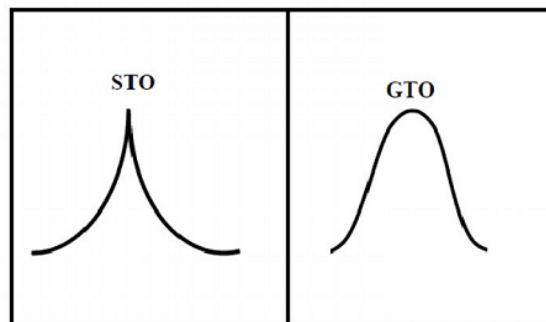
Pour les orbitales de type gaussienne, chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position  $R_A$ . Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitales atomiques (OA) correspondant aux solutions des équations **HF** pour les atomes isolés.

$$\chi(r, R_A) = P(r - R_A) \sum_P d_{P\mu} g_P(\alpha_{P\mu}, |r - R_A|) \tag{I.60}$$

avec  $g_P$  et  $P(r)$  définis par :  $g_P(\alpha, r) = e^{-\alpha r^2}$   $P(r) = e^{-\alpha r}$

$$P(r) = cx^n y^m z^l$$

Les gaussiennes de type s, p, d, etc. ... ne sont que les solutions du polynôme de degré 0, 1, 2, etc. ... . La partie angulaire de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable et la partie radiale est une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, notées  $g_P$ . Selon que les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO, les coefficients  $d_{P\mu}$  et les exposants  $\alpha_{P\mu}$  de la contraction, ainsi que ceux du polynôme sont fixés, ils définiront la base du travail.



**Figure I.11.** Comparaison entre une STO et une GTO

Même si la base est qualifiée de minimale, elle permet de décrire tous les électrons dans un atome. Nous pouvons définir les bases suivantes selon les fonctions harmoniques  $\xi$ :

- La base simple- $\zeta$  ou SZ lorsqu'il s'agit d'une seule contraction,
- La base double- $\zeta$  ou DZ lorsqu'il s'agit de deux contractions,
- La base triple- $\zeta$  ou TZ dans le cas de trois contractions,

La DZ est en fait construite en doublant le nombre de fonctions de base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision. Encore, il existe aussi les orbitales de valences « *Split-Valence* » (SV) construites en augmentant le nombre de fonctions de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur.

Des fonctions de polarisations peuvent être ajoutées permettant d'accroître la qualité des résultats. Elles serviront à décrire la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

Les bases désignées par **Pople [14,45]** sont de type SV, caractérisées par :

- n-ijG pour les bases DZ,
- n-ijkG pour les bases TZ.

$n$  étant le nombre de primitives pour les orbitales internes alors que  $i$ ,  $j$  et  $k$  sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. Une fonction de polarisation ajoutée donnera une notation n-ijG\*\*.

On note que la DFT permet d'obtenir le résultat à plus faible coût. Elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines, de telle sorte que cette méthode est très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques.

Il est à remarquer au cours ces dernières années, que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (semi-conducteurs, métalliques, ioniques, organométalliques, organique, hybrides, métaux de transition...), pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, densité électronique, potentiel électrostatique, analyse topologique ...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

**I.4. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques expérimentales et théoriques qui permettent d'étudier les propriétés structurales et électroniques moléculaires des matériaux. Dans le cas du présent travail, l'étude expérimentale a été faite sur des cristaux moléculaires organiques, ceci en traitant les données expérimentales de diffraction des rayons X tout en utilisant les logiciels les plus récents dans ce domaine.

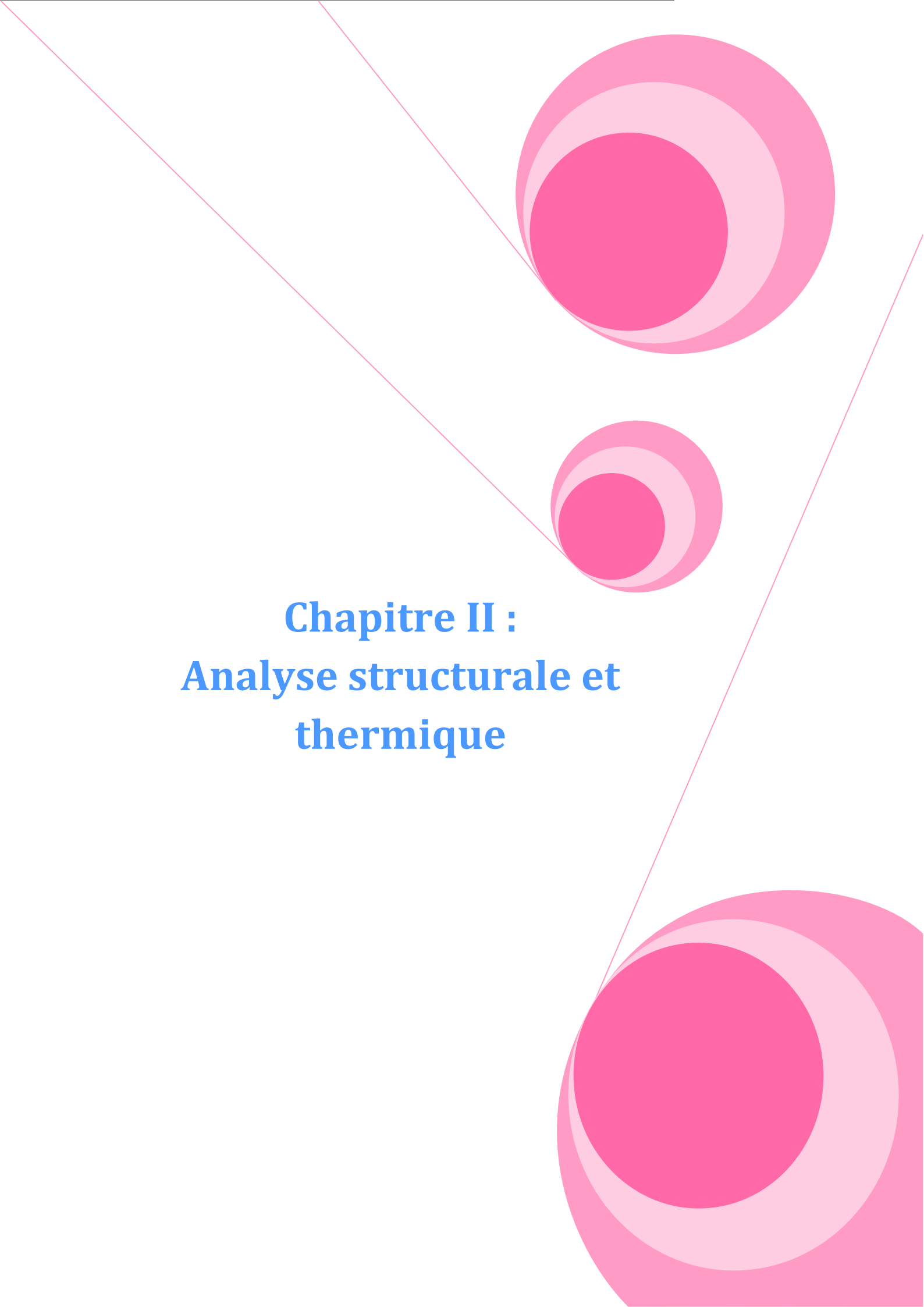
Au cours de notre travail, l'énergie des systèmes moléculaires a toujours été calculée à l'aide de méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que l'approximation HF introduite dans le logiciel Gaussian 09 dont la qualité est justifiée par sa fréquente utilisation dans la littérature.

**Références bibliographiques**

- [1] P. Becker, Computing in crystallography, Indian Academy of Science, Bangalore, India, (1980).
- [2] C. Giacovazzo, Fundamentals of Crystallography, Oxford, (2002).
- [3] J-L. Martin, A. George, Traité des matériaux, Caractérisation expérimentale des matériaux, presses polytechniques et universitaires Romandes, (1998).
- [4] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, Fundamentals of Crystallography, IUCr, (1992).
- [5] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M, Catti; Fundamentals of crystallography, IUCr, (1998).
- [6] C. G. Darwin phil. Mag, N°43, p.800, (1922).
- [7] P. P. Ewald. Ann. Phys, N°54, (1971).
- [8] F. Dunsteller, Thèse de doctorat, université pierre et Marie Curie, Paris-VI, (1981).
- [9] W. Heisenberg, Z. Physics, 43,172, (1927).
- [10] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 36, (1926).
- [11] P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford university press, 4ème edition, (1990).
- [12] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. 76, 6062, (1979).
- [13] M. Born, J. R. Oppenheimer, On the Quantum Theory of Molecules. Ann. Physik, 84, 457-484, (1927).
- [14] Lara Kabalan, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (2010).
- [15] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork, (1999).
- [16] M. Levy, Phys. Rev. A, 26, 1200, (1982).
- [17] J.L. Rivail, Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Savoirs actuels, Inter Editions, Editions du CNRS, (1989).
- [18] A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure, Theory, McGraw-Hill, New York, 466, (1989).
- [19] R.M. Dreizler, E.K.V. Gross, Density functional theory: an approach to the many body problem, Springer, Berlin Heidelberg, New York, (1990).
- [20] H. Paulsen, A. X. Trautwein, Top.Curr.Chem, 235, 197, (2004).

- [21] G. Berthier, *J. Chem Phys*, 51, 363, (1954).
- [22] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 22, 571, (1954).
- [23] T. Kato, *Perturbation theory for linear operators*, Springer. (1980).
- [24] M. R. Hoffmann, H. F. Schaefer, A full coupled-cluster single double and triple models for the description of electron correlation. *Adv. Quantum Chem.* 18, 207– 279, (1986).
- [25] J. Hinze, C. C. J. Roothaan. Multi-configuration self-consistent-field theory, *Progress Theoret. Phys. Suppl.* 40, 37–51, (1967).
- [26] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.*, 178-180, 699, (1998).
- [27] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH. Weinheim, Germany, (2000).
- [28] H. Paulsen, A. X. Trautwein, *Density Functional Theory Calculations for Spin Crossover Complexes Top. Curr.Chem.* 235, 197–219, (2004).
- [29] H. Chermette, *Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. Coord. Chem. Rev.* 178-180, 699-721. (1998).
- [30] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542- 548. (1927).
- [31] E. Fermi. Einestatistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Physik.* 48, 73–79, (1928).
- [32] W. Kohn, *Density functional theory: Fundamentals and applications*, In F Bassani, F. Fumi, M. P. Tosi, editors, *Highlights of Condensed Matter Theory (Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi")*. Elsevier Science Ltd, (1985).
- [33] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A* 140, 1133-1138, (1965).
- [34] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, éditions internationales Holt-Saunders, Japon, (1981).
- [35] P. A. M. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26, 376–385. (1930).
- [36] P.A. Cazade, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (2008).

- [37] A. D. Becke, Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev. A* 38, 3098–3100, (1988).
- [38] J. P. Perdew, Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation, In *Electronic Structure of Solids '91*. P.Ziesche, H. Eschrig, AkademieVerlag, Berlin, (1991).
- [39] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 33; 8822-8824, (1986).
- [40] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37, 785–789,(1988).
- [41] A. D. Becke. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.* 98; 1372-1377, (1993).
- [42] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652, (1993).
- [43] V. Barone, *Chem. Phys. Lett*, 226, 392, (1994).
- [44] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett*, 45, 566,(1980).
- [45] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* 54, 724-728, (1971).

The background features a decorative graphic consisting of three overlapping circles in shades of pink, arranged in a diagonal line from the top right to the bottom right. Two thin pink lines intersect at the top left and extend towards the circles, creating a triangular shape that frames the top and right sides of the text.

## **Chapitre II : Analyse structurale et thermique**

## II. 1. Introduction :

Ce chapitre donne un aperçu sur les dérivés des phthalonitriles et leurs structures. Généralement une structure est décrite par les différentes positions des atomes qui la constituent. A partir des positions atomiques il est possible de calculer les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion d'un composé. Nous présentons ci-dessous la description de la structure du Composé 4-{4-[(E)-(2-Hydroxyphenyl)iminomethyl] phenoxy} benzene-1,2-dicarbonitrile. Les paramètres géométriques obtenus théoriquement sont comparés à ceux de l'expérimentation [1]. Ensuite, pour bien décrire la densité électronique il est nécessaire de passer par une analyse thermique de la molécule. Cette analyse permettra d'obtenir les positions exactes des différents atomes constituant la molécule.

## II.2. Généralités sur les phthalonitriles :

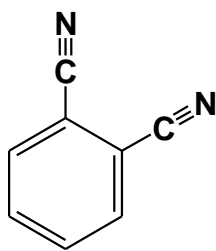
### II.2.1. Historique :

Depuis 1896, Johannes Pinnow a été décrit pour la première fois ce composé et il a défini comme un sous-produit de la synthèse d'ortho-dicyanodiazobenzène par la réaction du chlorhydrate d'ortho-amidobenzonitrile, du nitrite de sodium et de l'acide chlorhydrique [2]. La première synthèse intentionnelle impliquait la déshydratation du phthalamide par ébullition dans l'anhydride acétique [3]. Une autre synthèse d'intérêt historique est la réaction de Rosenmund von Braun dans laquelle un dihalobenzène substitué en ortho est traité avec du cyanure de cuivre (I), ce qui entraîne le remplacement des groupes halogénures par des groupes cyano [4].

Aussi, le phthalonitrile est le précurseur des pigments de phthalocyanine, un pigment organique très commun. Ces pigments sont générés dans un solvant à environ 180°C [5] par la réaction du phthalonitrile avec divers précurseurs métalliques.

Les travaux de recherche sur les phthalonitriles et leurs structures sont assez nombreux dans la littérature, ci-après nous pouvons citer quelques uns :  $C_{13}H_8N_2O_2$  [1],  $C_{21}H_{12}ClN_3O$  [5],  $C_{23}H_{17}N_3O_2$  [6] et  $C_{15}H_8N_2O_2$  [7].

La famille des phthalonitriles se caractérise par un cycle de benzène, contenant deux groupements carbonitriles adjacents comme la montre la figure ci-après :



**Figure II. 1.** La structure de phthalonitrile.

Il est à signaler que le phthalonitrile est produit industriellement dans un procédé continu en une seule étape, par ammoxxydation de l'oxylène à 480°C. La réaction est catalysée par l'oxyde de vanadium-oxyde d'antimoine dans un réacteur à lit fluidisé [8].

### II.2. 2. Domaines d'application :

- ✓ Les Phthalonitriles sont utilisés pour la préparation de complexes de phthalocyanine [9]. ou ces dernières sont été d'un grand intérêt pour les chimistes, physiciens et industriels.
- ✓ Ce composé est utilisé comme intermédiaire pour la synthèse chimique dans la production de blocs de construction pour les colorants et les revêtements, les sciences de la vie et les produits chimiques agricoles. Egalement, il est utilisé comme précurseur de la phthalocyanine et d'autres pigments, des azurants fluorescents et des sensibilisateurs photographiques.
- ✓ Phthalocyanines ont actuellement été le sujet de la recherche en raison de leurs domaines d'application larges, tels que la fabrication de film mince, des pigments organiques, des capteurs chimiques, des dispositifs d'affichage électrochromes, le dépôt et composites épitaxique moléculaire, cristaux liquides. En plus de leur utilisation étendue en tant que colorants et pigments.
- ✓ Les phtalocyanines se trouvent largement répandue, en thérapie photodynamique [8,10].
- ✓ Le fondamentale optique et les propriétés électroniques de ces matériaux sont expliqués leur potentiel dans l'optique non linéaire, photovoltaïques et biologie [11-13]. Aussi, le stockage optique des données, capteurs électroniques, la xérographie, la conversion de l'énergie solaire, la chimie nucléaire, le magnétisme moléculaire, affichages électrochromes et catalyse hétérogène [14].

## II.3. Analyse structurale

### II.3.1. Description de la structure expérimentale :

Le 4-{4-[(E)-(2-Hydroxyphenyl) iminomethyl] phenoxy} benzene-1,2-dicarbonitrile est un composé organique de famille phthalonitriles de formule chimique  $C_{21}H_{13}N_3O_2$ . La figure suivante présente la formule développée du composé étudié dans ce travail :

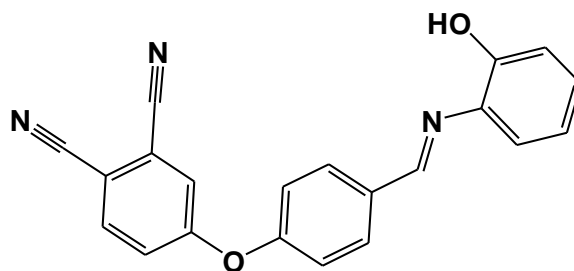


Figure II.2. Structure du composé.

La collecte des données de diffraction des rayons X a été réalisée à basse température sur un diffractomètre automatique «CAD4 Enraf– Nonius» à quatre cercles en utilisant une radiation  $MoK\alpha$  [15].

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule et les conditions expérimentales sont données dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Données cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule.

Formule du composé	$C_{21}H_{13}N_3O_2$
Température (K)	100(2)
Masse moléculaire	339,34
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
Paramètres de la maille	
$a/\text{Å}$	9,842(3)
$b/\text{Å}$	13,448(4)
$c/\text{Å}$	14,061(4)
$\alpha(^{\circ})$	109,940(15)
$\beta(^{\circ})$	96,937(16)
$\gamma(^{\circ})$	104,182(15)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Volume(Å <sup>3</sup> )	1652,9(9)
Z	4
Densité calculé (mg/m <sup>3</sup> )	1,30
Réflexions collectés/observés	28993/4415
avec $I \geq 2\sigma$	

La figure II.3 représente la géométrie tridimensionnelle de la molécule obtenue par diffraction X.

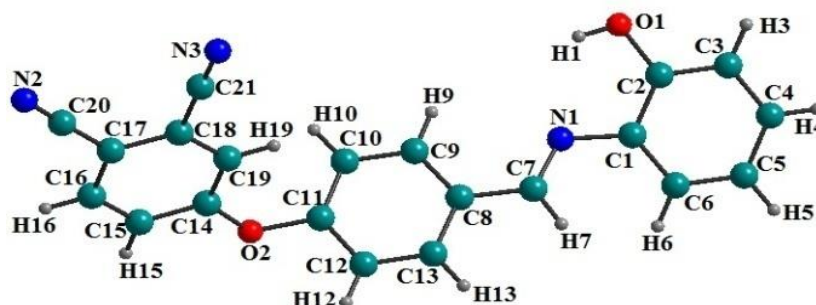


Figure II. 3. Structure de la molécule

### II.3.2. Description de la structure théorique :

Du point de vue général, la détermination de structures géométriques moléculaires est très intéressante pour l'étude de toutes les propriétés physico-chimiques, ces structures géométriques sont optimisées aux niveaux des méthodes semi-empiriques, ab-initio et la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Par ailleurs, le choix de la méthode de calcul est un outil important pour attester les résultats expérimentaux ou encore pour offrir des données satisfaisantes à l'application mais le choix de la base d'orbitales atomiques est une étape importante à ne pas négliger.

L'optimisation géométrique en utilisant le logiciel GAUSSIAN 09[16] a été effectuée avec la base d'orbitale atomique 6-31G(d,p) qui décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau.

Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie de la molécule **4-{4-[(E)-(2-Hydroxyphenyl)iminométhyl]phénoxy}benzène-1,2-dicarbonitrile** de type ab initio (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant le fonctionnelle B3LYP (DFT/B3LYP) avec la base de calcul 6-31G (d,p). Les paramètres géométriques obtenus théoriquement sont regroupés dans les tableaux II.2, II.3 et II.4 avec les paramètres structuraux de la diffraction X. A noter que les calculs théoriques ont été effectués en utilisant le programme GAUSSIAN 09 [16].

Tableau II.2. Longueurs de liaisons (Å) de la molécule obtenues par DRX, HF et B3LYP

Atomes	Rayons X	6-31G(d,p)	
		HF	DFT
O1-C2	1,362(3)	1,349	1,363
O2-C11	1,411(2)	1,375	1,391
O2-C14	1,366(2)	1,347	1,365
N1-C1	1,420(3)	1,406	1,401
N1-C7	1,274(3)	1,253	1,279
N2-C20	1,142(3)	1,136	1,163
C1-C2	1,398(3)	1,399	1,414
C1-C6	1,390(3)	1,386	1,403
C3-C2	1,382(3)	1,382	1,396
C4-C3	1,374(3)	1,388	1,395
C5-C4	1,387(3)	1,379	1,394
C6-C5	1,383(3)	1,388	1,394
C8-C7	1,461(3)	1,4782	1,468
C8-C9	1,389(3)	1,394	1,407
C9-C10	1,383(3)	1,379	1,388
C11-C12	1,368(3)	1,378	1,392
C11-C10	1,386(3)	1,386	1,399
C12-C13	1,384(3)	1,386	1,393
C13-C8	1,393(3)	1,387	1,402
C14-C15	1,387(3)	1,385	1,400
C15-C16	1,375(3)	1,384	1,390
C17-C16	1,388(3)	1,385	1,401
C18-C17	1,398(3)	1,400	1,417
C18-C19	1,384(3)	1,379	1,396
C18-C21	1,437(3)	1,445	1,433
C19-C14	1,389(3)	1,391	1,398
C20-C17	1,438(3)	1,441	1,430
C21-N3	1,147(3)	1,135	1,162

On peut remarquer, à partir de ce tableau, que tous les paramètres calculés sont en accord avec les résultats expérimentaux. Aussi, on peut voir que la valeur moyenne des longueurs de liaisons dans les différents cycles benzéniques obtenus par diffraction des rayons X est de 1,38 Å qui est le même dans la littérature. Ainsi, la longueur de la liaison C-C dans un cycle aromatique est de 1,39 Å [17, 18]. Par contre, les résultats théoriques donnent 1,38 Å obtenus par la méthode HF et 1,39 Å par la méthode DFT. Donc les résultats obtenus par la méthode DFT est en bon accord avec les résultats correspondants trouvés par DRX et ils présentent une bonne approximation.

Tableau II.3. Angles de valence en (°) de la molécule obtenus par DRX, HF et DFT

Atomes	Rayons X	6-31G(d,p)	
		HF	DFT
C2–O1–H1	109,50(2)	110,25	108,47
C14– O2– C11	120,14(16)	121,28	120,90
C7–N1– C1	120,25(19)	119,94	120,39
C2–C1–N1	115,60(19)	118,35	117,99
C6– C1–N1	125,40(2)	122,89	123,52
C6–C1–C2	118,80(2)	118,66	118,36
O1– C2–C1	120,78(19)	117,73	117,43
O1–C2–C3	118,40(2)	122,29	122,52
C3–C2–C1	120,8(2)	119,95	120,02
C4–C3–C2	119,40(2)	120,57	120,57
C3–C4– C5	120,70(2)	120,01	120,02
C6–C5–C4	119,90(2)	121,40	119,55
C5–C6– C1	120,30(2)	121,40	121,44
N1– C7–C8	122,60(2)	122,22	122,06
C9–C8–C7	121,70(2)	121,15	121,17
C9–C8–C13	118,40(2)	119,15	118,94
C13– C8– C7	119,95(2)	121,15	119,87
C10–C9–C8	120,80(2)	120,42	120,65
C9–C10– C11	118,85(2)	119,34	119,24
C10–C11– O2	120,60(2)	119,45	121,01
C12–C11– O2	117,40(2)	119,19	117,61
C12–C11–C10	121,90(2)	121,29	121,20
C11– C12– C13	118,55(2)	118,90	119,02
C12–C13–C8	121,55(2)	120,87	120,90
O2– C14– C15	115,88(19)	124,52	124,11
O2–C14– C19	123,40(19)	115,27	115,56
C15–C14 –C19	120,70(2)	120,19	120,27
C16– C15–C14	120,10(2)	119,43	119,54
C15–C16–C17	120,40(2)	121,20	121,23
C16–C17–C18	119,00(2)	118,79	118,74
C16–C17–C20	121,30(2)	119,51	119,83
C18–C17–C20	119,75(2)	121,68	121,41
C19– C18–C17	121,00(2)	120,39	120,09
C17–C18– C21	120,00(2)	121,04	120,90
C19– C18–C21	118,97(19)	118,56	119,00
C18–C19– C14	118,72(19)	119,97	120,10
N2–C20– C17	178,40(3)	178,49	178,44
N3– C21–C18	178,80(3)	178,68	178,71

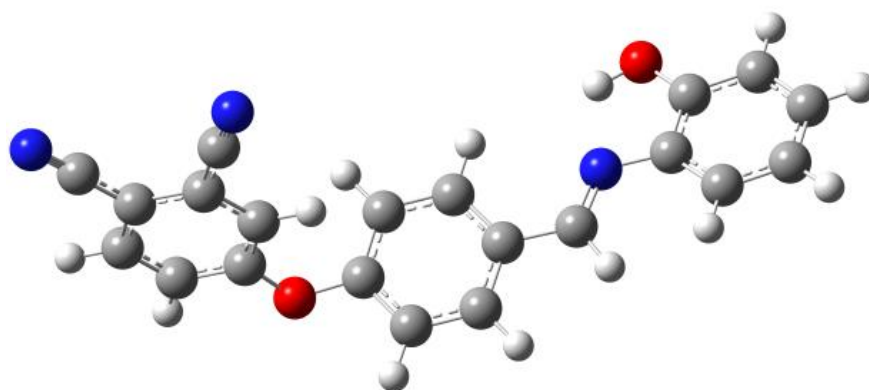
Tableau II.4. Angles de torsion en (°) de la molécule obtenus par DRX

Atomes	Rayons X	6-31G(d,p)	
		HF	DFT
C14-O2-C11-C10	-72,6(3)	-87,1	-123,4
C14-O2-C11-C12	111,6(2)	95,8	61,1
C11-O2-C14-C15	-176,4(19)	2,48	18,5
C11-O2-C14-C19	3,3(3)	-177,8	-163,8
C7-N1-C1-C2	-158,2(2)	-135,2	-143,7
C7-N1-C1-C6	26,0(3)	48,2	40,1
C1-N1-C7-C8	-174,2(19)	-178,2	-176,6
N1-C1-C2-O1	4,0(3)	3,1	3,7
N1-C1-C2-C3	-177,0(19)	-178,3	-177,7
C6-C1-C2-O1	-179,8(19)	179,8	-179,8
C6-C1-C2-C3	-0,9(3)	-1,5	-1,3
N1-C1-C6-C5	176,8(2)	177,6	176,9
C2-C1-C6-C5	1,0(3)	1,1	0,7
C4-C3-C2-O1	179,5(19)	179,7	179,5
C4-C3-C2-C1	0,5(3)	1,1	1,1
C5-C4-C3-C2	-0,2(3)	-0,2	-0,1
C6-C5-C4-C3	0,4(3)	-0,3	-0,4
C1-C6-C5-C4	-0,8(3)	-0,1	-0,1
C9-C8-C7-N1	-0,2(3)	1,1	179,4
C13-C8-C7_N1	177,8(2)	178,1	-0,9
C7-C8-C9-C10	176,8(2)	179,7	179,8
C13-C8-C9-C10	-1,2(3)	-0,2	-0,5
C8-C9-C10-C11	1,4(3)	0,2	0,3
O2-C11-C10-C9	-176,2(19)	-177,4	-175,7
C12-C11-C10-C9	-0,5(3)	-0,4	-0,3
O2-C11-C12-C13	175,2(19)	-177,2	176,1
C10-C11-C12-C13	-0,6(3)	-0,2	0,8
C11-C12-C13-C8	0,8(3)	-0,1	-0,6
C12-C13-C8-C7	-178,0(2)	-179,9	-179,6
C12-C13-C8-C9	0,1(3)	0,4	-0,1
O2-C14-C15-C16	-179,2(2)	179,7	177,9
C19-C14-C15-C16	1,0(3)	0,1	0,3
C14-C15-C16-C17	-0,5(3)	-0,1	-0,1
C18-C17-C16-C15	-0,5(3)	0,1	-0,1
C20-C17-C16-C15	-179,3(2)	-179,9	179,9
C19-C18-C17-C16	1,0(3)	0,1	0,3
C19-C18-C17-C20	179,9(2)	-180,0	-179,8
C21-C18-C17-C16	-178,7(2)	-179,9	-179,9
C21-C18-C17-C20	0,1(3)	-0,1	-0,1
C17-C18-C19-C14	-0,6(3)	-0,1	-0,1
C21-C18-C19-C14	179,2(2)	179,9	-179,8
C18-C19-C14-O2	179,7 (19)	179,7	-177,9
C18-C19-C14-C15	-0,4(3)	-0,1	-0,2

A partir des résultats de l'analyse structurale, les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de  $120^\circ$ . Des écarts de  $1^\circ$  par rapport à l'expérience sur les angles de liaison par rapport aux résultats de calcul théorique sont trouvés avec la base 6-31G(d,p). Dans cette comparaison, les angles de liaison des atomes d'hydrogène n'ont pas été pris en compte.

Les résultats obtenus concernant les angles de torsions montrent que la molécule est non plane : l'angle construit par les atomes C14, O2, C11 et C10 est d'ordre  $-72,6^\circ$  obtenu par la méthode de la diffraction des rayons X, et les valeurs obtenues par HF et DFT sont  $-87,1^\circ$  et  $-123,4^\circ$  respectivement. L'angle (C7, N1, C1, C2) égale à  $-158,2$  par la diffraction des rayons X et par les méthodes théoriques sont  $-135,2$  et  $-143,7$  par HF et DFT respectivement.

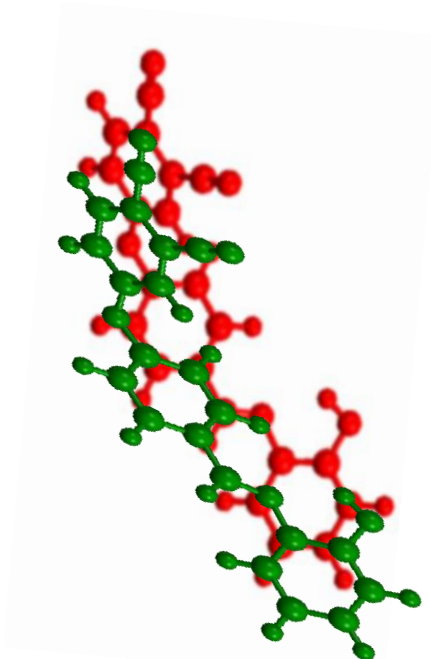
On remarque que les résultats de l'analyse structurale sont comparables à ceux donnés dans la littérature. Nous rappelons que la longueur de la liaison carbone hydrogène a été fixée à la valeur théorique 0,95.



**Figure II.4.** Structure optimisée de la molécule C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (DFT B3LYP/6-31G(d,p)).

La figure suivante illustre la superposition des deux structures qui sont obtenues expérimentalement et théoriquement.

— Expérimentale  
— Théorique



**Figure II.5.** Superposition entre les deux structures obtenus par DRX (rouge) et l'optimisé par la DFT avec même base 6-31G (d,p) (vert)

### II.3.3. Description des interactions intermoléculaires

#### II.3.3.1. Les liaisons hydrogènes :

La liaison hydrogène est un cas particulier de liaison non covalente qui a une grande importance en chimie. Il est à noter par une interaction  $D-H\cdots A$  qui peut se former d'une façon générale entre un atome d'hydrogène H lié de façon non covalente à un atome électro-négatif A porteur d'un doublet d'électrons libres ou bien des électrons  $\pi$  polarisables (accepteur).

On à :

- D-H: La distance donneur-hydrogène.
- $H\cdots A$ : La distance hydrogène-accepteur.
- D-H $\cdots$ A: l'angle donneur-hydrogène-accepteur.

La force d'une liaison hydrogène dépend de l'électro-négativité du donneur et l'angle D-H $\cdots$ A c'est-à-dire si le donneur est plus électro-négatif et si l'angle est grand (proche de  $180^\circ$ ) implique une grande force de liaison.

Les différentes liaisons hydrogène possibles dans le composé sont représentées dans le tableau II.5. Ces liaisons sont responsables de l'empilement moléculaire dans la maille élémentaire.

**Tableau II.5.** Liaisons hydrogènes obtenues par DRX de la molécule C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

D-H...A	D-H(Å)	D-A(Å)	H-A(Å)	D-H...A(°)
O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub> ...N <sub>1</sub>	0,84	2,713(3)	2,24	116
O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub> ...N <sub>2</sub> (1)	0,84	2,993(3)	2,50	119
O <sub>1</sub> '-H <sub>1</sub> '...N <sub>1</sub> '	0,84	2,659(3)	2,18	116
O <sub>1</sub> '-H <sub>1</sub> '...N <sub>3</sub> '(1)	0,84	2,948(3)	2,39	125
C <sub>3</sub> '-H <sub>3</sub> '...N <sub>3</sub> '(2)	0,95	3,344(4)	2,52	145
C <sub>5</sub> -H <sub>5</sub> ...O <sub>1</sub> '(3)	0,95	3,180(3)	2,40	139
C <sub>12</sub> -H <sub>12</sub> ...O <sub>1</sub> '(4)	0,95	3,214(3)	2,35	151
C <sub>6</sub> '-H <sub>6</sub> '...C <sub>g</sub> (5)	0,95	3,785(3)	2,93	151

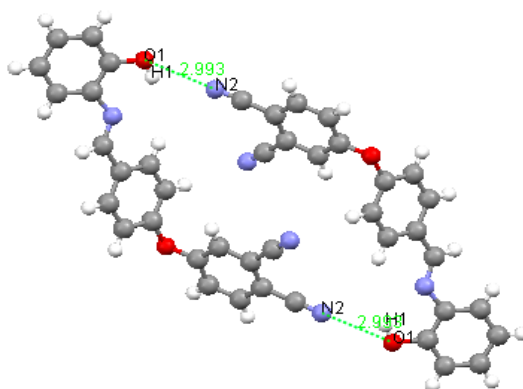
C<sub>g</sub> : le centroïde de cycle C8 à C13

Equivalent positions:

(1)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (2)  $x+1, y-1, z$ ;

(3)  $x, y+1, z$ ; (4)  $x+1, y, z$ ;

(5)  $-x+1, -y, -z$ .



**Figure II.6.** Représentation des deux liaisons intermoléculaires de type O<sub>1</sub>-H<sub>1</sub>...N<sub>2</sub> dans le cristal.

Dans le cristal, des liaisons hydrogène de type O-H...N et C-H...O (Tableau II.5) relient les molécules en trois dimensions. Ces liaisons assurent l'empilement moléculaire dans la maille, comme on peut le voir sur la figure II.7.

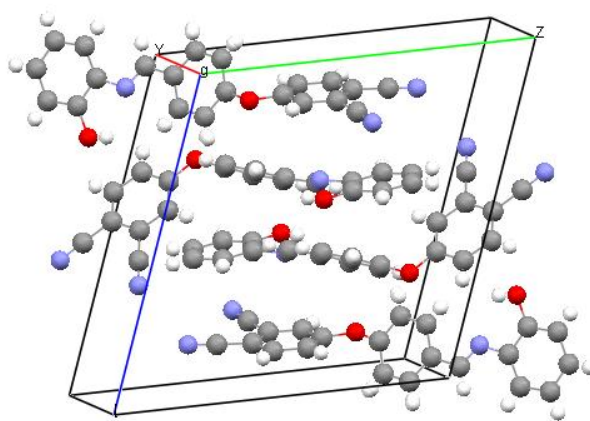


Figure II.7. Empilement de la molécule dans la maille cristalline.

### II.3.3.2. Analyse de la surface d'Hirshfeld :

Les liaisons hydrogènes sont des interactions dipolaires très importantes dans la stabilisation des structures et pour caractériser les interactions intra et intermoléculaires, nous avons utilisé le programme Crystal Explorer pour obtenir des surfaces d'Hirshfeld (HS) [19]. Aussi, une SH est définie comme l'ensemble des points où le rapport entre la densité électronique promoléculaire et la densité électronique du procrystal est supérieur ou égal à 0,5. Elle est représentée en général pour un rapport égal à 0,5 et leurs propriétés peuvent être représentées telles que :

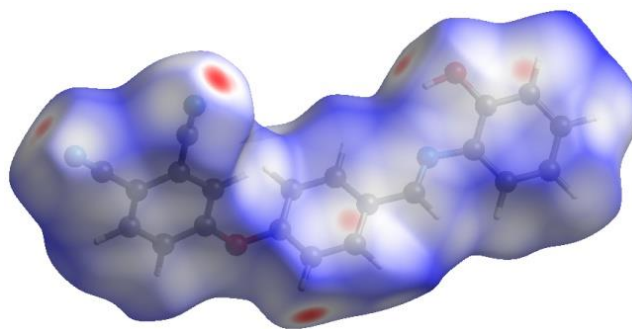
- ♣ Le terme  $d_e$  correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur à cette surface.

- ♣ Le terme  $d_i$  correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de la surface.

- ♣ Le terme  $d_{norm}$  correspond à la distance normalisée par rapport aux rayons de Van Der Waals des atomes. Ce facteur est exprimé par :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{VDW}}{r_i^{VDW}} + \frac{d_e - r_e^{VDW}}{r_e^{VDW}} \quad (\text{II.1})$$

La figure II.8 représente la surface d'Hirshfeld du composé étudié où la couleur rouge indique des distances inférieures à la somme des rayons de van der Waals (vdW), tandis que le blanc est utilisé pour les distances proches de la séparation vdW et le bleu représente des distances plus longues [20]. Les taches rouges foncés sur la SH indiquent les interactions de contact étroit, qui sont principalement responsables des contacts de liaison hydrogène significatifs.

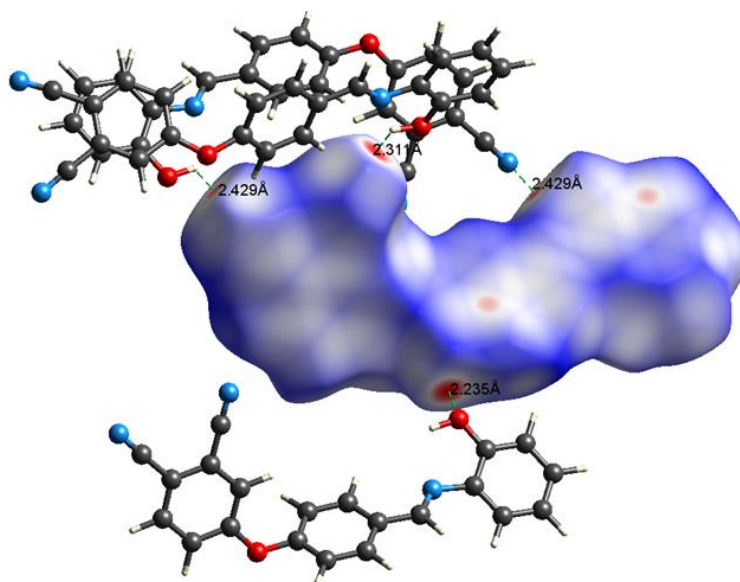


**Figure II.8.** Surface Hirshfeld de la molécule.

La figure II.9 montre la surface Hirshfeld de la molécule principale entourée par d'autres molécules voisines de tel sorte que nous pouvons voir quelques contacts intermoléculaires les plus proches tels que H...H, C...H, N...H et C...C.

La figure II.10 montre la proportionnalité donnant  $d_e$  en fonction de  $d_i$ , cette dernière permet d'obtenir des informations quantitatives sur la contribution individuelle de toutes les interactions dans l'empilement cristallin. Elle indique aussi que les contacts les plus importants, qui sont nécessaires pour les molécules organiques, sont les interactions de type H...H qui contribuent avec un pourcentage de 27,2% à la SH de la molécule.

En plus, il est à remarquer la présence d'interactions intermoléculaires H ...O / O ... H qui représentent 9,5% de la surface totale du Hirshfeld.



**Figure II.9.** Surface d'Hirshfeld avec quelques contacts intermoléculaires.

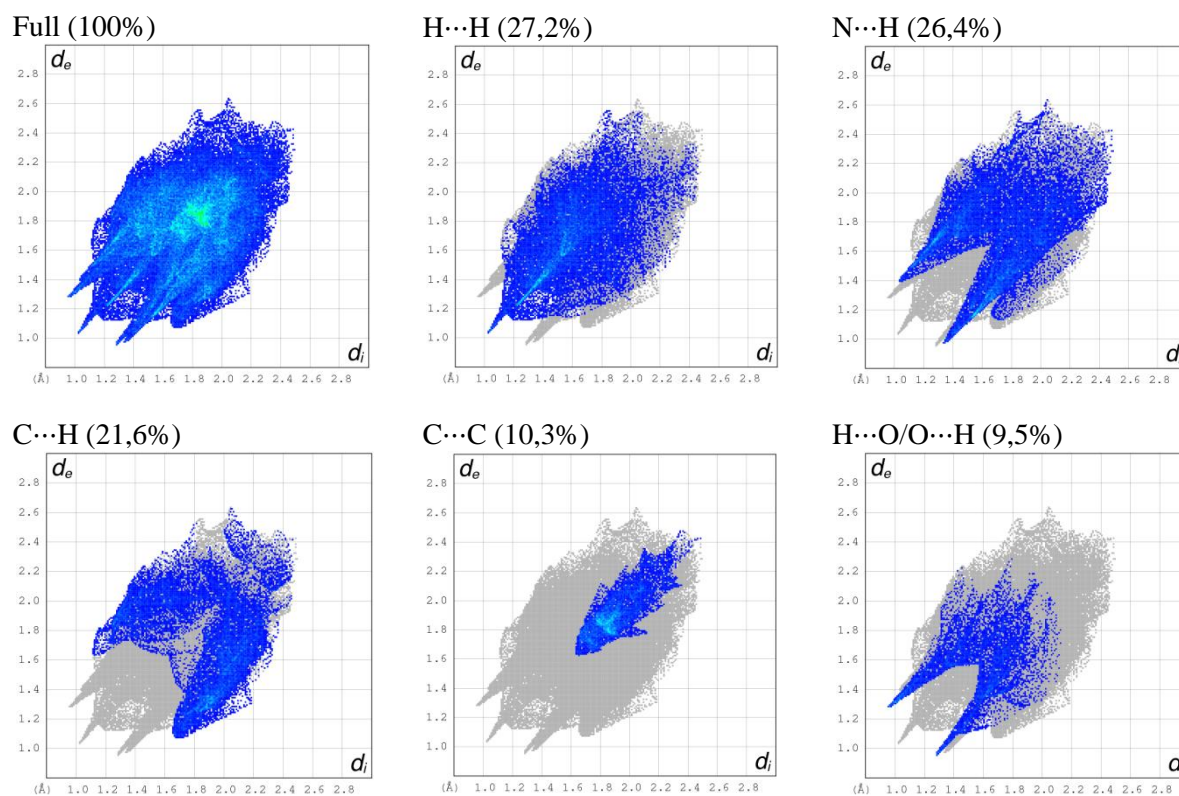


Figure II.10 .Contacts de la surface d'Hirshfeld de la molécule.

## II.4. Analyse thermique :

Dans la réalité, les atomes d'un cristal ne sont pas fixes c'est à- dire qu'il y'a un phénomène des déplacements thermiques. Sous l'effet de la température, les atomes vibrent autour d'une position d'équilibre, aussi, l'amplitude de ces mouvements va dépendre de la température de l'expérience et de la nature des interactions dans l'environnement cristallin.

Les déplacements thermiques réduisent les amplitudes des facteurs de structures c'est à dire les intensités diffractées donc ces paramètres thermiques doivent être pris en compte.

### II. 4. 1. Facteur d'agitation thermique des atomes :

D'une façon générale, sous l'effet de la température, les atomes du cristal subissent une vibration permanente dans les 3 directions de l'espace c'est l'agitation thermique. L'approximation la plus simple du mouvement thermique est l'agitation isotrope, l'atome j possède une agitation thermique identique, dans les trois directions de la maille, le tenseur  $U_{ij}$  est dit isotrope et s'écrit comme :

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.2})$$

Alors l'atome j a un déplacement quadratique moyen isotrope (même agitation dans les différentes directions). Le facteur de température s'écrit :

$$T_j = \exp[-2\pi^2 \cdot U_j^2 \cdot |H|^2] = \exp\left[-B_j \cdot \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (\text{II.3})$$

Si le mouvement soit anisotrope, la magnitude de l'agitation n'est donc pas égale dans toutes les directions. En raison de l'anisotropie cristalline, chaque atome se déplace de telle façon que sa densité électronique se trouve répartie dans un ellipsoïde. L'orientation et les caractéristiques géométriques de l'ellipsoïde dépendent de l'atome et du réseau.

L'effet de l'agitation thermique équivaut à répartir les électrons de l'atome sur un volume supérieur à celui de l'atome au repos. Par conséquent, le facteur de diffusion de l'atome va décroître encore plus rapidement avec l'angle de diffraction  $\theta$ . Le facteur de structure s'écrit alors :

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \times T_j \quad (\text{II.4})$$

Avec  $T_j$  le facteur de température donne par la moyenne :

$$T_j = \langle \exp(-\frac{1}{2}(2\pi(\vec{U}_j \cdot \vec{H}))^2) \rangle \quad (\text{II.5})$$

Si  $U_1, U_2, U_3$  sont les composantes de  $\vec{U}_j$  dans le réseau direct, alors le terme en exponentiel s'exprime par :

$$\vec{H} \cdot \vec{U}_j = H_1 \cdot U_1 + H_2 \cdot U_2 + H_3 \cdot U_3 \quad (\text{II.6})$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (h \cdot U_1 + k \cdot U_2 + l \cdot U_3)^2 \rangle \quad (\text{II.7})$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (h^2 \cdot U_1^2 + k^2 \cdot U_2^2 + l^2 \cdot U_3^2 + 2hkU_1U_2 + 2hlU_1U_3 + 2klU_2U_3) \rangle$$

Ou encore, en notation matricielle :

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i U_i H_j U_j \rangle = \langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i \langle U_i U_j \rangle H_j \rangle \quad (\text{II.8})$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i U_{ij} H_j \quad (\text{II.9})$$

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} U_1^2 & U_1 U_2 & U_1 U_3 \\ U_2 U_1 & U_2^2 & U_2 U_3 \\ U_3 U_1 & U_3 U_2 & U_3^2 \end{pmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Il est à noter que, dans le cas de l'agitation isotrope ; il s'agit alors d'une sphère tandis qu'un ellipsoïde représente le mouvement anisotrope.

#### II.4. 2. Paramètres d'agitation thermique (ADPs) :

Le tableau II.6 représente les paramètres d'agitation thermique anisotropes ( $U_{ij}$ ) des différents atomes non hydrogène de la molécule de tel sorte qu'on a six paramètres de vibration anisotrope, trois de ces paramètres donnent l'orientation des axes principaux de l'ellipsoïde par rapport aux axes de la maille élémentaire, l'un de ces principaux axes est la direction du mouvement maximal, les deux autres sont perpendiculaires à celui-ci et entre eux.

Les trois autres paramètres représentent la corrélation entre les trois déplacements sur les axes principaux définis précédemment [21].

Tableau II .6 : Paramètres thermiques anisotropes des atomes : C, N et O(Å<sup>2</sup>).

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
N <sub>1</sub>	0,0345	0,0332	0,0315	0,0118	0,0055	0,0125
N <sub>2</sub>	0,0439	0,0361	0,0316	0,0138	0,0098	0,0159
N <sub>3</sub>	0,0545	0,0417	0,0412	0,0220	0,0172	0,0241
O <sub>1</sub>	0,0345	0,0348	0,0298	0,0120	0,0048	0,0096
O <sub>2</sub>	0,0343	0,0321	0,0305	0,0111	0,0066	0,0140
C <sub>1</sub>	0,0361	0,0355	0,0332	0,0137	0,0059	0,0121
C <sub>2</sub>	0,0383	0,0376	0,0362	0,0159	0,0069	0,0132
C <sub>3</sub>	0,0413	0,0385	0,0409	0,0179	0,0090	0,0162
C <sub>4</sub>	0,0416	0,0371	0,0417	0,0172	0,0096	0,0174
C <sub>5</sub>	0,0386	0,0352	0,0379	0,0148	0,0080	0,0157
C <sub>6</sub>	0,0362	0,0345	0,0341	0,0133	0,0063	0,0134
C <sub>7</sub>	0,0343	0,0321	0,0319	0,0112	0,0055	0,0130
C <sub>8</sub>	0,0335	0,0317	0,0304	0,0105	0,0052	0,0127
C <sub>9</sub>	0,0333	0,0318	0,0290	0,0104	0,0055	0,0120
C <sub>10</sub>	0,0335	0,0316	0,0289	0,0103	0,0060	0,0124
C <sub>11</sub>	0,0336	0,0317	0,0297	0,0106	0,0058	0,0133
C <sub>12</sub>	0,0332	0,0319	0,0303	0,0104	0,0051	0,0134
C <sub>13</sub>	0,0334	0,0316	0,0309	0,0103	0,0051	0,0132
C <sub>14</sub>	0,0367	0,0329	0,0313	0,0123	0,0078	0,0148
C <sub>15</sub>	0,0384	0,0339	0,0333	0,0137	0,0092	0,0161
C <sub>16</sub>	0,0423	0,0357	0,0355	0,0159	0,0113	0,0181
C <sub>17</sub>	0,0442	0,0363	0,0353	0,0163	0,0118	0,0185
C <sub>18</sub>	0,0415	0,0348	0,0326	0,0142	0,0097	0,0163
C <sub>19</sub>	0,0379	0,0331	0,0309	0,0124	0,0079	0,0146
C <sub>20</sub>	0,0429	0,0354	0,0321	0,0140	0,0098	0,0162
C <sub>21</sub>	0,0496	0,0391	0,0383	0,0193	0,0146	0,0214

On note que le terme d'agitation thermique déterminé représente l'action de l'ensemble des modes de vibrations dans le cristal qui était le nuage de densité électronique lié à chaque atome.

#### II. 4. 3. Déplacements quadratiques moyens (MSDA) :

D'une manière générale, ADPS anisotrope individuel donne le déplacement quadratique moyen d'un atome (*MSDA : Mean Square Displacement of Atoms*). Le dernier est défini par les fonctions de densité probablement des déplacements atomiques. Selon le modèle de liaison de bloc rigide, les amplitudes de déplacement moyen sont représentées par une paire d'atomes non H qui a caractérisé le paramètre de déplacement de différence,  $\Delta_{AB}$  évalué le long du vecteur, entre deux atomes. Par exemple, la molécule (A—B) est considérée rigide si les deux atomes A et B ont des amplitudes moyennes de vibration égales le long de la liaison, c'est-à-dire que  $\Delta_{AB}$  est nulles.



#### II. 4.4. Modèle de blocs rigides :

Dans le cas de molécules rigides ou de fragments rigides, le tenseur U peut être décomposé en T pour la translation, L pour la libration et S pour tenir compte de la corrélation entre la translation et la libration. On définit les tenseurs T, L et S par :

$$T_{ij} = \langle t_i \cdot t_j \rangle \quad (\text{II .12})$$

$$L_{ij} = \langle \lambda_i \cdot \lambda_j \rangle \quad (\text{II .13})$$

$$S_{ij} = \langle \lambda_i \cdot t_j \rangle \quad (\text{II .14})$$

Les tenseurs T et L sont symétriques et ils ont 6 composantes indépendantes et décrivent respectivement les mouvements de translation et libration de la molécule. Aussi, 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 S, qui lui, traduit le couplage libration- translation.

Si l'amplitude de libration est faible, le mouvement se fera le long du vecteur  $\vec{U} = \frac{A\vec{B} \wedge A\vec{C}}{|A\vec{B} \wedge A\vec{C}|}$  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.

$$\vec{D} = \frac{A\vec{B} \wedge A\vec{C}}{|A\vec{B}|} \quad (\text{II .15})$$

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

$$U_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl}L_{kl} + H_{ijkl}S_{kl} + D^2\Omega^2n_in_j \quad (\text{II .16})$$

$$\text{Où } DL_{ij}D^T = G_{ijkl}L_{kl} \text{ et } D^T S_{ij} + DS^{*T} = H_{ijkl}S_{kl} \quad (\text{II .17})$$

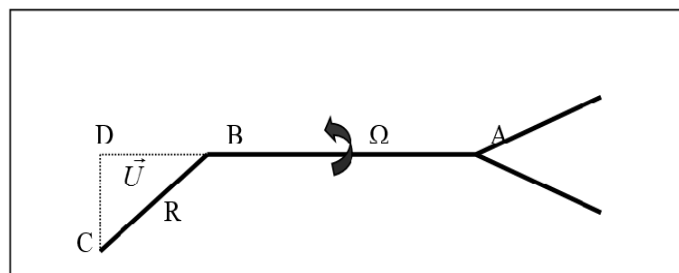
En plus, au déplacement moléculaire T, L et S, d'autres termes  $D^2\Omega^2n_in_j$  correspondant au mouvement de libration sont rajoutés. Plusieurs axes de libration intramoléculaires peuvent être choisis et chacun d'eux agit sur un ou plusieurs atomes constituant la molécule.

L'analyse thermique du composé  $C_{21}H_{13}N_3O_2$  a été réalisée en utilisant le programme THMA14[23]. Nous avons introduit dans les calculs, les librations entre les groupes rigides

désignés par N<sub>1</sub>\_C<sub>1</sub> et O<sub>2</sub>\_C<sub>14</sub>. Les composantes des tenseurs T, L et S exprimées dans le système cristallin, sont reportées dans le tableau II.8.

**Tableau II.8.** Les paramètres des tenseurs T, L et S.

<b>T(A°²)</b>		
(	0,00011	0,00021
		-0,00006
	0,00015	0,00000
)		0,00012
<b>L(Rad²)</b>		
(	0,03196	0,00274
		-0,00006
	0,03084	0,00197
)		0,03118
<b>S (Rad.A°)</b>		
(	-0,00027	-0,00036
		-0,00017
	0,00011	0,00010
	-0,00006	-0,00019
)		0,00017



**Figure II.11.** Libration entre les groupes rigides

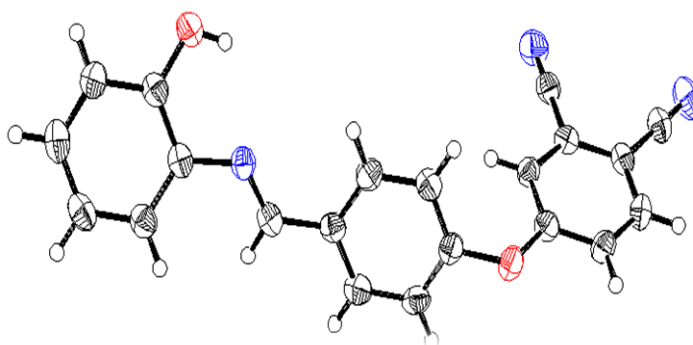
**II.4. 5. Détermination des paramètres d'agitation thermique des atomes hydrogènes :**

D'une façon générale, les atomes d'hydrogènes présentés dans le composé ont été localisés après une série d'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés. Les résultats des paramètres de mouvement thermique des atomes H sont établis dans le tableau II.9 de telle sorte que le mouvement thermique des atomes H tient compte de deux contributions. La première est due au mouvement moléculaire rigide et la seconde provient des vibrations de type C-H.

**Tableau II.9 :** Paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène obtenus après analyse thermique.

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
H <sub>1</sub>	0,0340	0,0338	0,0289	0,0113	0,0048	0,0095
H <sub>2</sub>	0,0381	0,0386	0,0355	0,0161	0,0064	0,0121
H <sub>3</sub>	0,0436	0,0402	0,0438	0,0199	0,0102	0,0175
H <sub>4</sub>	0,0441	0,0377	0,0450	0,0184	0,0114	0,0192
H <sub>5</sub>	0,0388	0,0346	0,0384	0,0144	0,0083	0,0163
H <sub>7</sub>	0,0350	0,0320	0,0336	0,0112	0,0060	0,0134
H <sub>9</sub>	0,0333	0,0322	0,0283	0,0104	0,0055	0,0113
H <sub>10</sub>	0,0339	0,0316	0,0286	0,0101	0,0068	0,0119
H <sub>12</sub>	0,0332	0,0324	0,0306	0,0105	0,0050	0,0136
H <sub>13</sub>	0,0337	0,0317	0,0320	0,0102	0,0053	0,0133
H <sub>15</sub>	0,0372	0,0337	0,0334	0,0133	0,0089	0,0159
H <sub>16</sub>	0,0441	0,0367	0,0376	0,0173	0,0127	0,0194
H <sub>19</sub>	0,0368	0,0325	0,0299	0,0115	0,0070	0,0136

Puisque l'atome d'hydrogène est l'atome le plus léger avec un électron de valence et aucun électron de cœur et grâce à la position des atomes H dans les différentes extrémités de la molécule, nous pouvons remarquer que l'agitation thermique des atomes hydrogènes est très intéressante par rapport aux atomes non hydrogène. La figure II.12 représente les ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes sauf les atomes d'hydrogène en utilisant le programme ORTEP III [24].



**Figure II.12.** Ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule obtenus avec le programme ORTEP-II

## II. 5. Conclusion

Généralement les accords entre les valeurs obtenues expérimentalement (angles et longueurs de liaisons) et celles calculées par la méthode HF mais il existe des légers écarts

entre les valeurs obtenus par des méthodes théoriques et celles expérimentales qui attribués aux interactions intermoléculaires.


Les résultats de calcul par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G(d,p) ont conduit à des résultats similaires dans les angles de liaison par rapport à l'expérience mais avec de légers écarts pour les longueurs de liaison. C'est ainsi, les interactions intermoléculaires C – H...O et O – H...N ont été mises en évidence à l'aide de l'analyse de surface d'Hirshfeld.

A partir des résultats obtenus nous indiquent qu'une bonne analyse thermique qui nécessite un enregistrement d'un spectre à basse température et les paramètres (T, L, S) obtenus reproduisent parfaitement les tenseurs d'agitations thermiques des différents atomes. Ce qui témoigne de la stabilité de la structure retenue et la qualité des données enregistrées ainsi que la validité du modèle de bloc rigide choisi.

## Références bibliographiques

- [1] H. Tuncer, A.O. Görgülü, T. Hökelek, *Acta Cryst. E* **68**, o565, (2012).
- [2] C. Pinnow, Johannes;Sämman, "Ueber Derivate des o-Amidobenzonitrils (Derivatives of Orthamid obenzonitrile)" *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, volume 29 623-32, (1896 )
- [3] A. Braun, J.Tscherniac, „Products of the Action of Acetic Anhydride on Phthalamide, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, volume 40, pp. 2709-14, (1907).
- [4] M. Karl Kadish, M.Kevin Smith, Roger Guilard. *The Porphyrin Handbook*, (2003).
- [5]Löbber, Gerd. "Phthalocyanines". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, (2000)
- [6] M. Tüfekçi , G. Alpaslan, , F. Ersahin, , E. Agar, A. Erdonmez. *Acta Cryst.E65*, o1032, (2009).
- [7] S.Yazıcı, A. Akkaya, E. Agar, I. Senel, O. BüyükgüngÖr. *Acta Cryst.E65*, o1172, (2009).
- [8] P. M. Lorz, " Phthalic Acid and Derivatives" in *Ulmans Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH: Weinheim, (2002).
- [9] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vols. 1–4, VCH, New York. (1996).
- [10] A. Kartal, N.Ocak Iskeleli,C.Albayrak, , E.Agar, A. Erdonmez. *Acta Cryst.E62*, o548–o549, (2006).
- [11] M. Okutan, F. Yakuphanoglu, O. Köysal, M. Durmuş, V. Ahsen, *Spectrochim. Acta Part. A* **67**, 531 (2007).
- [12] C.M. Allen, W.M. Sharman, J.E. Van Lier, J. Porphyr. *Phthalocyanines* **5**, 161 (2001).
- [13] A. Wang, L. Long, C. Zhang, J. *Incl Phenom Macrocycl Chem.* **71**, 1 (2011).
- [14] N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*. Cambridge University Press, (1998)
- [15]Manuel d'utilisation du diffractomètre CAD4, Enraf Nonius Delft, The Netherlands, (1984).
- [16]M.J. Frisch, et al, *Gaussian 09*, revision B01, Gaussian, walling fold CT, (2010).
- [17]M. Drissi, N. Benhalima, Y. Megrouss, R.Rahmani, A.Chouaih, F. Hamzaoui, *Molecules*, **20**, 4042-4054, (2015).

- [18] N. Boubegra, A. Chouaih, M. Drissi, F. Hamzaoui, *Chin. Phys. B* 23(1), 016103, (2014).
- [19] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. Mckinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackmann, "Crystal Explorer 3.0", University of Western Australia, Perth, (2007).
- [20] J.J. McKinnon, D Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* 3814–3816, (2007).
- [21] R. X. Fischer, E. Tillmanns , *Acta Cryst.C44*, 775-776, (1988).
- [22] Hirshfeld, F.L. *Acta Cryst. A32*, 239-244, (1976).
- [23] K. N. Trueblood "Programm THMA14", Departement of chemistry and biochemistry, University of Californie, Los Angeles, (1990).
- [24] L. J. J. Farrugia, *Appl. Cryst.* 45, 849–854, (2012).

The background features a decorative graphic consisting of three overlapping circles in shades of pink and magenta, arranged in a triangular pattern. Thin pink lines extend from the top corners towards the center, framing the text area.

**Chapitre III :**  
**Analyse de la densité électronique**  
**du composé 4-{4 [(E)-(2-Hydroxy**  
**phenyl) iminomethyl] phenoxy}**  
**benzene-1,2-dicarbonitrile**

### III. 1. Introduction :

Au cours de ces dernières années l'étude de la densité électronique précise dans les composés organiques a été l'objet d'une attention particulière de la plupart des physiciens et des chimistes. Il est à noter que, la connaissance de la distribution électronique est essentielle pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules qui les constituent. Ainsi, la détermination de cette dernière apparaît par conséquent potentiellement plus utile pour la compréhension des structures électroniques des matériaux.

Par ailleurs, la détermination de la densité électronique se fait à partir du spectre de diffraction de rayons X enregistré aux grands angles en utilisant le modèle multipolaire de Hansen –Coppens mis en œuvre dans le programme Mopro[1]. La distribution de la densité de charge de l'électron moléculaire a été déterminée pour mettre en évidence le transfert de charge au sein de la molécule.

L'analyse de la densité électronique se fait dans un premier temps en considérant le modèle des atomes isolés sphériques. Dans une seconde étape, il faut tenir compte des interactions entre les atomes engagés dans une molécule ; plusieurs formalismes ont été conçus à cet effet :

\*Modèle multipolaire de Stewart [2] ;

\*Modèle d'Hirshfeld [3] ;

\*Formalisme Kappa [4] ;

\*Modèle multipolaire de Hansen – Coppens [5] ;

Notre étude s'effectuera en deux étapes :

- Primo, les différents atomes seront positionnés en utilisant le spectre de diffraction enregistré aux grands angles pour en déduire la densité de déformation expérimentale.
- Secundo, nous utiliserons le modèle multipolaire de Hansen – Coppens pour décrire la densité de déformation dynamique.

### III.2. Modèles d'étude de la densité électronique :

#### III.2.1. Modèle de Stewart (1976) :

Dans le formalisme de la liaison chimique, la densité électronique des couches profondes (cœur) n'est pas affectée par l'environnement atomique. Pour chaque atome, on

suppose donc que le cœur est invariant et que la déformation n'affecte que les électrons de valence. A cet effet le facteur de diffusion pour un atome  $j$  peut se mettre sous la forme :

$$f_j(\vec{s}) = f_j^c(\vec{s}) + f_j^v(\vec{s}) \quad (\text{III.1})$$

Le modèle de Stewart consiste à mettre la densité électronique sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{l=0}^L \left[ \sum_{m=0}^l C_{jlm}^e B_{jlm}^e(\vec{r} - \vec{r}_j) + \sum_{m=0}^l C_{jlm}^0 B_{jlm}^0(\vec{r} - \vec{r}_j) \right] \quad (\text{III.2})$$

Où  $\vec{r}_j$  décrit la position du noyau  $j$ ,  $C_{jlm}^e$ ,  $C_{jlm}^0$  sont les coefficients de population électronique des fonctions de bases  $B_{jlm}^e$  et  $B_{jlm}^0$  respectivement définis par :

$$B_{jlm}^e = \frac{1}{4\pi} R_{jl}(\vec{r}_j) P_{lm}(\cos\theta_j) \sin(m\varphi_j) \quad (\text{III.3})$$

$$B_{jlm}^0 = \frac{1}{4\pi} R_{jl}(\vec{r}_j) P_{lm}(\cos\theta_j) \cos(m\varphi_j) \quad (\text{III.4})$$

$R_{jl}$  est la fonction radiale d'ordre  $l$  définie par Slater et  $P_{lm}$  est la fonction de Legendre associée.

De ce qui précède, le facteur de diffusion d'un atome  $j$  est donné par l'expression suivante :

$$f_j(\vec{s}) = f_j^c(\vec{s}) + f_j^v(\vec{s}) \quad (\text{III.5})$$

$$f_j^v(\vec{s}) = \sum_{l=0}^L \left[ \sum_{m=0}^l C_{jlm}^e f_{jlm}^e(\vec{s}) + \sum_{m=0}^l C_{jlm}^0 f_{jlm}^0(\vec{s}) \right] \quad (\text{III.6})$$

$$f_j^c(\vec{s}) = 2 \int_0^{\infty} R_j^c(\vec{r}) J_0(s.r) r^2 dr \quad (\text{III.7})$$

Les repères des fonctions de base sont les mêmes pour tous les atomes, ceux-ci étant définis par rapport aux axes cristallographiques.

### III.2. 2. Modèle d'Hirshfeld (1977) :

Le modèle d'Hirshfeld consiste à développer la densité électronique de l'atome  $j$  sous forme d'un développement en  $\cos^n\theta$  équivalent à un développement en harmoniques sphériques. La densité électronique de l'atome  $j$  est donnée par l'expression :

$$\rho_j(\vec{r}) = \rho_{j0}(\vec{r}) + \sum_{n,k} C_{jnk} \rho_{jnk}(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (\text{III.8})$$

où  $\rho_{j0}(\vec{r})$  est la densité électronique de l'atome isolé  $j$ ,  $\rho_{jnk}(\vec{r}_j)$  est la fonction de base définie par :

$$\rho_{jnk}(\vec{r}_j) = N_n r_j^n e^{-\alpha r_j} \cos^n \theta \quad (\text{III.9})$$

Où :

$$N_n = \frac{(n+1)\alpha^{n+3}}{4\pi(n+2)!} \text{ représente le facteur de normalisation.}$$

Le facteur de diffusion atomique, la transformée de Fourier de la densité électronique, s'écrit donc :

$$f_j(\vec{s}) \int \rho_j(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = f_{j0}(\vec{s}) + \sum_{n,k} C_{jnk} f_{jnk}(\vec{s}) \quad (\text{III.10})$$

Où  $f_{jnk}(\vec{s}) = \int \rho_{jnk}(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$  et  $f_{j0}$  est le facteur de diffusion de l'atome isolé.

### III.2. 3. Formalisme Kappa :

Le formalisme Kappa apporte une première amélioration au modèle des atomes isolés puisqu'il tient compte de changement des charges nettes des atomes et de l'extension ou de la contraction radiale de la distribution électronique de valence. La variation des charges nettes atomiques est due au transfert d'électrons entre couches de valence des atomes liés, affectant en même temps la dépendance radiale de la distribution électronique qui s'exprime par :

$$\rho_{\text{atome}}(\vec{r}) = \rho_{\text{coeur}}(\vec{r}) + P_v \kappa^3 \rho_{\text{valence}}(\kappa \vec{r}) \quad (\text{III.11})$$

où  $\rho_{\text{coeur}}(\vec{r})$  est la densité des électrons du cœur qui n'est pas très affectée par l'interaction entre atomes et  $\rho_{\text{valence}}(\kappa \vec{r})$  est la densité des électrons de la couche de valence, laquelle est modifiée par le paramètre de contraction – dilatation  $\kappa$ . De telle façon que, si le coefficient  $\kappa$  est supérieur à 1, la couche de valence dite contractée et d'une autre, elle est dite dilatée si ce coefficient est inférieur à 1. Le facteur  $\kappa^3$  est une conséquence de la normalisation de  $\rho_{\text{valence}}(\kappa \vec{r})$ ,  $P_v$  représente la population de la couche de valence qui permet de déduire la valeur de la charge nette atomique :

$$q = n - P_v \quad \text{(III.12)}$$

$n$  étant le nombre d'électrons de valence de l'atome isolé.

Le facteur de structure dans ce cas est donné par :

$$F(\vec{H}) = \sum_j \left\{ f_{j,coeur}(\vec{H}) + P_{j,valence} f_{j,valence} \left( \frac{\vec{H}}{\kappa} \right) \right\} T_j(\vec{H}) \exp[2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j] \quad \text{(III.13)}$$

Les facteurs de diffusion des électrons du cœur  $f_{j,coeur}$  et des électrons de la couche de valence  $f_{j,valence}$  sont pris dans les Tables Internationales de Cristallographie [6] ou calculés à partir des coefficients données par les tables de fonctions de Clementi [7].

### III.2.4. Modèle de l'atome indépendant IAM (Independent Atom Model) :

En générale, la détermination des structures cristallines est basée sur la mesure des intensités diffractées. En partant des modules observés du facteur de structure, on peut remonter à l'arrangement des atomes dans le motif ou dans l'unité asymétrique. L'affinement de la structure par moindres carrés consiste à minimiser par itérations successives, la quantité :

$$\sum_{\vec{H}} w \left[ \frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H})| \right]^2 \quad \text{(III.14)}$$

où le coefficient  $w$  représente un facteur de pondération qui vaut en général  $\frac{1}{\sigma^2(F_{obs})}$ ; il a pour but de donner le même poids dans la procédure d'affinement aux réflexions faibles qu'aux réflexions fortes.

Par ailleurs, ce modèle suppose que l'environnement chimique n'a aucun effet sur la distribution électronique d'un atome et les atomes se comportent comme s'ils étaient indépendants ou isolés. Aussi, ce modèle considère la densité électronique comme superposition de densités sphériques d'atomes neutres et indépendants.

### III.2.5. Modèle multipolaire de Hansen – Coppens (1978) :

En générale, ce modèle encore plus performant, tient compte de l'asphéricité des électrons de valence s'approchant ainsi de la réalité, puisque l'environnement des atomes engagés dans un cristal n'est pas sphérique. Il a été largement utilisé pour décrire la distribution de la densité électronique expérimentale.

De la même façon que dans le modèle multipolaire de Stewart, la densité électronique est décrite comme étant la contribution des électrons de cœur d'une part et celle des électrons de valence d'autre part. Ces derniers est associé un développement en harmoniques sphériques compatible avec la symétrie du site occupé par chacun des atomes.

La densité électronique du pseudo-atome  $k$  est donnée par le développement suivant :

$$\rho_k(\vec{r}) = P_k^c \rho_k^c(\vec{r}) + P_k^v \rho_k^v(\kappa' \vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^{+l} \kappa'' R_{kl}(\kappa'' \vec{r}) P_{klm} Y_{klm} \left( \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} \right) \quad (\text{III.15})$$

Dans cette expression  $R_{kl}(\vec{r})$  est la fonction radiale définie par  $R_{kl}(\vec{r}) = N_l r^{n_l} e^{-\xi r}$  où  $N_l = \frac{\xi^{n_l+3}}{(n_l+2)!}$  est le facteur de normalisation.

Les paramètres  $\kappa'$  et  $\kappa''$  traduisent la contraction ou l'extension du nuage électronique de valence de l'atome  $k$ . Le facteur de diffusion de l'atome  $j$  prend alors la forme suivante :

$$f_j(\vec{s}) = f_j^c(\vec{s}) + f_j^v \left( \frac{\vec{s}}{\kappa'_j} \right) + \sum_{l,m} \Phi_{jl} \left( \frac{\vec{s}}{\kappa''_j} \right) P_{jlm} Y_{jlm} \left( \frac{\vec{s}}{|\vec{s}|} \right) \quad (\text{III.16})$$

avec 
$$\Phi_{jl}(\vec{s}) = 2\pi^{l/2} \int_0^{\infty} R_{jl}(\vec{r}) J_l(2\pi \vec{s} \vec{r}) r^2 dr \quad (\text{III.17})$$

Où  $J_l$  désigne la fonction de Bessel sphérique d'ordre  $l$ .

### III.3. Cartes de densité électronique :

#### III.3.1. Modélisation de la densité électronique (modèle multipolaire) :

Le modèle de Hansen & Coppens [8] est défini en partant du modèle I.A.M et peut donc être perçu comme une extension de ce dernier de telle sorte que ce modèle ne rend pas compte la déformation de la densité électronique. Une modélisation détaillée de la densité électronique doit aller au-delà en tenant compte de la formation des liaisons chimiques interatomiques.

Dans le cadre de nos études, nous avons utilisé le modèle de Hansen-Coppens où la densité électronique d'un atome  $\rho(\vec{r})$  centrée sur son noyau peut être définie comme la somme de la densité à symétrie sphérique des électrons de cœur  $\rho_{\text{cœur}}(\vec{r})$  et la densité des électrons de valence  $\rho_{\text{val}}(\vec{r})$  :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{cœur}}(\vec{r}) + \rho_{\text{val}}(\vec{r}) \quad (\text{III.18})$$

La densité électronique de valence  $\rho_{val}(\vec{r})$  est décomposée en deux termes ; le premier terme à symétrie sphérique  $\rho_{val}^{sph}(\vec{r})$  et le deuxième terme à symétrie non sphérique  $\rho_{val}^{def}(\vec{r})$  tenant compte de la déformation anisotrope de la densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + \rho_{val}^{sph}(\vec{r}) + \rho_{val}^{def}(\vec{r}) \quad (\text{III.19})$$

On note que ce modèle utilise le formalisme Kappa (K) introduit par Coppens et al. qui permet une estimation des charges nettes atomiques et prend en compte l'extension ( $K < 1$ ) et la contraction ( $K > 1$ ) radial de la partie sphérique de la densité électronique de valence  $\rho_{val}^{sph}(\vec{r})$ . Pour tenir compte de la distribution non sphérique de la densité électronique de valence  $\rho_{val}^{def}(\vec{r})$ , le modèle utilise des fonctions angulaires harmoniques sphériques réelles et normalisées  $Y_{lm}$ . La densité électronique pseudo atomique s'écrit alors :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + k^3 P_{val} \rho_{val}^{sph}(kr) + \sum_{l=0}^{max} k' R_l(k'\vec{r}) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi) \quad (\text{III.20})$$

où les termes  $k$  et  $k'$  sont les coefficients de contraction et d'expansion de la densité de valence sphérique et de la densité de déformation non sphérique.  $P_{val}$  est le coefficient de population de valence qui autorise un écart à la neutralité pour chaque atome (transfert de charges) et  $P_{lm\pm}$  représente le coefficient de population multipolaire. Les densités de cœur  $\rho_{coeur}(\vec{r})$  et de valence  $\rho_{val}^{sph}$  sont calculées dans la pratique à l'aide des fonctions d'onde de Clementi [7] ;  $R_l(k'\vec{r})$  est une fonction radiale de type Slater à laquelle est associé le coefficient  $k'$  :

$$R_l(k'\vec{r}) = \frac{\xi_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!} k'^{n_l} r^{n_l} \exp(-\xi_l k' r) \quad (\text{III.21})$$

où  $n_l$  et  $\xi_l$  sont des termes orbitales qui permettent le contrôle de la forme de la fonction  $R_l(k'\vec{r})$ .

### III.3.2. Stratégie de l'affinement :

Dans cette partie, nous avons utilisé le logiciel de cristallographie MoPro [9,10] qui utilise un modèle basé sur la transférabilité des paramètres de la banque multipolaire ELMAM2 [11]. Dans ce modèle, les paramètres de facteur d'échelle, de déplacement thermique et les positions atomiques de tous les atomes, ont été affinés jusqu'à la convergence.

En outre, la stratégie d'affinement du modèle est présentée comme suit : les facteurs d'échelle (SCA), les positions atomiques ( $xyz$ ) et le facteur de déplacement thermique ( $U_{ij}$ ) ont fait l'objet d'un affinement qui est appliqué pour tous les atomes sauf pour les atomes d'hydrogène.

On applique aussi des contraintes stéréochimiques sur les angles pour une génération des géométries idéales pour les groupes chimiques contenant des atomes d'hydrogène et sur les distances H-X.

Ainsi, il y a des contraintes du mouvement thermique sur les atomes d'hydrogènes ont été appliquées. En plus, on applique des restrictions qui assurent la similarité d'angles, la similarité des distances de liaisons X-H, la similarité de la distance entre deux atomes voisins et la proportionnalité entre les facteurs  $U_{ij}$  des deux atomes.

### III.3.3. Estimation de la qualité des affinements :

D'une manière générale, l'affinement multipolaire qui tient compte de la forme de la densité électronique (sphérique et asphérique) vise à réduire l'écart entre les facteurs de structure observés et calculés en affinant les différents paramètres du modèle. On note, que les facteurs d'accord sont l'un des grandeurs indicatrices de l'état de l'affinement les plus fréquemment utilisées de tel sorte que ces facteurs doivent être les plus faibles possibles, ceci signifiant un bon accord entre l'observation et la modélisation.

Les facteurs d'accord calculés par le programme MoPro[9] ont pour expression:

$$R_I = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| \frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right|}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})|} \quad \text{(III.22)}$$

Le facteur  $R_w$  indicateur pondéré est donné par :

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs}) \left[ \left| \frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right| \right]^2}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{k^2} w(F_{obs}) |F_{obs}(\vec{H})|^2}} \quad \text{(III.23)}$$

Le facteur statistique goof (goodness of fit ou test de validité de l'ajustement) est donné par :

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs}) \left[ \left| \frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right| \right]^2}{N_{obs} - N_{var}}} \quad \text{(III.24)}$$

où  $N_{obs}$  et  $N_{var}$  représentent le nombre de données et de variables respectivement.

Il est à mentionner, une valeur de goof égale à 1 signifie que les écarts entre les observations et les estimations du modèle sont en accord avec les incertitudes expérimentales sur les observations, une valeur élevée signifie que le modèle reproduit mal les observations expérimentales. Une valeur de goof inférieure à 1 signifie que le modèle est sur-affiné ou encore les incertitudes expérimentales sur les observations sont surestimées

### III.3.4. Densité de déformation expérimentale :

La densité électronique de déformation expérimentale est calculée à partir des paramètres structuraux obtenus par l'affinement sphérique de telle sorte que ces paramètres permettent également de calculer les facteurs de structure des atomes selon le modèle sphérique.

La densité électronique de déformation s'exprime par :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{sph}(\vec{r}) \quad \text{(III.25)}$$

où  $\rho_{obs}$  correspond à la densité électronique observée,  $\rho_{sph}$  c'est la densité du procrystal qui est défini comme une superposition de la densité électronique des atomes supposés sphériques et neutres.  $\Delta\rho(\vec{r})$  représente l'interaction entre les électrons de valence des atomes engagés dans les différentes liaisons chimiques.

On trouve aussi en fonction des facteurs de structure :

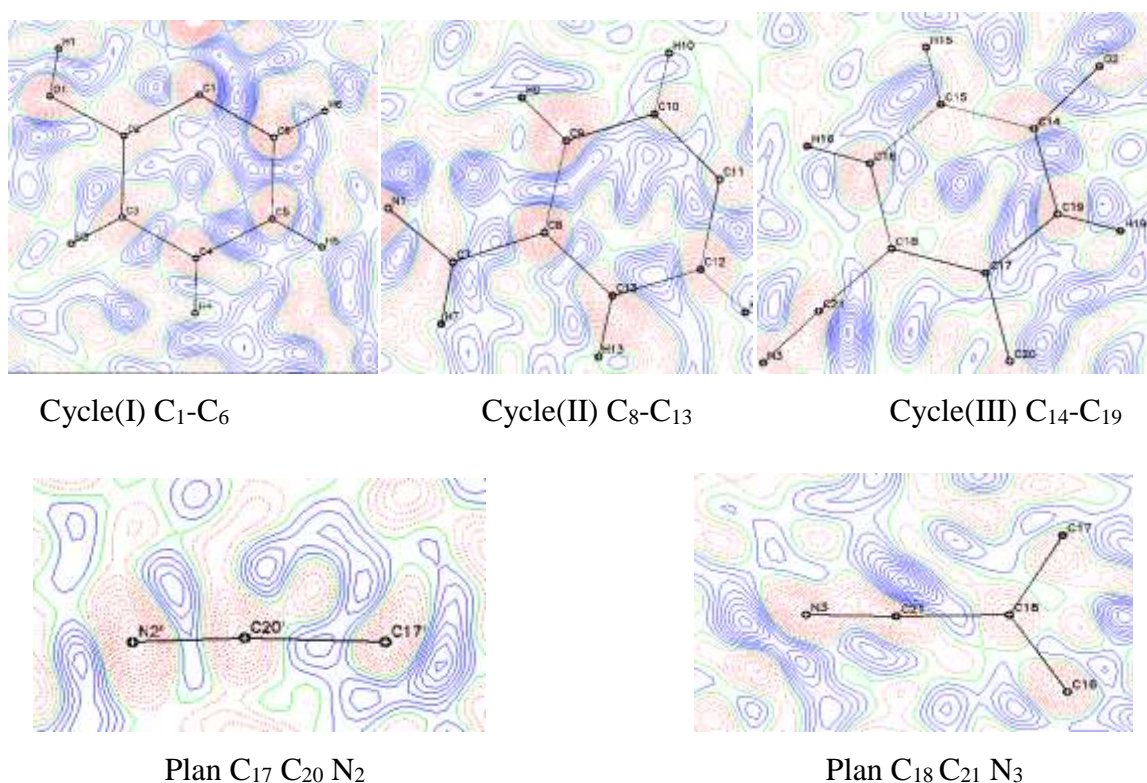
$$\Delta\rho_{exp}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} (|F_{obs}(\vec{H})| e^{i\varphi_{obs}} - |F_{sph}(\vec{H})| e^{i\varphi_{sph}}) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}} \quad \text{(III.26)}$$

On fait l'hypothèse que  $\varphi_{obs} = \varphi_{sph}$  (puisque  $\varphi_{obs}$  est indéterminé), on obtient :

$$\Delta\rho_{exp}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} (|F_{obs}(\vec{H})| - |F_{sph}(\vec{H})|) e^{i\varphi_{sph}} e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}} \quad \text{(III.27)}$$

On note que l'exactitude sur  $\Delta\rho_{exp}(\vec{r})$  dépend de l'hypothèse de l'égalité  $\varphi_{obs} = \varphi_{sph}$ . Aussi, le problème précédent connu sous le nom le problème de phase [8].

Il est à signaler pour les structures centrosymétriques, la situation est plus favorable où les phases  $\varphi_{obs}$  et  $\varphi_{sph}$  ont nécessairement les valeurs 0 ou  $\pi$ . Par contre, dans le cas des structures non centrosymétriques, la phase peut prendre toute valeurs comprise entre 0 et  $2\pi$  où son estimation est très délicate, nous avons exploré différents plans pour visualiser la répartition de la densité de charge électronique.



**Figure III.1.** Cartes de déformation expérimentale dans les différents plans de la molécule.

### III.3.5. Densité de déformation dynamique :

Une description plus précise de la densité électronique de l'atome exige un modèle tenant compte de l'asphéricité des électrons de valence puisque l'environnement des atomes dans le cristal est non sphérique. Le modèle le plus utilisé est celui proposé par Hansen-Coppens [8]. Cette densité est 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 :

$$\Delta\rho_{dyn}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} (|F_{mul}(\vec{H})|e^{i\varphi_{mul}} - |F_{sph}(\vec{H})|e^{i\varphi_{sph}}) \cdot e^{-2\pi\vec{H}\vec{r}} \quad \text{(III.28)}$$

où  $|F_{mul}(\vec{H})|$  et  $\varphi_{mul}$  sont le module et la phase du facteur de structure, calculé par le modèle multipolaire.

Cette densité est calculée à partir des paramètres structuraux obtenus par l'affinement multipolaire de telle sorte que ce modèle introduit la convolution de la densité électronique avec l'agitation thermique. Aussi, l'expression (III.28) permet de filtrer le bruit de fond 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.

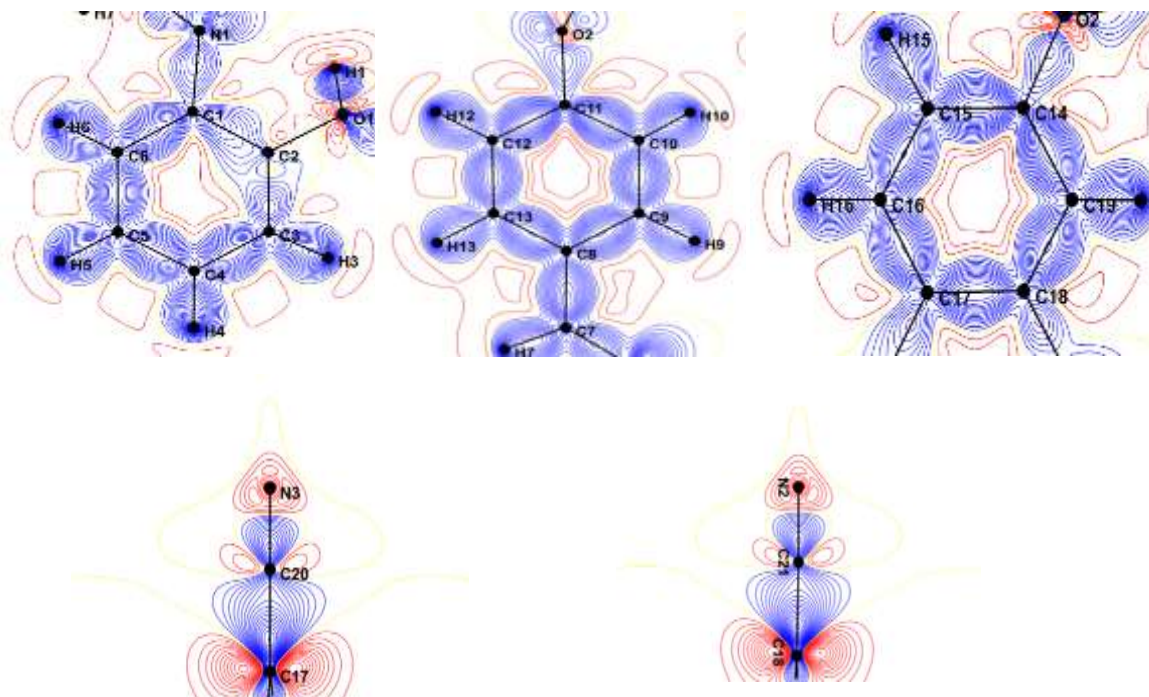
Les figures suivantes représentent les cartes de densité électronique obtenues en utilisant le programme MOPRO [9,10]. Nous avons utilisé plusieurs plans pour visualiser la répartition de densité pour toutes les cartes, le pas de contour est de 0,05 e/Å<sup>3</sup>. Les densités électroniques positive et négative sont représentées par des traits pleins bleu et rouge respectivement.

Nous avons exploré quatre plans pour visualiser la distribution de la densité électronique: Le plan du cycle aromatique contenant les atomes de carbone; C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub>, le plan du deuxième cycle aromatique contenant les atomes de carbone; C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> et C<sub>13</sub>; le troisième plan formé par les atomes de carbone; C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub>, et C<sub>19</sub> et le dernier plan contenant le groupe électro-accepteur (cyano ou nitro).

Les figures ci-après donnent les différentes cartes citées précédemment avec un pas de contour 0,05 e/Å<sup>3</sup>. À partir de ces cartes, on peut observer :

- ✚ L'absence de la densité sur les sites atomiques et l'apparition de tous les pics de densité sur la liaison comme prévu dans les littératures.
- ✚ Les pics des doublets libres des atomes d'oxygène et d'azote sont bien résolus.
- ✚ La distribution de la densité est presque centrée au milieu des liaisons chimiques (bien localisée).
- ✚ La liaison N1=C7 est plus riche en électrons et plus courte par rapport à la liaison simple N1-C1, donc ils sont en accord avec les résultats obtenus par l'analyse structurale.

- ✚ D'un autre côté, la distribution des électrons autour de la liaison O---H est centrée vers l'oxygène ce qui confirme le caractère ionique de la liaison (groupe d'hydroxyle) où il y a une petite déplétion électronique sur les liaisons polaires C—O et C—N près des atomes électro-négatifs.
- ✚ La répartition symétrique d'électrons le long de la liaison C<sub>7</sub>=N<sub>1</sub> montre clairement l'aspect multi de liaison double et la liaison triple C≡N qui sont riches en électrons grâce à l'atome d'azote qui possède cinq électrons de valence et une paire non liée.



**Figure III.2.** Les cartes de la densité électronique dynamique dans les différents plans de la molécule C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, le pas de contour 0.05 e/Å<sup>3</sup>.

### III.3.6. Densité de déformation statique :

Densité de déformation statique représente la différence entre la densité électronique calculée à partir des fonctions de déformation du modèle mathématique et des paramètres de population obtenus précédemment et la densité électronique calculée par le modèle des atomes sphériques isolés.

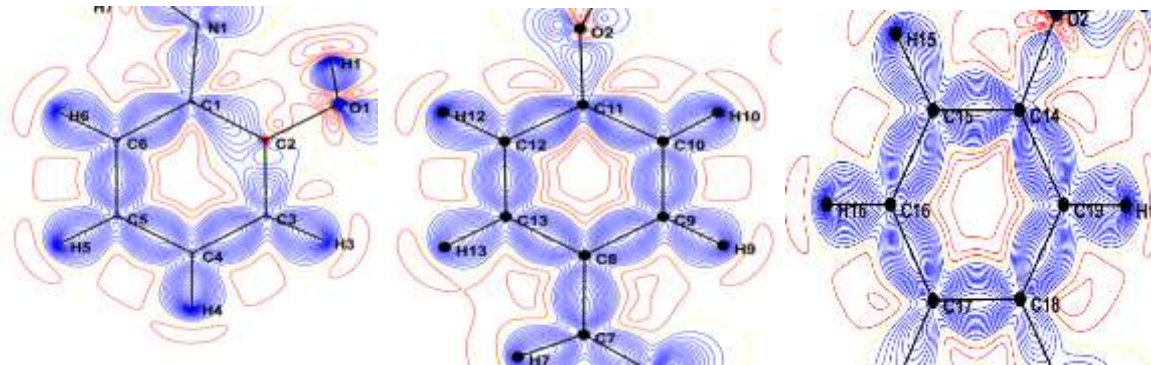
Puisque les calculs théoriques (Ab-initio ou semi-empirique) de la densité électronique de déformation s'effectuent sans tenir compte de l'agitation thermique des atomes, il est donc nécessaire pour pouvoir comparer les cartes de densité déduites de l'expérience des rayons X à

celles des calculs théoriques, de déconvoluer la densité électronique de l'agitation thermique et donc cette déconvolution donne la densité électronique statique :

$$\Delta\rho_{sta}(\vec{r}) = \Delta\rho_{mul}^{valence}(\vec{r}) - \Delta\rho_{sph}^{valence}(\vec{r}) \quad \text{(III.29)}$$

Cette représentation pour effet d'augmenter davantage la hauteur des pics de densité. Cependant, les cartes obtenues et leurs homologues déterminés par les calculs théoriques du type Ab-initio[12], bien que comparable, ne sont pas rigoureusement identiques. Cette différence est principalement due à une déconvolution imparfaite car les paramètres multipolaires sont corrélés aux coefficients d'agitation thermique.

Par ailleurs, un autre critère est utilisé pour vérifier la bonne déconvolution entre la densité électronique et les effets d'agitation thermique : c'est le test de la liaison rigide [11]. Ce test est une analyse de la rigidité de la liaison, il permet de s'assurer de la réalité physique des paramètres d'agitations thermiques affinés et de montrer la validité du modèle multipolaire.



**Figure III.3.** Les cartes de déformation statique dans les différents plans de la molécule.

**III.3.7. Densité électronique résiduelle :**

Les cartes de densité résiduelle représentent la densité électronique obtenue à partir d'une série différence entre les facteurs de structure observés et ceux calculés par le modèle multipolaire. Ces dernières sont des critères de validité du choix de notre modèle.

$$\Delta\rho_{rés}(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{mul}(\vec{r}) \quad \text{(III.30)}$$

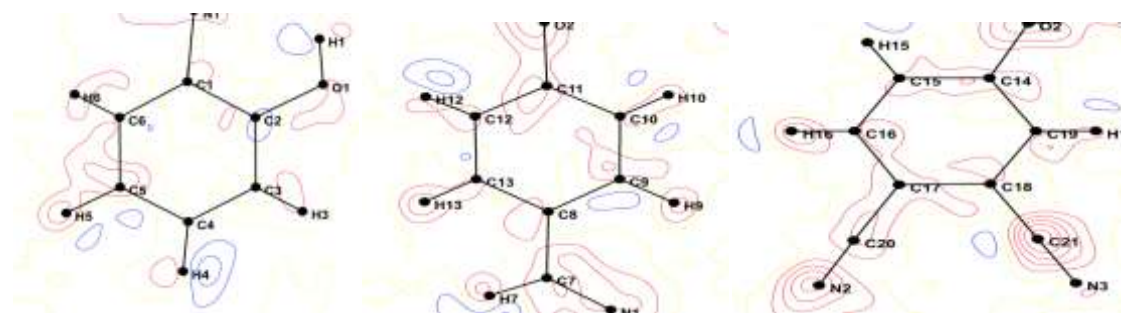
La densité résiduelle en fonction du facteur de structure s'exprime par :

$$\Delta\rho_{rés}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} (|F_{obs}(\vec{H})| - |F_{mul}(\vec{H})|) \cdot e^{i\varphi_{mul}} e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad \text{(III.31)}$$

où  $F_{obs}$  et  $F_{mul}$  : sont respectivement les modules des facteurs de structure observés et ceux calculés à partir du modèle multipolaire.

$V$  : est le volume de la maille cristalline.

Il est à noter que, les pics obtenus dans ce cas sont de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale et les cartes obtenues représentent un bon critère de validité du modèle choisi. Aussi, l'absence presque totale des pics de densité montre bien à quel point le modèle utilisé est efficace pour décrire la densité de distribution de charges dans ce cristal. Ces cartes témoignent également de l'efficacité du formalisme de traitement du spectre brute de diffraction et de l'exactitude des corrections apportées.



**Figure III.4.** Carte de densité résiduelle, Pas de contours 0.05 e/Å<sup>3</sup>

### III.4. Conclusion :

L'analyse de la densité électronique se fait dans un premier temps en considérant le modèle des atomes isolés sphériques. Dans une seconde étape, il faut tenir compte des interactions entre atomes engagés dans une molécule, les différents atomes seront positionnés en utilisant le spectre de diffraction enregistré aux grands angles pour en déduire la densité de déformation expérimentale, puis nous utiliserons le modèle multipolaire de Hansen – Coppens pour décrire la densité de déformation dynamique.

On peut remarquer d'après ce qui précède, que l'analyse de la densité électronique permettra de passer de l'analyse classique de structure à la détermination des propriétés électrostatiques telles que les charges nettes des atomes, le moment dipolaire moléculaire et le potentiel électrostatique. Ces paramètres forment une importante indication de l'efficacité du transfert de charges dans les matériaux.

**Références bibliographiques :**

- [1] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C.Lecomte, J. Appl. Cryst 38, 38-54, (2005).
- [2] R. F. Stewart, Acta Cryst. A32, 565 – 574 (1976).
- [3] F. L. Hirshfeld, Isr. J. Chem., 16, 226 – 229 (1977).
- [4] P. Coppens, G. T. N. Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker, Y. W. Yang, Acta Cryst, A35, 63, (1979).
- [5] N. K. Hansen, P. Coppens, Acta Cryst., A34, 909-921, (1978).
- [6] G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, Acta Cryst., B26, 274, (1970).
- [7] H. Hauptman, M. Fisher, H. Hancock, D. Norton, Acta Cryst, B25, 811, (1969).
- [8] B.Guillot, L.Viry, R. Guillot, C.Lecomte, C.Jelsch, J.Appl. Cryst, 34, 214-223, (2001).
- [9] F. Hamzaoui, Etude par diffraction des rayons-x et calcul semi-empirique des grandeurs électrostatiques moléculaires du composé 3-methyl-4-nitropyridine N-oxjde (POM), Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille-France, (1995).
- [10] V.Schomaker, K.N Trueblood Acta Cryst., B24, 63-76,(1968).
- [11] F. L. Hirshfeld .Acta Cryst A., 32, 239-244, (1976).
- [12]B. Guillot, Acta Crystallogr. A67, 511-512, (2011).

The background features a decorative graphic consisting of three overlapping circles in shades of pink, arranged in a diagonal line from the top right to the bottom right. Two thin pink lines intersect at the top left and extend towards the circles, creating a triangular shape. The text is centered in the middle of the page.

**Chapitre IV :  
Propriétés électrostatiques  
de la molécule**

### IV. 1. Introduction

D'une façon générale, la détermination de la densité électronique est nécessaire pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules qui les constituent. Ainsi que, la détermination de leur distribution apparaît par conséquent potentiellement plus utile pour la compréhension des structures électroniques des matériaux.

D'après ce qui précède, nous avons constatés que la détermination de la densité électronique permet d'attester la qualité des données expérimentales et du modèle utilisé pour l'affinement. Afin de donner une description quantitative des atomes, des liaisons, de la structure électronique, de la réactivité chimique et des interactions entre les sites électrophile et nucléophile des couches externes des atomes impliqués dans les interactions intermoléculaires.

### IV.2. Charges nettes atomiques :

La détermination de la densité électronique peut fournir des informations importantes sur les propriétés physiques de la molécule étudiée. Le calcul des charges partielles des différents atomes à partir de la population de valence et les coefficients multipolaires  $P_v$  et  $P_{lm}$  en utilisant cette formule :

$$q_i = n_i - P_v^i \quad \text{(IV.1)}$$

où  $n_i$  est le nombre total de l'électron de l'atome  $i$ . On signale que les résultats ont été calculés à partir des paramètres de la population multipolaire suivant la procédure décrite par Hansen et Coppens(1978) [1].

Les charges nettes atomiques expérimentales obtenues par le modèle multipolaire sont comparées avec les valeurs théoriques qui sont déterminées par les méthodes ab-initio(B3LYP/6-31G (d,p)). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.1 tels que les résultats expérimentaux et ceux théoriques sont en bon accord concernant le signe positive des charges nettes sur les atomes H et C et les charges nettes négatives sur les atomes d'oxygène et d'azote.

### IV.3. Potentiel électrostatique :

D'une manière générale, le Potentiel électrostatique moléculaire (PEM) est considéré comme prédictif de la réactivité chimique et il permet de décrire les interactions intermoléculaires. Il existe des régions de potentiel négatif (nucléophiles) et l'autre de potentiel positif (électrophiles) qui sont l'origine de réactions chimiques.

Le potentiel électrostatique est défini à partir de la distribution de charge totale par l'expression suivante :

$$V(r') = \int \frac{\rho_{total}(r)}{|r - r'|} dr \quad (IV .2)$$

où  $\rho_{total}$  représente les charges nucléaires et électroniques, l'intégration est sur le volume moléculaire et  $r$  représente la position atomique par rapport à l'origine commune.

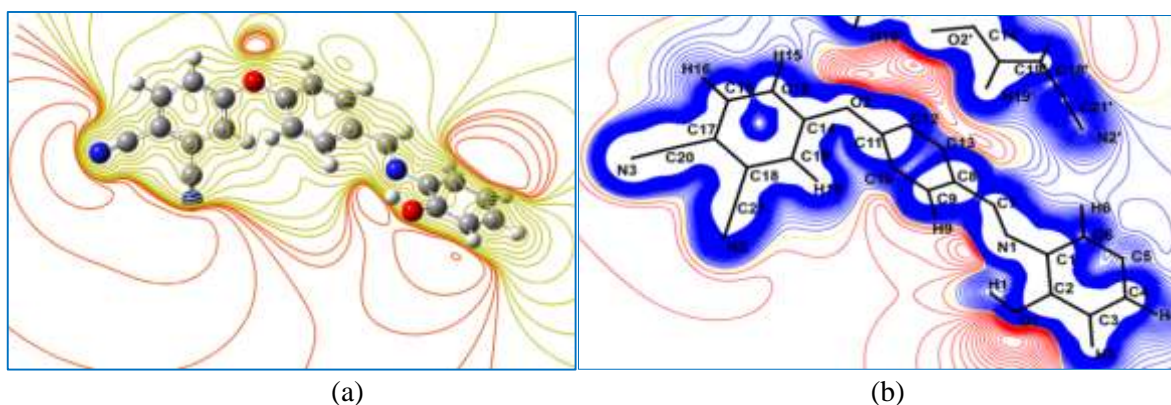
**Tableau IV.1.** Charges nettes (q) pour les différents atomes du composé.

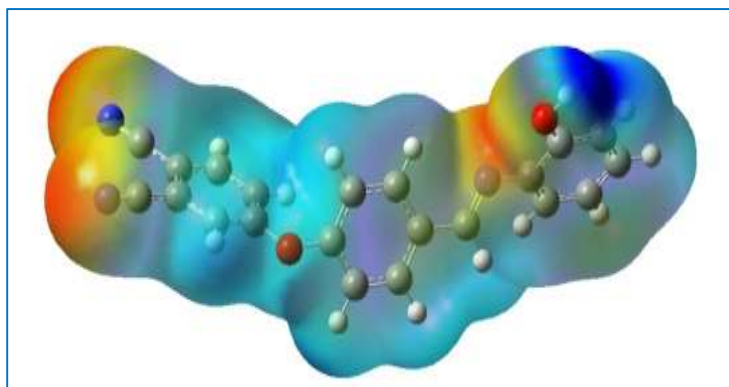
Atomes	P <sub>v</sub>	q <sub>DRX</sub>	q <sub>ab-initio</sub>
N1	5,12388	-0,12388	-0,498120
N2	5,19298	-0,19298	-0,344437
N3	5,19298	-0,19298	-0,273553
O1	6,25388	-0,25388	-1,364963
H1	0,80988	0,19012	0,282349
O2	6,23488	-0,23488	-0,311616
C2	4,16579	-0,16579	-0,033391
C3	4,04988	-0,04988	0,030644
H2	0,91588	0,08412	0,010899
C4	4,04988	-0,04988	-0,191423
H3	0,91588	0,08412	0,012674
C5	4,04988	-0,04988	0,050326
H4	0,91588	0,08412	-0,000705
C6	4,04988	-0,04988	0,196931
H5	0,91588	0,08412	0,030967
C1	3,98288	0,01712	0,408835
C7	4,13588	-0,13588	0,502258
H7	0,85488	0,14512	-0,043252
C8	4,03688	-0,03688	-0,140005
C9	4,04988	-0,04988	0,091898
H9	0,91588	0,08412	0,078064
C10	4,04988	0,08412	-0,122856
H10	0,91588	0,08412	0,047450
C11	3,93488	0,06512	0,806492
C12	4,04988	0,08412	-0,111302
H12	0,91588	0,08412	0,045897
C13	4,04988	0,08412	0,046084
H13	0,91588	0,08412	0,025183
C14	3,93488	0,06512	0,940315
C15	4,04988	-0,04988	-0,140133
H15	0,91588	0,08412	0,067129
C16	4,04988	-0,04988	0,157048
H16	0,91588	0,08412	0,047584
C17	4,03688	-0,03688	-0,098831
C18	4,03688	-0,03688	0,238097
C19	4,04988	-0,04988	-0,185671
H19	0,91588	0,08412	0,088421
C20	4,24427	0,24427	0,225759
C21	4,24427	-0,24427	0,121610

Le potentiel de la molécule 4-{4-[(E)-(2-Hydroxyphenyl) iminomethyl] phenoxy} benzene 1,2-dicarbonitrile a été obtenu par des méthodes de calcul théorique DFT(B3LYP/6-31G(d,p)) en utilisant le programme Gauss view et expérimentalement par le programme VMOPRO[2]. La figure (IV.1 c) représente la carte du potentiel électrostatique moléculaire dans le plan moyen de la molécule, elle montre des régions de différentes couleurs qui signifient que, les régions de couleur rouge et jaune sont des zones négatives où ils ont une réactivité électrophile et la couleur bleu présente la zone positive qui a une réactivité nucléophile. Aussi, on peut remarquer que les sites de potentiels négatifs sont situés sur des atomes les plus électronégatifs O1, O2, N1, N2 et N3 tandis que les sites de potentiel positif sont situés autour des atomes d'hydrogène et de carbone aromatique.

La distribution de potentiel électrostatique montre que les régions de groupe C-H sont électropositifs tandis que les régions de potentiel électrostatique négatif sont situés autour de groupe hydroxyle OH et les régions de groupe  $C\equiv N$  et  $C=N$ , donc ces propriétés éclaire bien le comportement des groupements donneur et accepteur en plus elles confirment la nature du transfert de charge intramoléculaire et l'orientation du moment dipolaire moléculaire [3, 4].

Le MEP est un meilleur moyen pour identifier les sites d'interactions intra et intermoléculaires et ces sites donnent des informations sur la région où le composé peut avoir des interactions non covalentes comme les liaisons hydrogènes et les interactions ioniques [3, 5]. En outre, la comparaison du potentiel expérimental à partir des résultats de diffraction des rayons X (b) et le potentiel théorique (b, c) d'une molécule isolée donne une bonne interprétation qui démontre la distribution de densité de charge de l'électron.





(c)

**Figure IV.1.** Potentiel électrostatique de la molécule (a, c) théorique, (b) expérimental.

#### IV.4. Moment dipolaire moléculaire :

Généralement la notion de moment dipolaire en physique et en chimie repose sur l'existence de dipôles électrostatiques. Il s'agit d'une répartition hétéroclite de charges électriques tel que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives, ce moment dipolaire est décrit par le vecteur :

$$p = q \cdot d \quad (\text{IV.3})$$

Ce vecteur étant orienté de la charge négative à la charge positive. En plus, un moment dipolaire est la somme de  $n$  vecteurs  $p_i = q_i \cdot r_i$  où  $r_i$  et  $q_i$  sont respectivement les valeurs de  $n$  charges  $q_i$  ayant  $n$  vecteurs positions  $r_i$ .

Le moment dipolaire est exprimé en Coulomb.Mètre (C.m) mais on l'exprime souvent aussi en debye (D). Le facteur de conversion est alors :  $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ .

Si la molécule est dissymétrique c'est-à-dire la différence d'électronégativité entre les deux atomes crée une polarisation de la liaison de telle sorte que le plus électronégatif attire plus fortement les électrons qui, en moyenne, se rapprochent de lui. Dans ce cas, le nuage électronique est déformé où le barycentre des charges négatives ne coïncide plus avec celui des charges positives.

D'un autre point de vue, la molécule est toujours globalement neutre, puisque le nombre d'électrons n'a pas varié mais elle possède deux pôles, l'un positif et l'autre négatif et donc elle est polaire, elle est caractérisée par un moment dipolaire  $\vec{\mu}$ .

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r} \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{et } \mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (\text{IV.5})$$

Puisque la précision de la répartition globale des électrons dans une molécule est difficile à quantifier car il implique tous les multipôles, on peut déduire que le moment dipolaire moléculaire est la plus simple mesure expérimentale de la distribution de la charge dans une molécule, nous avons calculé ce dernier à partir des paramètres de population multipolaire suivant la procédure décrite par Hansen - Coppens.

$$\mu = \sum_i q_i r_i + \sum_i \frac{4n+3}{3k_i^2} (p_{xi}i + p_{yi}j + p_{zi}k) \quad (\text{IV.6})$$

où  $r_i$  c'est la position atomique,  $n$  le nombre des électrons dans la molécule et  $P_i$  sont les populations d'électrons dipolaires.

Nous avons calculé nos résultats théoriquement en utilisant la méthode DFT(B3LYP) et HF avec la base 6-31G(d,p) et expérimentalement par le programme Mopro où les valeurs et les directions des moments dipolaires obtenues sont résumées dans le tableau IV.2. On remarque que la valeur la plus élevée du moment dipolaire égale à 10,56 D obtenue avec HF/6-31G (d, p).

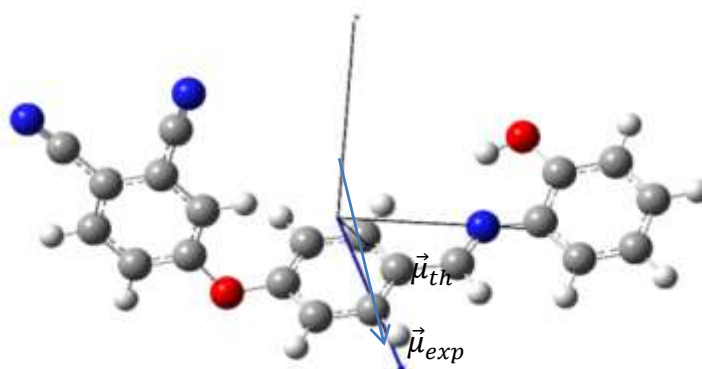
**Tableau IV.2.** Composants du moment dipolaire de la molécule  $C_{21}H_{13}N_3O_2$  obtenus par l'affinement multipolaire et calcul théorique.

Moment dipolaire	DRX	6-31G(d,p)	
		HF	DFT
$\mu_x$	5,38	-10,37	9,66
$\mu_y$	2,51	-0,29	-1,68
$\mu_z$	-6,60	2,01	-0,57
$\mu$ (D)	<b>9,61</b>	<b>10,56</b>	<b>9,82</b>

Par ailleurs, ces résultats ont clairement mis en évidence le caractère donneur d'électrons et le caractère accepteur d'électrons et il en résulte que ces molécules peuvent donner un aperçu de leur application potentielle dans la synthèse de nouveaux dérivés organométalliques [6].

D'autres part et d'après les résultats théoriques et expérimentaux, les valeurs du moment dipolaire sont très proches.

La figure IV.2 présente les différents vecteurs de moment dipolaire dans le système axial moléculaire de tel sorte que cette orientation confirme l'évaluation du signe positif des charges nettes des atomes d'hydrogène et le signe négatif des charges nettes des atomes d'oxygène et d'azote [7].



**Figure IV.2.** Orientation du moment dipolaire moléculaire du composé, l'origine est au centre de masse de la molécule ;  $\vec{\mu}_{exp}$  : moment dipolaire expérimentale du modèle multipolaire et  $\vec{\mu}_{th}$  : moment dipolaire du calcul ab initio.

#### IV.5. Topologie de la densité électronique :

Dans cette partie, on s'intéressera par la théorie de Bader [8] (AIM theory, 1990) qui permet d'effectuer une analyse topologique de la densité électronique.

##### IV.5. 1. Théorie des atomes dans une molécule (QTAIM)

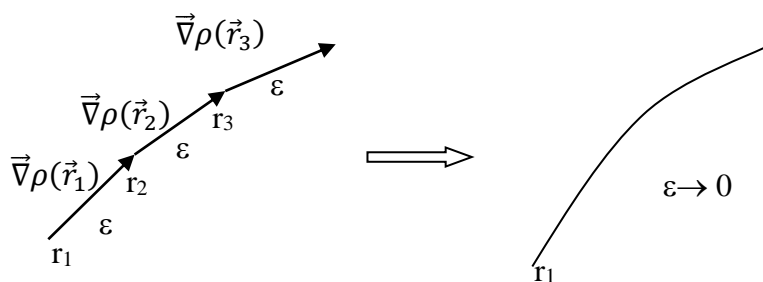
La théorie quantique des atomes dans une molécule (QTAIM) [9] est un modèle quantique du système électronique des molécules et des matières condensés (tels que les cristaux) dans lequel les principaux objets de la structure sont des expressions naturelles de la fonction de distribution de la densité électronique d'un système. Selon QTAIM, la structure moléculaire est révélée par les points stationnaires et les chemins de gradient de la densité électronique qui se produisent et se terminent à ces points. La QTAIM récupère les concepts opérationnels centraux de l'hypothèse de la structure moléculaire, celle d'un groupement fonctionnel des atomes avec un ensemble additif et caractéristique de propriétés, ainsi qu'une définition des liaisons qui relient les atomes et communiquent la structure. Cette approche définit la liaison chimique et la structure d'un système chimique en se basant sur la topologie

de la densité électronique, et permet le calcul de certaines propriétés physiques sur une base atomique. Cela se fait, en divisant l'espace en volumes atomiques contenant exactement un noyau, qui agit comme un attracteur local de la densité électronique. Un atome est défini comme un système ouvert approprié, c'est-à-dire un système qui peut partager la densité d'électrons et l'énergie qui est localisée dans l'espace 3D. L'étude mathématique de ces caractéristiques est habituellement appelée dans la littérature : « la topologie de densité de charge ».

La topologie est l'étude des propriétés géométriques et des relations spatiales non affectées par un changement continu de forme ou de taille des objets. On peut facilement décrire la topologie de densité de charge en termes de champ de gradient et ses points critiques.

#### IV.5. 1. 1. Champ de gradient

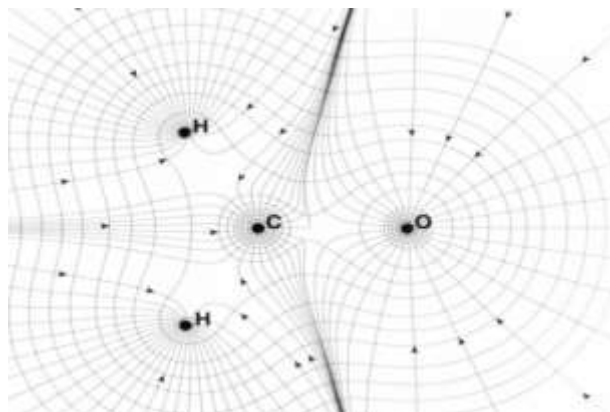
Le gradient est un vecteur tangentiel à la courbe de la densité électronique au point évalué. Puisque  $\rho(\vec{r})$  est une fonction scalaire, il est possible de prendre sa dérivée suivant les trois axes orthogonaux, ainsi on trouve  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ . A partir du chemin du gradient, on peut construire en évaluant  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$  à un point une tangente à la longueur donnée  $\epsilon$  (voir **figure IV.3**). A ce nouveau point  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$  est encore évaluée et la procédure est répétée résultant des petits segments de vecteur construisant à des parcelles de trajectoire. En réduisant la distance entre les vecteurs  $\epsilon \rightarrow 0$ , le chemin du gradient devient une ligne continue. Le gradient est toujours pointé dans la direction du maximum d'accroissement dans la densité de charge, et toujours perpendiculaire à la surface de densité d'électron.



**Figure IV.3.** Le chemin du gradient

La procédure pour analyser une molécule entière est de prendre un nombre donné de points autour du noyau et d'appliquer la procédure précédente. Ainsi résultera un nombre de

chemins de gradient, aussi appelé un champ. Un exemple est donné dans la figure IV.4, où le champ de gradient est superposé sur le tracé du contour de la densité de charge.



**Figure IV.4.** Champ vectoriel gradient de la densité électronique pour le méthanal. Tous les chemins dégradés apparaissent à l'infini et se terminent à l'un des noyaux

**IV.5.1.2. Points critiques :**

Les forces attractives des noyaux dominent la topologie de la densité électronique. La conséquence de la dominance du maximum nucléaire dans la distribution de la densité électronique est l'association d'un atome avec une région des frontières de l'espace qui est déterminé par l'équilibre des forces des noyaux voisins qui s'exerce sur les électrons. L'analyse topologique de la densité électronique se base sur le calcul de dérivées successives de la densité électronique dans l'espace réel tel que :

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = 0 \tag{IV.7}$$

c'est-à-dire

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \frac{\partial\rho}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\vec{k} = \vec{0} \tag{IV.8}$$

Dans la suite, on cherche les points où le gradient de la densité électronique s'annule, qui sont dénommés « points critiques » (CP pour Critical Points). Un point critique est un point de l'espace où la première dérivée de la densité disparaît selon la relation (IV.8). Ensuite, pour analyser ces points, il faut calculer la matrice Hessienne en ces points selon trois directions principales où cette matrice est une matrice symétrique des dérivées secondes de la densité électronique au point *M* de vecteur position *r*. Les éléments de cette matrice sont définis par l'expression suivante :

$$H_{ij}(r) = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x_i\partial x_j}, \quad i < j = 1, 2, 3 \dots \tag{IV.9}$$

Il y a neuf seconde dérivée de  $\rho$  qui peut être arrangées dans la matrice Hessienne, quand elle est évaluée au CP localisés au  $r_c$ , elle est écrite comme suite :

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial xy} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial xz} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial yx} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial yz} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial zx} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial zy} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{r=r_c} \quad \text{(IV.10)}$$

La diagonalisation de la matrice Hessienne  $H$  en  $r$  permet d'obtenir les valeurs propres  $\lambda_i$ :

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{r=r_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad \text{(IV.11)}$$

Avec  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  sont les courbures de la densité par rapport aux trois axes principaux  $x, y$  et  $z$ , la trace de la matrice Hessienne est appelée le Laplacien de la densité.

En général, ces points renseignent sur le comportement de la distribution de charges en ces derniers qui permettent de caractériser la nature de la liaison. Pour identifier son type, on la distingue à l'aide du couple  $(\omega, \sigma)$ , avec  $\omega$  c'est le nombre de valeurs propres non nulles appelé « le rang » et  $\sigma$  c'est la somme algébrique des signes des valeurs propres de la matrice Hessienne, que l'on appelle « la signature » [10].

Généralement, dans un espace à 3 dimensions, les points critiques ont toujours un rang de 3 et on distingue 4 types de points critiques :

- (3, -3) : Trois courbatures négatives ce qui caractérise les maximums de densité électronique, on ne trouve ces maximums qu'aux positions atomiques.
- (3, -1) : Deux courbatures négatives  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  et une positive  $\lambda_3$ , on parle de point critique de selle ou « saddle point » en anglais. Ce type de point est rencontré entre chaque paire de noyaux atomiques liés par une liaison chimique qu'elle soit covalente ou non [11].
- (3,+1) : Une courbature est négative  $\lambda_1$  et deux positives  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$ . Ce point critique est dit « de cycle » ou « ring critical point », on trouve ce type de point dans les cycles comme les cycles aromatiques.

- (3, +3) : Trois courbatures positives caractérisent un minimum de densité électronique que l'on trouve au sein des cages atomiques formées par exemple par deux cycles chimiques. On les appelle pour cette raison : point critique de cage ou « cage critical point » [11].

On note que, le nombre de points critiques qui sont présents dans un cristal pour une distribution électronique, doit vérifier la relation de Poincaré-Hopf tel que :

$$n(3, -3) - n(3, -1) + n(3, +1) - n(3, +3) = 1 \quad (\text{IV.12})$$

### IV.5.2. Laplacien de la densité électronique :

De ce qui précède, nous avons noté que la matrice Hessienne générée à des points critiques est alors diagonalisable et elle donne trois valeurs propres  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  déjà discutées dans la partie précédente de tel sorte que leur somme appelé le Laplacien de la densité électronique.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \quad (\text{IV.13})$$

$$\text{et } \Delta\rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \quad (\text{IV.14})$$

En outre, Le Laplacien de la densité au point critique est une fonction qui caractérise la distribution locale de densité électronique. C'est ainsi, cette grandeur est liée au point critique à la densité d'énergie cinétique  $G(r)$  et le potentiel  $V(r)$  par le théorème local de Viriel [12] tel que :

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2\rho(\vec{r}) = 2G(\vec{r}) + V(\vec{r}) \quad (\text{IV.15})$$

Par ailleurs, nous pouvons savoir d'après la valeur et le signe du Laplacien au un point critique si la densité est localement concentrée ( $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$ ) ou même diluée ( $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ ) et donc on peut caractériser les différents types d'interactions. On note, que le premier cas caractérise une interaction covalente à couche ouverte tandis que, le deuxième cas caractérise une interaction électrostatique à couches fermées (liaisons ioniques, hydrogène ou de type Van der Waals).

### IV.5.3. Ellipticité de la densité électronique :

On peut définir l'ellipticité de la densité comme un indice important du type des liaisons chimiques ( $\sigma$  ou  $\pi$ ). La figure suivante représente un type de liaison C-C( $\sigma$ ) du composé éthane. Plusieurs travaux ont fait l'étude pour différentes liaisons (ellipticité faible ou élevée discuté par Bader 1990) [8]. Cette ellipticité est définie par la formulation de Luaña et al.[13]:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2} \quad (\text{IV.16})$$

Aussi, elle donne une mesure sur le caractère de la liaison sur le long de la direction  $\lambda_1$  comparée à  $\lambda_2$ .

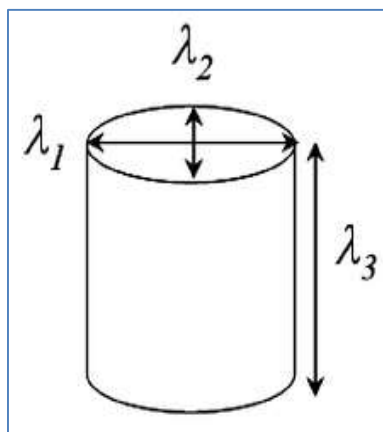


Figure IV.5. Représentation des courbures d'une liaison chimique.

### IV.5.4. Propriétés locales : les interactions interatomiques de la molécule

D'une façon générale, on peut déterminer la nature d'interaction interatomique entre deux atomes à partir des différentes propriétés topologiques ( $\rho(\vec{r})$ ,  $\lambda_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) et  $\Delta\rho(\vec{r})$ ) et énergétiques (les densités d'énergie cinétique  $G$ , potentielle  $V$  et totale  $H = G + V$ ) de la distribution électronique.

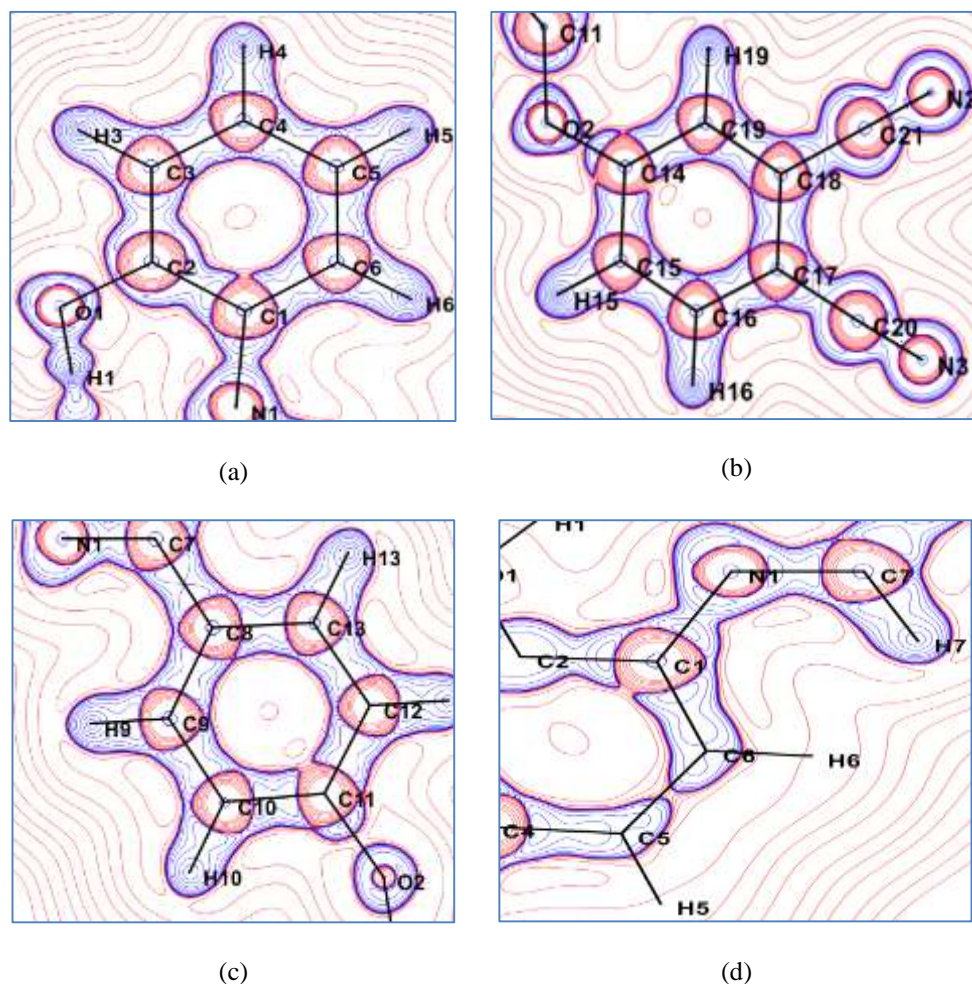
Concernant les propriétés topologiques, la densité électronique au point critique représente une mesure de la quantité de charge électronique partagée entre deux atomes en interaction, les courbures  $\lambda_i$  reflètent le degré de tension qui apparaît sur la distribution électronique tout au long des trois directions principales de telle sorte que la somme algébrique des trois courbures principales déterminera la valeur et le signe du Laplacien. Ce dernier indiquera la contribution dominante (concentration ou dilution) au CP. En effet, si la valeur du Laplacien est négative et importante sur le point critique (3, -1), ceci exprime une

concentration de charge, dans ce cas la densité électronique au CP présente une valeur importante et donc l'interaction est dite à « couches partagées ».

D'un autre sens, le cas où la valeur du Laplacien est positive, la densité électronique est très faible au point critique et l'interaction dans ce cas est nommée à couches fermées de telle façon qu'on trouve ces caractéristiques dans les interactions dites ioniques, de liaison hydrogène et de liaison halogène [14, 15].

#### IV.5.4.1. Topologie des liaisons covalentes :

L'analyse topologique de la densité électronique totale et la localisation des points critiques des liaisons (BCP) ont été réalisées par le VMOPRO [16], la figure suivante montre les cartes de Laplacien de la densité électronique dans les différents plans de la molécule.



**Figure IV.6.** Carte de la distribution du Laplacien expérimental de la molécule, (a) cycle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (b) cycle C<sub>14</sub>-C<sub>19</sub>, (c) cycle C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> et (d) plan des atomes C<sub>1</sub>, N<sub>1</sub>, C<sub>7</sub>. Lignes rouges et bleues montrent les contours négatifs et positifs respectivement.

D'une façon générale, le Laplacien nous renseigne sur les zones de concentration ou déplétion électronique de telle sorte qu'une valeur de Laplacien négative révèle une concentration locale d'électrons alors qu'une valeur positive correspondra à une déplétion locale d'électrons. On note aussi, si la valeur de la densité électronique est élevée et celle du Laplacien faible plus la liaison est considérée forte [17]. En effet, la densité électronique au point critique décroît clairement avec la longueur de la liaison.

Le tableau IV.3 représente les valeurs des grandeurs topologiques sur les points critiques (CPS), ces valeurs nous permettent de faire une analyse précise de toutes les interactions covalentes ou non.

**Tableau IV.3.** Caractéristiques topologiques de ED aux points critiques (3,-1) dans la molécule,  $d$  est la distance entre deux atomes,  $r_1$  et  $r_2$  sont les distances entre  $CP$  et les atomes,  $\rho$  et  $\nabla^2\rho$  représente la densité électronique totale et le Laplacien,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  sont les valeurs propres de la matrice Hessienne,  $\varepsilon$  est l'ellipticité.

Liaisons	$d$ (Å)	$r_1$ (Å)	$r_2$ (Å)	$\rho$ (e/Å <sup>3</sup> )	$\nabla^2\rho$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_1$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_2$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_3$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\varepsilon$
N1-C1	1,4913	0,8139	0,6060	1,8454	-11,11	-13,37	-11,98	14,23	0,12
N1-C7	1,27181	0,7928	0,4790	2,4814	-27,85	-19,60	-17,90	9,65	0,10
O1-C2	1,3610	0,8278	0,5331	1,7661	-2,82	-8,90	-8,84	14,92	0,01
C2-C3	1,3827	0,6364	0,7465	1,8299	-10,70	-11,20	-9,71	10,20	0,15
C2-C1	1,3982	0,6506	0,7480	1,7682	-9,42	-10,91	-9,14	10,63	0,19
C3-C4	1,3749	0,6855	0,6894	2,1729	-19,83	-16,31	-13,60	10,08	0,20
C4-C5	1,3882	0,6942	0,6940	2,1374	-18,77	-15,95	-13,29	10,46	0,20
C5-C6	1,3856	0,6931	0,6925	2,1442	-18,99	-16,03	-13,35	10,39	0,20
C6-C1	1,3912	0,7022	0,6890	2,0979	-18,05	-15,85	-12,72	10,52	0,25
O2-C11	1,4117	0,8306	0,5814	1,8323	-9,94	-13,74	-12,62	16,42	0,09
O2-C14	1,3657	0,8308	0,5352	1,9678	-14,33	-15,17	-13,40	14,21	0,13
C7-C8	1,5497	0,7501	0,7097	1,9654	-15,12	-14,60	-12,08	11,56	0,21
C8-C9	1,3877	0,6989	0,6889	2,1505	-19,12	-16,23	-13,45	10,56	0,21
C8-C13	1,3941	0,7021	0,6920	2,1304	-18,64	-16,05	-13,29	10,70	0,21
C9-C10	1,3838	0,6913	0,6925	2,1500	-19,10	-16,08	-13,39	10,37	0,20
C10-C11	1,3883	0,6891	0,6992	2,1714	-19,75	-16,87	-13,38	10,50	0,26
C11-C12	1,3688	0,6895	0,6793	2,2316	-21,27	-17,46	-13,86	10,05	0,26
C12-C13	1,3842	0,6932	0,6910	2,1495	-19,06	-16,07	-13,39	10,39	0,20
C14-C15	1,3856	0,6980	0,6876	2,1799	-19,93	-16,94	-13,44	10,45	0,26
C15-C16	1,3759	0,6884	0,6875	2,1745	-19,71	-16,32	-13,59	10,20	0,20
C16-C17	1,3864	0,6905	0,6959	2,1496	-19,26	-16,27	-13,47	10,47	0,21
C17-C18	2,1496	0,6994	0,6991	2,1208	-18,70	-16,18	-13,30	10,78	0,22
C18-C19	1,3841	0,6945	0,6895	2,1569	-19,44	-16,34	-13,52	10,43	0,21
C14-C19	1,3896	0,7000	0,6897	2,1670	-19,64	-16,82	-13,34	10,52	0,26
C17-C20	1,4383	0,7583	0,6800	1,6388	-6,61	-9,74	-8,78	11,91	0,11
C18-C21	1,4360	0,7575	0,6785	1,6461	-6,71	-9,77	-8,83	11,89	0,11
N2-C21	1,1481	0,7257	0,4224	2,5508	-3,83	-17,86	-17,86	31,89	0,00
N3-C20	1,1432	0,7231	0,4202	2,5685	-2,76	-18,12	-18,12	33,49	0,00

Il est à remarquer, que les valeurs de Laplacien sont négatives sur tous les points critiques (3, -1) de liaisons ceci indique une concentration locale de la densité électronique mettant en évidence une interaction à couches partagées qui est caractérisée par une mise en commun d'électrons appartenant aux deux atomes en interaction. Les six liaisons C-C du cycle présentent une densité électronique supérieure ou égale à  $2 \text{ e.Å}^{-3}$  et un Laplacien entre  $-18$  et  $-19 \text{ e.Å}^{-5}$ , on remarque aussi dans ce cas, les rapports entre les courbatures de la densité électronique  $|\lambda_1/\lambda_3|$  sont toujours supérieurs à l'unité (1).

Les liaisons C=N et C≡N présentent une densité électronique de l'ordre  $2,5 \text{ e.Å}^{-3}$  et un laplacien de  $-27,87$ ,  $-3,83$  et  $-2,76 \text{ e.Å}^{-5}$  respectivement, et à nouveau, les rapports  $|\lambda_1/\lambda_3|$  sont toujours supérieurs à l'unité pour la liaison C=N. Alors, ces liaisons présentent un fort caractère de liaison double que la liaison C-N ce qui confirmé par les ellipticités de la liaison. Aussi, la résonance et la délocalisation de la densité électronique peut également être observer dans ces cartes.

Concernant l'atome d'oxygène, les propriétés topologiques des liaisons C-O sont proches de telles sortes que leurs ellipticités varient entre 0,01, 0,09 et 0,13, les doublets électroniques non liants prédits par la méthode VSEPR [18] (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) sont également identifiables et localisables sur les cartes précédentes.

D'autre part, les points critiques du type cycle (3, +1) se trouvent au centre du cycle benzénique, les valeurs topologiques des courbatures (deux positives et une négative) indiquent une dilution locale de charge dans les deux plans et une concentration locale selon la direction perpendiculaire à chaque plan.

Les valeurs positives du Laplacien (addition des trois courbures) indiquent des interactions à couches fermées entre les atomes formant les cycles, comme le montrent également les faibles valeurs de la densité électronique sur ces points critiques.

En effet, dans le cas des liaisons hydrogènes ou ioniques Abramov [19] a proposé une estimation de la densité d'énergie cinétique des électrons  $G(r)$  (à  $\sim 4\%$  près de la valeur Hartree-Fock) sur des points qui se placent entre 0,5 et 2,1 Å de distance des noyaux. Sur le point critique d'interaction  $G$  s'écrit (en unités atomiques) :

$$G(BCP) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(BCP) + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(BCP) \quad (\text{IV.17})$$

Cette expression donne accès à la caractérisation expérimentale des propriétés énergétiques de la densité électronique, en particulier sur les points critiques des interactions et grâce à l'expression d'Abramov et au théorème local du Viriel, on peut calculer la densité d'énergie potentielle des électrons (en unités atomiques) :

$$V(BCP) = \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(BCP) - 2G(BCP) \quad (\text{IV.18})$$

On conclure aussi, l'expression de la densité d'énergie totale au point critique :

$$H(r_{pc}) = G(r_{pc}) + V(r_{pc}) \quad (\text{IV.19})$$

Par la suite, les propriétés topologiques de la densité sont corrélées avec les caractéristiques structurales, les valeurs de la densité électronique et du Laplacien, de telle façon, dans les régions où le Laplacien est négatif et la charge électronique est concentrée, la densité d'énergie potentielle est dominante (le cas de la liaison covalente et les doublets libres (lone pairs)). Par contre, dans le cas de Laplacien positif, la densité d'énergie totale est dominante par la densité d'énergie cinétique (liaison d'hydrogène ou liaison ionique) et la densité électronique est localement faible.

En outre, l'ellipticité de la liaison  $\varepsilon$  domine avec le caractère  $\pi$  de la liaison double et tend vers zéro dans le cas de la liaison triple [11].

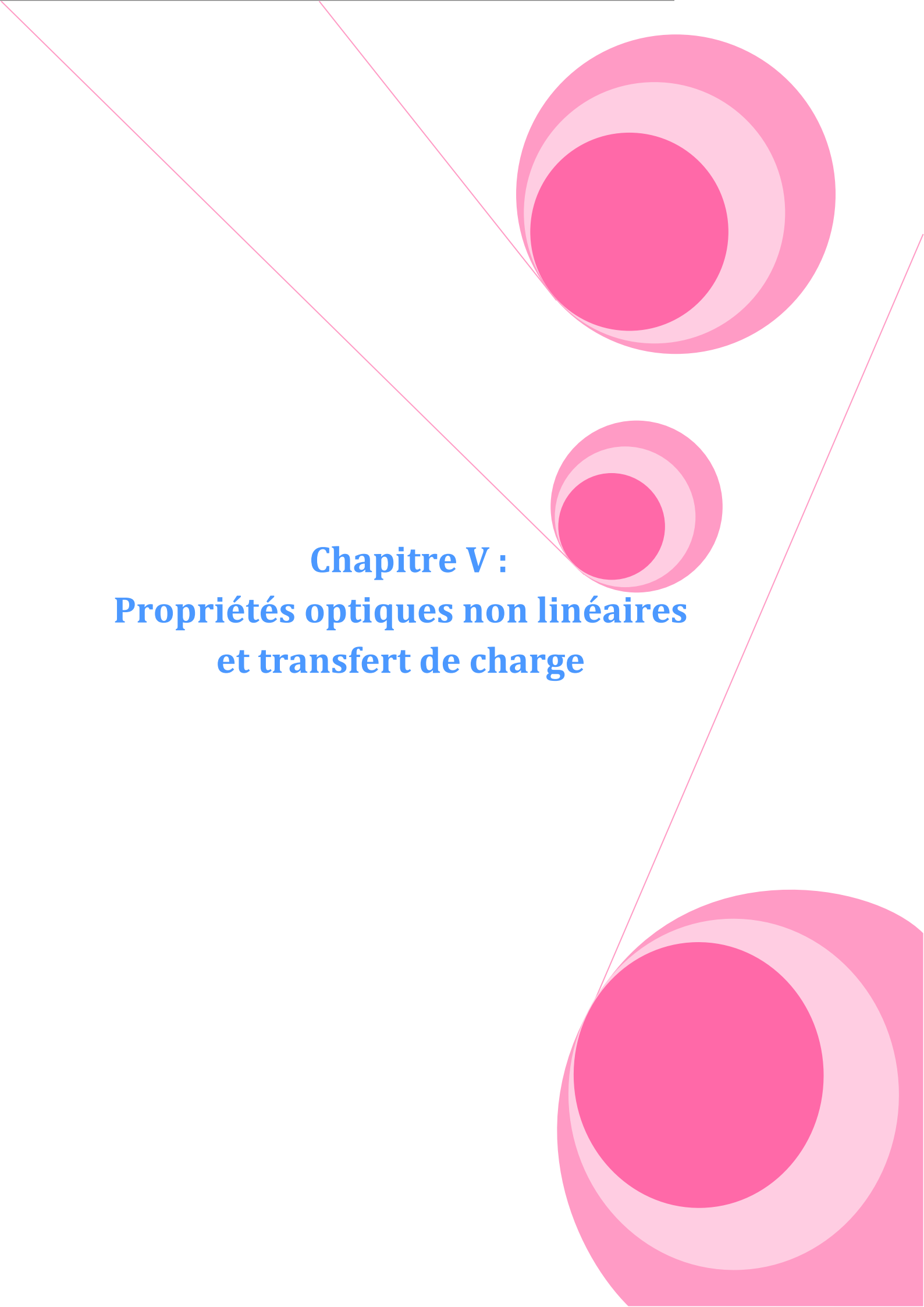
#### **IV.6. Conclusion :**

Le but de ce travail était l'analyse de la densité électronique et de déterminer les propriétés électrostatiques de la molécule  $C_{21}H_{13}N_3O_2$ .

L'analyse topologique de la densité électronique totale a été réalisée pour porter plus d'informations sur le comportement moléculaire de notre composé et nous a permis de caractériser la nature des divers interactions calculées à l'aide du logiciel MoPro et les pourcentages des différentes interactions. En fait, il a été vérifié que la susceptibilité d'optique non linéaire est très sensible à la longueur des liaisons chimiques dans le cristal.

**Références bibliographiques**

- [1] B.Guillot, L.Viry, R. Guillot, C.Lecomte, C.Jelsch, J.Appl. Cryst, 34, 214-223, (2001).
- [2] F.Hamzaoui, F.Baert, G.Wojcik, ActaCryst.B, 52, 159-164,(1996).
- [3] F. Hamzaoui, M. Drissi, A. Chouaih, P. Lagant, G. Vergoten, Int. J. Mol. Sci, 8, 103-115, (2007).
- [4] P. Politzer, M. C. Concha, J. S. Murray, Int. J. Quant. Chem. 80, 184, (2000).
- [5] I. A. Adejoro, T.I. Odiaka, Akinyele, O.F, Journal of Natural Sciences Research, Vol.4, No.1, (2014).
- [6] I. A. Adejoro, T.I. Odiaka, Akinyele, O.F, Journal of Natural Sciences Research, Vol.4, No.1, (2014).
- [7] P. Politzer, M. C. Concha, J. S. Murray, Int. J. Quant. Chem. 80, 184, (2000).
- [8] R. F. W. Bader. Atoms in Molecules: a Quantum Theory, Oxford: Clarendon Press, (1990).
- [9] R. F. W. Bader, «A Quantum-Theory of Molecular Structure and its applications», Chem. Rev. 91, 893–928, (1991).
- [10] B.Fournier, « Modélisation des propriétés électrostatiques des complexes macromoléculaires à partir des données de diffraction des rayons X à très haute résolution », Nancy I, (2010).
- [11] C. Lecomte, M. Souhassou, S. Pillet, Journal of Molecular Structure. 647, 53–64, (2003).
- [12] E. Espinosa, M. Souhassou, H. Lachekar, C. Lecomte, Acta Cryst. 855,563- 572, (1999).
- [13] V. Luana, A. Costales, P. Mori-Sanchez, A. M. Pendas, Phys. Rev. B 55, 4285–4297, (1997).
- [14] Ewald Prize awarded to Professor Philip Coppens. ActaCryst, A61, 300, (2005).
- [15] R. W. F. Bader and H. Essén, J. chem. Phys. 80, 5, 1943-1960, (1984).
- [16] P. L. A. Popelier, L. Joubert, D. S. Kosov. Journal of Physical Chemistry A, 105, 8254–8261, (2001).
- [17] N. DADDA, Composés Hybrides : Synthèse, Structure, Topologie et Densité Electronique des Liaisons Hydrogène, Constantine 1, (2013).
- [18] R. J. Gillespie, "The electron-pair repulsion model for molecular geometry". J. Chem. Educ. 47, (1970).
- [19] Yu. A. Abramov. On the Possibility of Kinetic Energy Density evaluation from the experimental electron-Density Distribution. ActaCryst. A53, 264-272, (1997).

The background features a decorative graphic consisting of three overlapping circles in shades of pink, arranged in a diagonal line from the top right to the bottom right. Two thin pink lines intersect at the top left and extend towards the circles. The text is centered in the middle of the page.

**Chapitre V :**  
**Propriétés optiques non linéaires**  
**et transfert de charge**

### V.1. Introduction

Au cours des dernières années, les matériaux présentant des activités optiques non linéaires sont utiles pour les télécommunications, le traitement d'informations optiques et photovoltaïque à base des matériaux organiques conjugués [1,2].

La figure suivante présente le schéma classique des molécules *push-pull* avec des exemples de groupes (D, A) et de pont conjugué. On note que ces molécules sont caractérisées par un fort transfert de charge intramoléculaire (*TCI*) et de faible énergie.



Figure V.1. Le schéma classique des molécules push-pull.

Généralement, nous avons connu deux modes d'interactions lumière-matière : l'absorption et l'émission spontanée jusqu'au début du vingtième siècle et à partir de 1917, Einstein a mis en évidence un troisième mode qui est l'émission stimulée. Aussi, dès les années 1960 grâce à l'apparition de la technologie des lasers, il apparaît un autre type de l'optique qui dite non linéaire.

Dans le cas d'optique linéaire, l'interaction d'un champ électrique externe  $\xi$  avec un matériau se traduit par une polarisation induite  $p$  :

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

où  $\chi$  est la susceptibilité électrique de ce milieu.

Il est à noter, que cette linéarité n'est valable que dans le cas des excitations par des champs dont l'intensité est inférieure à celui qui présent à l'intérieur.

Par ailleurs, on peut définir une molécule organique à propriétés optiques non linéaires comme un composé contenant des électrons  $\pi$  conjugués et caractérisé par les grandes valeurs d'hyperpolarisabilité du premier ordre. L'origine de la non-linéarité dans ces molécules est fortement liée à la présence d'un système  $\pi$ -électrons délocalisés liant les groupes donneur et accepteur, qui amplifient la polarisabilité asymétrique [3].

Nous nous sommes intéressés dans cette partie au calcul des propriétés optiques non linéaires de la molécule *4-[(E)-(2-hydroxyphenyl) iminomethyl] phenoxy} benzene-1,2-dicarbonitrile* par l'aide des méthodes de chimie quantique. Ces calculs théoriques ont été effectués en utilisant l'approximation Hartree-Fock (HF), la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de Møller-Plesset (MP2), la base de calcul 6-31G (d,p). En plus, nous avons utilisé la méthode semi-empirique PM6 pour faire la comparaison en servant du programme Gaussian 03 et le programme GaussView (la visualisation des propriétés moléculaire) [4, 5].

### V.2. Polarisation de la matière :

En général, la présence d'un champ électrique externe  $E$  crée une redistribution spatiale du nuage électronique qui induit un dipôle. Ce dernier se superpose au dipôle permanent tel que :

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

où  $\alpha$  est le tenseur de polarisabilité.  $\beta$  et  $\gamma$  sont l'hyperpolarisabilité du premier et du deuxième ordre respectivement.

Dans le cas général d'une particule pour laquelle la redistribution de charge dans un champ électrique n'est pas uniforme,  $\alpha$  n'est pas une grandeur scalaire mais une matrice  $3 \times 3$  diagonalisable. La valeur moyenne  $\alpha$  de la polarisabilité statique est donnée par :

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

La polarisabilité et le moment dipolaire électrique sont dites microscopiques mais peuvent être appliqués à l'échelle macroscopique. Dans le cas de matière constituée de  $N$  atomes ou molécules par unité de volume, le moment dipolaire macroscopique est nommé polarisation, et il est défini par :

$$p = Np = \chi_e \epsilon_0 E \quad (\text{V.4})$$

### V.3. Polarisabilité et hyperpolarisabilité :

D'une façon générale, l'optique non linéaire (ONL) est l'ensemble des phénomènes qui résultent du non linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique. Le non linéarité dépend de l'invention du laser, et donc un champ fort.

## Chapitre V Propriétés optiques non linéaires et transfert de charge

En outre, une grande luminance des lasers permet d'obtenir des champs élevés qui modifient la réponse électromagnétique de la lumière et les relations constitutives linéaires n'est plus valide pour décrire ce phénomène. Les propriétés optiques peuvent varier en fonction de la racine carrée, du cube ou des puissances supérieures du champ électromagnétique incident, ces effets non linéaires deviennent observables à des intensités lumineuses assez élevées, c'est-à-dire, lorsque le champ électrique de l'onde lumineuse est significatif par rapport au champ électrique de Coulomb.

Le phénomène de polarisation induite qui apparaît lors de l'interaction d'un rayonnement laser avec un matériau ONL, s'exprime suivant le modèle du Bloembergen [6], par la relation (V.5)

$$p_i = \sum_j \chi_j^{(1)} \xi_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \xi_j \xi_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{V.5})$$

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

$$\mu_i(\xi) - \mu_i^0 = \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{V.6})$$

où  $\beta_{ijk}$  et  $\gamma_{ijkl}$  sont respectivement les éléments des tenseurs des hyperpolarisabilités de premier ordre  $\beta$  et du deuxième ordre  $\gamma$ , décrivent l'écart à la linéarité du loi de la polarisation linéaire [7,8].

L'utilisation du théorème de Hellmann-Feynman [9], qui conduit à :

$$\mu_i(\xi) = \left( \frac{-\partial E(\xi)}{\partial \xi_i} \right)_{\xi_i=0} \quad (\text{V.7})$$

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

$$E(\xi) = E^0 - \sum_i \mu_i \xi_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l \dots \quad (\text{V.8})$$

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

Ainsi, dans le cas d'excitations par des champs électriques statiques (de pulsation  $\omega = 0$ ), les tenseurs  $\alpha, \beta$ , et  $\gamma$  sont totalement symétriques dans une opération de permutation de leurs indices [7, 8] ; cela n'est plus vrai lors d'excitations par des champs optiques ou dynamiques ( $\omega \neq 0$ ), un phénomène de dispersion étant alors à prendre en considération [10].

A partir de la relation (V.8), concernant un système centrosymétrique, tous les termes comprenant des puissances impaires de  $\xi$  sont nuls [8, 9], et donc, dans ce cas  $\mu$  et  $\beta$  sont nuls.

## Chapitre V Propriétés optiques non linéaires et transfert de charge

Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesurées sont définies par [8] :

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (\text{V.9})$$

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \quad (\text{V.10})$$

$$\gamma = \frac{1}{5} [\sum_i \gamma_{iii} + 2 \sum_{i<j} \gamma_{ijj}] \quad (\text{V.11})$$

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

On note aussi, que l'hyperpolarisabilité de premier ordre mesurée  $\beta_{ijj}$  est représentée par la partie vectorielle du tenseur  $\beta$ , le long de la direction  $i$  du dipôle permanent. D'un autre point de vue, l'hyperpolarisabilité du deuxième ordre  $\gamma$  Levine et Bethea [11] ont montré qu'elle provient de trois types de contributions :

$$\gamma = \gamma^e + \gamma^v + \gamma^r \quad (\text{V.12})$$

où  $\gamma^e$  est la contribution électronique moyenne,  $\gamma^v$  est due à la non linéarité vibrationnelle moyenne et  $\gamma^r$  est la contribution rotationnelle dipolaire produite par la partie vectorielle du tenseur  $\gamma$ . Cette dernière est donnée par la relation suivante :

$$\gamma^r = \frac{\mu\beta}{5KT} \quad (\text{V.13})$$

Il est à signaler, que cette grandeur s'annule dans le cas des molécules centrosymétriques.

Encore, l'hyperpolarisabilité du deuxième ordre  $\gamma$  mesurée s'exprime donc, après séparation du tenseur  $\beta$  dû à la contribution non linéaire du premier ordre, par :

$$\gamma = \gamma^{e,v} = \frac{1}{5} [\sum_i \gamma_{iii}^{e,v} + 2 \sum_{i<j} \gamma_{ijj}^{e,v}] \quad (\text{V.14})$$

### V.4. Calcul des propriétés optiques non linéaires :

Depuis de nombreuses années, les matériaux optiques non linéaires ONL sont largement étudiés en raison de leur importance dans plusieurs domaines d'application [12, 13] tels que les télécommunications et le traitement de signal optique [14, 15], la modulation optique, la mémoire optique et les interconnexions optiques.

Ce non linéarité optique caractérise les molécules organiques conjuguées qui contiennent un groupe accepteur d'électrons et un groupe donneurs.

On note que les effets ONL proviennent de l'interaction d'un milieu et du champ électromagnétique pour produire de nouveaux champs modifiés en phase, fréquence et amplitude ou autres caractéristiques de propagation du champ incident, la réponse optique non-linéaire d'une molécule isolée.

Un champ électrique  $E_i(\omega)$  peut être présenté comme une expansion en série de Taylor du moment dipolaire total  $\mu_{tot}$  induit par le champ :

$$\mu_{tot} = \mu_0 + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \dots \quad \text{...(V.15)}$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité linéaire,  $\mu_0$  est le moment dipolaire permanent et  $\beta_{ijk}$  sont les premiers composants d'hyperpolarisabilité.

Notre étude concerne le calcul du tenseur de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité qui est un tenseur de trois rangs c'est-à-dire une matrice  $3 \times 3 \times 3$ . En raison de la symétrie Kleinman [16], les 27 composants de la matrice 3D peuvent être réduits à 10 éléments. Le calcul théorique fournit des 10 composantes de cette matrice  $\beta_{xxx}$ ,  $\beta_{xxy}$ ,  $\beta_{xyy}$ ,  $\beta_{yyy}$ ,  $\beta_{xxz}$ ,  $\beta_{xyz}$ ,  $\beta_{yyz}$ ,  $\beta_{xzz}$ ,  $\beta_{yzz}$ ,  $\beta_{zzz}$  respectivement.

La polarisabilité ( $\alpha$ ) de ces systèmes moléculaires ( $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yz}$ ,  $\alpha_{zz}$ ) a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad \text{(V.16)}$$

Les composantes de  $\beta$  peuvent être calculées en utilisant l'équation suivante :

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{i \neq j} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad \text{(V.17)}$$

En utilisant les composantes x, y et z, l'amplitude du tenseur d'hyperpolarisabilité de premier ordre ( $\beta_{tot}$ ) peut être calculée par :

$$\beta_{tot} = \left( \beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(V.18)}$$

## Chapitre V Propriétés optiques non linéaires et transfert de charge

L'équation complète pour calculer l'amplitude de  $\beta$  est donnée ci-dessous :

$$\beta_{tot} = \left[ \left( \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \right)^2 + \left( \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx} \right)^2 + \left( \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.19})$$

Étant donné que les valeurs du tenseur d'hyperpolarisabilité de premier ordre sont trouvées à partir du fichier out de Gaussian. Ces tenseurs sont rapportés en unités atomiques (u.a) et ils ont été converties en unités électrostatiques de tel sorte que :

$$(\alpha : 1 \text{ u.a.} = 0,1482 \times 10^{-24} \text{ esu} ; \beta : 1 \text{ u.a.} = 8,6393 \times 10^{-33} \text{ esu}).$$

Le tableau suivant importe les valeurs de polarisabilité ( $\alpha$ ) et les valeurs d'hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) qui sont calculés théoriquement par le logiciel Gaussian 03.

**Tableau V.1.** Valeurs de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité de la molécule  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$  obtenues par les méthodes HF, DFT/B3LYP, MP2 et la méthode semi- empirique PM6.

Paramètres	6-31G(d,p)			Semi-empirique
	HF	B3LYP	MP2	PM6
$\alpha_{xx}$	390,2964	465,7878	407,4428	421,8077
$\alpha_{xy}$	15,02653	18,8256	12,6857	8,2429
$\alpha_{yy}$	225,4678	239,8304	226,6486	245,4505
$\alpha_{xz}$	21,0753	23,8456	24,4272	25,0909
$\alpha_{yz}$	-12,8424	-12,7107	-13,3427	-25,4878
$\alpha_{zz}$	132,6304	135,6834	132,1775	83,0214
$\alpha$ (a.u.)	249,4648	280,4338	255,4229	250,0932
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	<b>3,70</b>	<b>4,16</b>	<b>3,79</b>	<b>3,71</b>
$\beta_{xxx}$	-660,8563	-2779,2423	-737,5176	-1228,6113
$\beta_{xxy}$	-11,0110	-386,7662	100,5222	270,1538
$\beta_{xyy}$	-198,2574	-451,2439	-228,9185	-504,3075
$\beta_{yyy}$	-42,8007	-88,1472	-9,8316	-197,6946
$\beta_{xxz}$	216,0340	299,6127	140,6112	257,0459
$\beta_{xyz}$	29,8719	31,0707	-18,4788	128,7675
$\beta_{yyz}$	38,2386	47,4493	49,4161	70,9631
$\beta_{xzz}$	-11,4215	-16,2864	12,6578	-23,8150
$\beta_{yzz}$	-42,0396	-55,2616	-38,4982	-63,6251
$\beta_{zzz}$	15,3861	25,5480	20,7067	28,8778
$\beta$ (u.a)	916,3704	3310,8089	978,1748	1792,6406
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	<b>7,92</b>	<b>28,60</b>	<b>8,45</b>	<b>15,50</b>

Généralement, l'activité optique non linéaire est directement liée aux valeurs de la polarisabilité  $\alpha_{tot}$  et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre  $\beta_{tot}$ . Nous pouvons voir que la valeur la plus élevée de la polarisabilité obtenue par (DFT/B3LYP) est égal à **4,16.10<sup>-23</sup>esu** tandis que le Hartree-Fock donne **3,70.10<sup>-23</sup>esu**. On peut rapporter que les valeurs

## Chapitre V Propriétés optiques non linéaires et transfert de charge

d'hyperpolarisabilité  $\beta_{\text{tot}}$  du composé sont égales à  $7,92.10^{-30}$  et  $28,60.10^{-30}$ esu pour HF et DFT respectivement.

Concernant les valeurs de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité moléculaire, la méthode DFT donne des valeurs intéressantes par rapport aux résultats obtenus avec HF, nous pouvons dire que la méthode DFT a été largement utilisée comme une méthode efficace pour étudier les matériaux organiques NLO [17, 18].

L'urée est l'une des molécules prototypiques utilisées dans l'étude des propriétés NLO des systèmes moléculaires et elle a été utilisée comme une valeur seuil pour faire la comparaison.

L'hyperpolarisabilité du premier ordre de l'urée calculée par H. Tanak et al. [19] est considéré comme une référence qui est utilisée dans l'étude des propriétés ONL des systèmes moléculaires. Nous trouvons que la valeur de l'hyperpolarisabilité du composé étudié est de 40 fois la valeur de l'hyperpolarisabilité de l'urée ( $3,73.10^{-31}$  esu).

Enfin, nous pouvons nous dire que ce composé peut être un candidat potentiel dans le développement de matériaux ONL.

### V.5. Orbitales frontières (HOMO–LUMO) et transfert de charge

D'une manière générale, l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) mesure la capacité de donner un électron et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO) est défini comme un accepteur d'électrons. D'un autre côté, il est à noter que l'énergie HOMO décrit le potentiel d'ionisation et l'énergie LUMO est l'énergie de l'affinité électronique [20].

Il convient de mentionner que l'analyse HOMO-LUMO a été réalisée pour visualiser les orbitales frontières moléculaires et voir le transfert de charge au sein de la molécule.

La différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO est appelé le gap d'énergie. Il faut noter que cette quantité d'énergie est décrite comme une excitation électronique des orbitales HOMO et LUMO et elle correspond à l'énergie d'absorption électronique [21]. Aussi, l'orbitale HOMO a un caractère de liaison  $\pi$  dans les cycles aromatiques et anti-liaison  $\pi^*$  entre deux cycles consécutifs. Cependant, les orbitales LUMO ont un caractère  $\pi^*$  dans les cycles aromatiques et un caractère de liaison  $\pi$  entre les cycles [22, 23, 24].

On peut observer à partir de la figure (V.2) que l'orbitale HOMO est délocalisé sur la partie de cycle benzène liée au groupe hydroxyle OH alors que l'orbitale LUMO est délocalisée sur le groupe cyano (un dérivé benzénique contenant deux nitriles adjacents) dans

## Chapitre V Propriétés optiques non linéaires et transfert de charge

la molécule. Selon la distribution des orbitales, le transfert de charge se produit de la partie du premier cycle liée au groupe OH à la deuxième partie [21,25], les énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et le Gap ( $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ ) sont calculés par les méthodes HF 6-31G (d,p) et DFT (B3LYP/6-31G (d,p)) et ils sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.2. Energies des HOMO-LUMO de la molécule

Energies	HF/6-31G(d,p)	DFT/6-31G(d,p)
E(HOMO)	-0,361	-0,309
E (LUMO)	-0,196	-0,199
Gap(ua)	-0,165	-0,110
Gap(eV)	4,587	3,058

Nous concluons que ces énergies ont une grande importance pour la stabilité structurale. Aussi, il convient de noter que l'écart entre HOMO et LUMO calculé est 3,058 eV qui peut être très utile pour montrer l'activité de transfert de charge intramoléculaire [20].

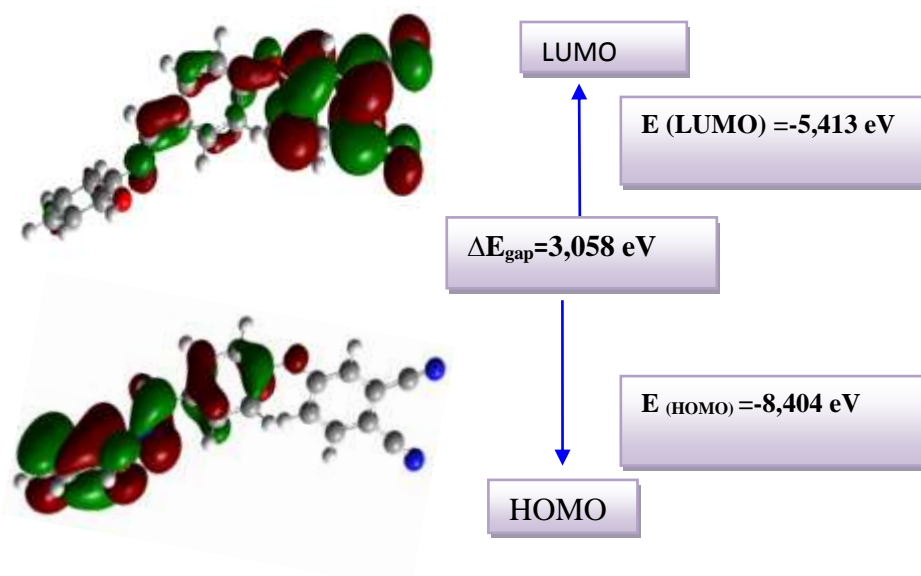


Figure. V.2. Variation de gap énergétique de la molécule.

### **V.6. Conclusion :**

Dans cette partie, nous avons déterminé les propriétés optiques non linéaires et les propriétés énergétiques HOMO\_LUMO de la molécule 4-{4-[(E)-(2-hydroxyphényl)/iminométhyl] phénoxy} benzène-1,2-dicarbonitrile. Ces propriétés ont été calculées en utilisant les méthodes HF et (DFT /B3LYP) avec la base 6-31G (d,p).

Le diagramme énergétique des orbitales frontières nous a consolidé que l'effet des groupements donneurs et attracteurs d'électrons est plus important sur l'estimation de la valeur de  $\beta$ .

Par ailleurs, L'analyse des propriétés optiques non linéaires a montré que notre molécule a donné des meilleurs résultats concernant le caractère de transfert de charge comme l'énergie du gap entre HOMO et LUMO qui explique les interactions et le transfert de charge au sein de notre composé.

### Références bibliographiques

- [1] A. Kartal, N. Ocak Iskeleli, C. Albayrak, E. Agâr, A. ErdÖnmez, Acta Cryst.E62, o548–o549, (2006).
- [2] M. Tüfekçi, G. Alpaslan, F. Ersahin, E. Agâr, A. ErdÖnmez, Acta Cryst.E65, o1032, (2009).
- [3] D. S. Chemala, J. Zyss, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Academic Press, New York, (1987).
- [4] M. J. Frisch Trucks G W, Schlegel H B et al. Gaussian 03 (Pitts-burgh, Gaussian 03 Revision A.1), (2003).
- [5] A. Frisch, A.B. Nielsen, A.J. Holder, GaussView User's Manual, Gaussian Inc, Pittsburgh, (2007).
- [6] N. Bloembergen, Proc. IEEE, 51, 124, 1963, "Nonlinear optical", Benjamin, New York, (1996).
- [7] A.D. Buckingham, J. Chem. Phys., 30, 1580, (1959).
- [8] A.D. Buckingham, B.J. Orr, Quant. Rev., 21, 195, (1967).
- [9] R. P. Feynman, Phys. Rev., 340, (1939).
- [10] P.A. Franken et J.F. Ward, Rev. Mod. Phys., 23, (1963).
- [11] B.F. Levine et C.G. Bethea, J. Chem. Phys., 2666, (1975).
- [12] A. Karakaş, A. Elmali, H. Ünver, H. Kara, Y. Yahsi, Z. Naturforsch. B 61, 968, (2006).
- [13] D.M. Bishop, J.M. Luis, B. Kirtman, J. Chem. Phys. 108, 10013, (1998).
- [14] T.G. Pedersen, K. Pedersen, P.K. Kristensen, J. Rafaelsen, N. Skivesen, Z. Li, S.V. Hoffmann, Surf. Sci. 516, 127, (2002).
- [15] A. Karakaş, A. Elmali, H. Ünver, I. Svoboda, J. Mol. Struct. 702, 103, (2004).
- [16] D.A. Kleinman, Phys. Rev. 126, 1977, (1962).
- [17] Y.X. Sun, Q.L. Hao, W.X. Wei, Z.X. Yu, L.D. Lu, X. Wang, Y.S. Wang, J Mol Struct: Theochem 904, 74 -82, (2009).
- [18] A. B. Ahmed, H. Feki, Y. Abid, H. Boughzala, C. Minot, Spectro chim. Acta Part A, 75, 293, (2010).
- [19] H. Tanak, Y. Köysal, Ş. Işık, H. Yaman, V. Ahsen, Korean Chem. Soc, Vol. 32, 2 673, (2011).
- [20] M. Drissi, N. Benhalima, Y. Megrouss, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Molecules, 20, 4042-4054, (2015).

## **Chapitre V Propriétés optiques non linéaires et transfert de charge**

[21] A. Direm, M. Tursun, C. Parlak, N. Benali-Cherif, *Molecular Structure* 1093, 208-218, (2015).

[22] L. Padmaja, C. Ravi Kumara, D. Sajan, I.H. Joe, V.S. Jayakumar, G.R Pettit, O.F. Nielsen, *J. Raman Spectrosc*, 40, 419–428, (2009).

[23] A. Idrissi Taghki, M. Bouachrine, M. Hnach, S. Harraga, J-P-Perrin, B. Laude, T. Lakhlifi *J. Mater. Environ. Sci.* 1 (1), P 50, (2010).

[24] A. Adejoro, I. Odiaka, O.F Akinyele, *Density Functional Theory and Reactivity Parameters of Dimethylpyridino-1-4-η-Cyclohexa-1,3-diene iron tricarbonyl Complexes* Vol.4, No.1, (2014).

[25] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte, *J. Appl. Cryst.* 38, 38-54, (2005).

A decorative graphic on a white background. It features three overlapping circles of varying sizes, each composed of concentric rings in shades of pink. Two thin pink lines intersect at the top left, forming a large angle that encompasses the circles. The text 'Conclusion et perspectives' is centered in the lower half of the page.

## **Conclusion et perspectives**

### CONCLUSION :

Ce travail portait sur les propriétés électrostatiques et structurales de la molécule d'un composé organique appartenant à la famille des phthalonitriles : *4-[(E)-(2-hydroxyphenyl)iminomethyl] phenoxy} benzene-1,2-dicarbonitrile* résolu par la diffraction des rayons X à haute résolution. Deux aspects principaux ont été abordés : d'une part, l'application pratique des méthodes de la cristallographie haute résolution de la molécule, d'autre part, l'analyse d'un point de vue fondamentale des propriétés dérivées de la distribution de charge de la structure moléculaire. En premier temps, nous avons exploité le spectre issu de la diffraction des rayons X pour l'obtention de la structure tridimensionnelle. Une analyse structurale a été réalisée en comparant les résultats expérimentaux obtenus à ceux déduits des méthodes de calcul théorique de type *ab initio* et DFT en utilisant le programme GAUSSIAN 09. Nous avons remarqué que les paramètres géométriques expérimentaux tels que les distances, les angles de valence et les angles de torsion de la molécule étudiée correspondent parfaitement aux valeurs standards de la littérature. En confrontant ces paramètres et ceux obtenus théoriquement et nous avons trouvé que les résultats obtenus sont en bon accord.

Ensuite nous avons effectué une analyse thermique de la molécule en termes de blocs rigide afin d'avoir une bonne visualisation de la distribution de la densité électronique. Cette analyse a montré les avantages de la collecte des données à très basse température et elle permettra de diminuer l'agitation thermique des atomes et avoir la position exacte de l'atome dans la maille, de plus, nous avons confirmé que l'agitation thermique des atomes hydrogènes est plus importante par rapport les autres atomes et ceci explique la difficulté de localisation des paramètres de position de ces atomes par la diffraction des rayons X.

Nous avons déterminé les cartes de la densité électronique dans les différents plans de la molécule *4-[(E)-(2-Hydroxyphenyl)iminomethyl] phenoxy}benzene-1,2-dicarbonitrile* en utilisant les paramètres structurales, positionnelles et thermiques, obtenus par l'affinement structurelle, pour cela, nous avons utilisé le logiciel MoPro basé sur le modèle multipolaire de Hansen–Coppens. D'après cette analyse, nous avons constatés qu'il y a une accumulation importante de la densité électronique dans les liaisons de cycle aromatique, de groupement hydroxyle et de liaison double C=N et triple C≡N. De plus, on observe que les doublets libres des atomes d'oxygène et d'azote sont bien localisés.

En outre, nous avons pu de déterminer les propriétés des dérivés de la densité électronique tels les charges nettes atomiques, le moment dipolaire moléculaire et le potentiel électrostatique. Cette étude a été accompagnée par une comparaison avec les résultats des calculs théoriques en utilisant les méthodes de chimie quantique où la modélisation moléculaire a été effectuée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode Hartree-Fock (HF) avec la base de calcul 6-31G(d,p). La détermination du potentiel électrostatique moléculaire nous a permis de déduire les sites électrophiles et les sites nucléophiles de ce composé, de tels sorte que les sites potentiels négatifs sont situés sur les atomes d'oxygène et d'azote par contre les sites potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène. Aussi la valeur du moment dipolaire obtenue est important qui confirme l'existence d'un transfert de charge au sein de la molécule.

Ensuite, nous avons calculé théoriquement les propriétés optiques non linéaires de la molécule étudiée tels que la polarisabilité ( $\alpha$ ), l'hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) et les orbitales frontières (HOMO-LUMO). L'analyse de ces propriétés a montré que la molécule  $C_{21}H_{13}N_3O_2$  a donné les meilleurs résultats en termes de transfert de charges. Aussi, la valeur et l'orientation du moment dipolaire ont montré le caractère électro -donneur du groupement hydroxyphenyl et le caractère électro-accepteur du groupement dicarbonitrile. Ceci vérifie le fait que la molécule étudiée est du type "Push-Pull" et elle est un bon candidat comme un matériau d'optique non linéaire.

Par ailleurs, nous pouvons déduire à partir des cartes de densité, de potentiel électrostatique et des orbitales HOMO et LUMO comment se passe le transfert de charge intramoléculaire. Ainsi que, L'analyse topologique de la densité électronique a permis de caractériser les interactions interatomiques et intermoléculaires et elle confirme l'efficacité du modèle multipolaire dans ce type de composés et aussi la qualité du spectre de diffraction des rayons X.

Cette thèse a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode de Hartree Fock. Les calculs de type ab initio pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser

expérimentalement. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problème n'étaient qu'empiriques et ne permettaient donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétique suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles.

### **PERSPECTIVES :**

En perspective et dans le but d'enrichir notre travail, nous nous intéresseront au calcul des propriétés optiques non linéaires à partir de l'analyse de la densité électronique expérimentale en utilisant les données de diffraction des rayons X.

Aussi, le calcul de l'hyperpolarisabilité du second ordre pourrait renforcer nos résultats en terme d'efficacité en optique non linéaire de notre molécule.

The page features a decorative design with three overlapping circles of varying sizes, each composed of concentric rings in shades of pink. Two thin pink lines intersect at the top left, forming a large 'V' shape that frames the circles. The text 'Travaux liés à la thèse' is centered in a blue, bold, serif font.

# Travaux liés à la thèse

## Travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse

### Publications :

**H. BENAÏSSI**, M. DRISSI, S. YAHIAOUI, Y. MEGROUSS, A. CHOUAÏH, F. HAMZAOUI, Hirshfeld surface analysis, topological features and nonlinear optical properties of phthalonitrile derivative: low temperature experimental charge density and quantum chemistry studies.

Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials, 2018, Volume 10, Number 3, Pages 73-82.

### Communications Internationales:

**H. BENAÏSSI**, S. YAHIAOUI, R. BAHOUSSI, A. CHOUAÏH, F. HAMZAOUI «Etude théorique et expérimentale du transfert de Charge intramoléculaire d'un composé organique  $C_{21}H_{13}N_3O_2$ , Premières Journées Internationales de Chimie Hétérocyclique et ses Applications JICHA 1-2016, ISEFC à Bardo – Tunis, 01 et 02 Juin 2016.

R. BAHOUSSI, **H. BENAÏSSI**, A. CHOUAÏH, N. BENHALIMA «Analyse structurale et calcul théoriques des propriétés photovoltaïques d'un composé organique», Premières Journées Internationales de Chimie Hétérocyclique et ses Applications JICHA 1-2016, ISEFC à Bardo – Tunis, 01 et 02 Juin 2016.

**H. BENAÏSSI**, S. YAHIAOUI, A. CHOUAÏH, F. HAMZAOUI «The moment dipolar and the transfert of charge in the molecular organic» congrès de l'association française de cristallographie AFC, Marseille-France, 04 -07 Juillet, 2016.

**H. BENAÏSSI**, A. CHOUAÏH, N. BOUKABCHA «Ab initio calculation, X-ray charge density analysis and topological features of 4-{4-[(E)-(2-Hydroxyphenyl)iminomethyl]phenoxy}benzene-1,2-dicarbonitrile » International Workshop on Applied Chemistry, Chlef Algeria, December 12-14, 2018.

## **Communications nationales :**

**H.BENAISSI, A.CHOUAIIH** « Etude des propriétés électrostatiques d'un composé organique efficace en optique non linéaire», 4<sup>em</sup> Journée des doctorants, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, 28 Avril 2016.

**H.BENAISSI, A.CHOUAIIH** «Analyse de la densité électronique précise d'un composé organique à propriétés optiques non-linéaires », première conférence nationale sur les CFD et la technologie (CFD & Tech 2016), CRND-Draria-Alger, 2-3 Mai 2016  
02 – 03 Mai 2016.

**H.BENAISSI, A.CHOUAIIH, F. HAMZAOUI** «X-ray structure, ab initio hartree-fock and density functional theory investigations of 1-methyl-2-[(e)-2-(4-methylphenyl) Ethenyl]-4-nitro-1h-imidazole» 5<sup>em</sup> Journée des doctorants *Faculté des Sciences et de la Technologie*, Mostaganem, avril 20, 2017.

## HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS, TOPOLOGICAL FEATURES AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF PHTHALONITRILE DERIVATIVE: LOW TEMPERATURE EXPERIMENTAL CHARGE DENSITY AND QUANTUM CHEMISTRY STUDIES

H. BENAÏSSI<sup>a</sup>, M. DRISSI<sup>a</sup>, S. YAHIAOUI<sup>a</sup>, Y. MEGROUSS<sup>a</sup>, A. CHOUAÏH<sup>a\*</sup>, F. HAMZAOUÏ<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Technology and Solid Properties, University Abdelhamid Ibn Badis of Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algeria

<sup>b</sup>LPFM Académie de Montpellier, France

The Hansen-Coppens multipolar formalism was used to investigate the experimental electron density (ED) distribution of phthalonitrile derivative from single crystal X-ray data. The crystal displays C–H···O and O–H···N intra- and intermolecular interactions. The ED topological investigation of the explored molecule was carried out, from that the electron density  $\rho_{bcp}(r)$  and its Laplacian  $\nabla^2\rho_{bcp}(r)$  at the bond critical points (b.c.p.) have been calculated. The molecular dipole moment and the electrostatic potential were calculated and compared with those obtained using theoretical calculations. The NLO behavior of the title compound was examined by computing the molecular polarizabilities  $\alpha$  and  $\beta$ .

(Received May 6, 2018, Accepted August 6, 2018)

**Keywords:** Electron density, Dipole moment, Electrostatic potential, Hirshfeld Surface, Hyperpolarizability.

### 1. Introduction

As organic materials for electronics and optics, molecular  $\pi$ -conjugated nonlinear optical (NLO) compounds are attractive materials in crystal engineering beside those of inorganic NLO materials [1,2]. These compounds have several applications such as semiconductors, nonlinear optic and photovoltaic materials [3-6]. NLO organic molecules, in general, have an electron-donating unit (e.g. Nitro or Cyano groups), an electron-withdrawing unit (e.g. NR<sub>2</sub> or OR groups) and a transmitter group with double or triple chemical bonds (e.g.  $\pi$ -conjugated aromatic rings) [7]. In addition, incorporating heteroatoms (N, O, S etc.) into the structure of NLO molecules leads to better stability, chemical robustness and increase charge transfer. From this perspective, as important class of organic molecules, phthalonitrile derivatives have various applications in photovoltaic, NLO and other electronic and biological fields [8-12].

As described previously, molecular compounds with NLO properties are constituted by an electron donor (D) and an electron acceptor (A) groups in the two extremities with a conjugated  $\pi$ -electrons system between them. Then, the electronic charge is withdrawn from the donor to the acceptor group by means of the conjugated system. Therefore, a molecular dipole moment occurs from the polarization of the conjugated system giving rise to a charge transfer within the molecule. These kind of compounds are called push-pull materials [13,14]. In the last two decades, several studies on experimental charge density in aromatic push-pull molecules have been reported for their intramolecular charge transfer [15-19]. For this purpose, we have chosen 4-[(E)-(2-hydroxyphenyl) iminomethyl] phenoxy} benzene-1,2-dicarbonitrile, which appears a good candidate for nonlinear optical applications. Besides investigating charge transfer and low temperature experimental charge density in this molecule, we have examined other molecular properties such as topological properties, the dipole moment and the electrostatic potential of the

---

\* Corresponding author: aek\_chouaih@yahoo.fr

title compound. Hirshfeld surface method was used to highlight and quantify the most important molecular interactions in the crystal. Finally, the NLO activity of the molecule is computed. In this work all theoretical calculations were performed using Gaussian 03 program [20].

## 2. Multipolar experimental refinement

Electron density (ED) analysis has been carried out using Hansen-Coppens multipolar atom model [21]. The refinements were performed using MoPro package software [22]. The Hansen-Coppens multipolar refinement enables modeling of the non-spherical fraction of the atomic ED using the atom-centered multipole functions as described by following equation:

$$\rho_i(\vec{r}) = P_c \rho_{core}(\vec{r}) + P_v \kappa^3 \rho_{valence}(\kappa \vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' \zeta \vec{r}) \sum_{m=0}^{m=l} \sum_p P_{lmp} d_{lmp}(\theta, \phi)$$

where  $\rho_{core}$  and  $\rho_{valence}$  are normalized spherically averaged free-atom core and valence densities, respectively;  $R_l(\kappa' \zeta \vec{r})$  is a Slater-type radial function and  $d_{lmp}(\theta, \phi)$  are density normalized real spherical harmonic functions. The populations  $P_v$  and  $P_{lmp}$ , and the dimensionless expansion-contraction parameters  $\kappa$  and  $\kappa'$  are refined against experimental data, while the population  $P_c$  of the core shell remains fixed.  $\zeta$  parameter is described by Hansen-Coppens model. In this work, multipolar refinement equation was developed to the third order ( $l_{max} = 3$ ). The radial function coefficients for H-atoms were  $n_1 = l$  and  $n_1 = 2$  and 3 for non-H atoms. Scattering factors for non-H atoms have been taken from the international tables for X-ray crystallography [23] and for the H-atoms Stewart data were used [24]. During the refinement, isotropic extinction correction has been applied and chemical constraints were imposed in order to limit the number of variables [25].

In parallel, the topological parameters and the molecular dipole moment of the title compound were also estimated. For highlighting the intra- and intermolecular charge transfer nature, the molecular electrostatic potential has been analyzed. All experimental ED deformation and electrostatic potential maps were plotted using the Moporo Viewer program [26]. Crystallographic details and refinement data are summarized in Table 1.

Table 1. Crystallographic and refinement details.

Compound empirical Formula	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Temperature (K)	100(2)
molecular weight	339.34
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$
unit cell parameters	
$a/\text{\AA}$	9.842(3)
$b/\text{\AA}$	13.448(4)
$c/\text{\AA}$	14.061(4)
$\alpha(^{\circ})$	109.940(15)
$\beta(^{\circ})$	96.937(16)
$\gamma(^{\circ})$	104.182(15)
Wavelength ( $\text{\AA}$ )	0.71073
Volume( $\text{\AA}^3$ )	1652.9(9)
Z, calculated density( $\text{mg/m}^3$ )	4, 1.30
Reflections collected/unique observed with $I \geq 2\sigma$	28993/4415
Multipolar refinement	
no. of data in refinement/ $F \geq 2\sigma(F)$	4415
no. of refined parameters	327
$R [F \geq 2\sigma(F)]$	0.004
$wR (F)$	0.012

Goodness-of-fit	1.155
-----------------	-------

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structure description

An Diamond [27] view of the title crystal with labeling scheme, taken from the multipolar refinement, is displayed in Figure 1 together with the optimized structure. The title compound crystallizes in the triclinic system with P-1 as space group. The unit cell parameters are  $a = 9.395(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.577(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.080(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 80.79(1)^\circ$ ,  $\beta = 75.76(1)^\circ$ ,  $\gamma = 63.31(1)^\circ$  and  $V = 861.9(6) \text{ \AA}^3$  [28]. Geometrical parameters have been calculated using the density functional theory (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) method. The experimental structural parameters obtained from X-ray crystal structure are compared with those of optimized geometry.

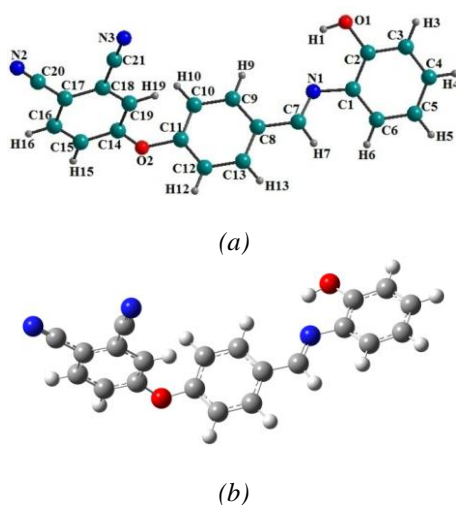


Fig. 1. Numbering of atoms for the title crystal: (a) X-ray structure, (b) optimized structure

#### 3.2. Hirshfeld surface and Fingerprint analysis

Hydrogen bonds are very important dipole interactions in stabilizing the structures. For highlighting intra- and intermolecular interactions, Crystal Explorer program was used to obtain Hirshfeld Surfaces (HS) and fingerprint plots of the title compound [29]. The three-dimensional HS generated for structure of the title compound is presented in Figure 2. In this figure, red colour indicates distances closer than the sum of the van der Waals (vdW) radii, while white is used for distances near the vdW separation, and blue represents longer distances [30]. Figure 3 shows the HS drawn for the crystal with with  $d_{norm}$  selected intermolecular contacts. As indicated in Figure 3, hydrogen bonding close contacts are highlighted by deep red colour. Other close contacts as  $\text{H}\cdots\text{H}$ ,  $\text{C}\cdots\text{H}$ ,  $\text{N}\cdots\text{H}$  and  $\text{C}\cdots\text{C}$  are observed. Furthermore, the decomposed 2D fingerprint maps, shown in Figure 4, were plotted in order to obtain quantitative information about the individual contribution of all interactions in the crystal packing. The 2D fingerprint plots of the title compound are dominated by  $\text{H}\cdots\text{H}$ ,  $\text{N}\cdots\text{H}$  and  $\text{C}\cdots\text{H}$  contacts. As seen in Figure 4, it seems clear that  $\text{H}\cdots\text{H}$  intermolecular contacts, which are inherent to organic molecules, represent the biggest contribution (27.2%) to the fingerprint plot. A pair of symmetrical large sharp spikes in the region of (0.8  $\text{ \AA}$ , 1.25  $\text{ \AA}$ ) are identified which indicating the presence  $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$  intermolecular interactions and comprises 9.5% of the total HS area.

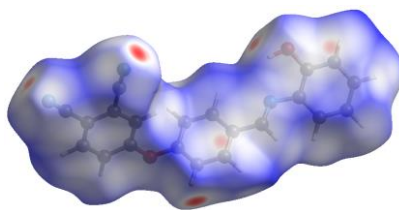


Fig. 2. View of the HS for the title molecule

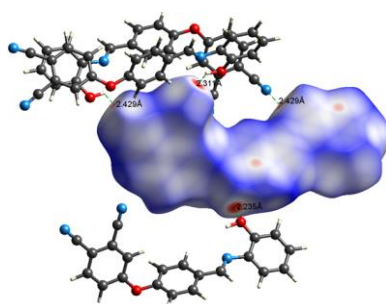


Fig. 3. HS mapped for the title compound with  $d_{norm}$  selected intermolecular contacts

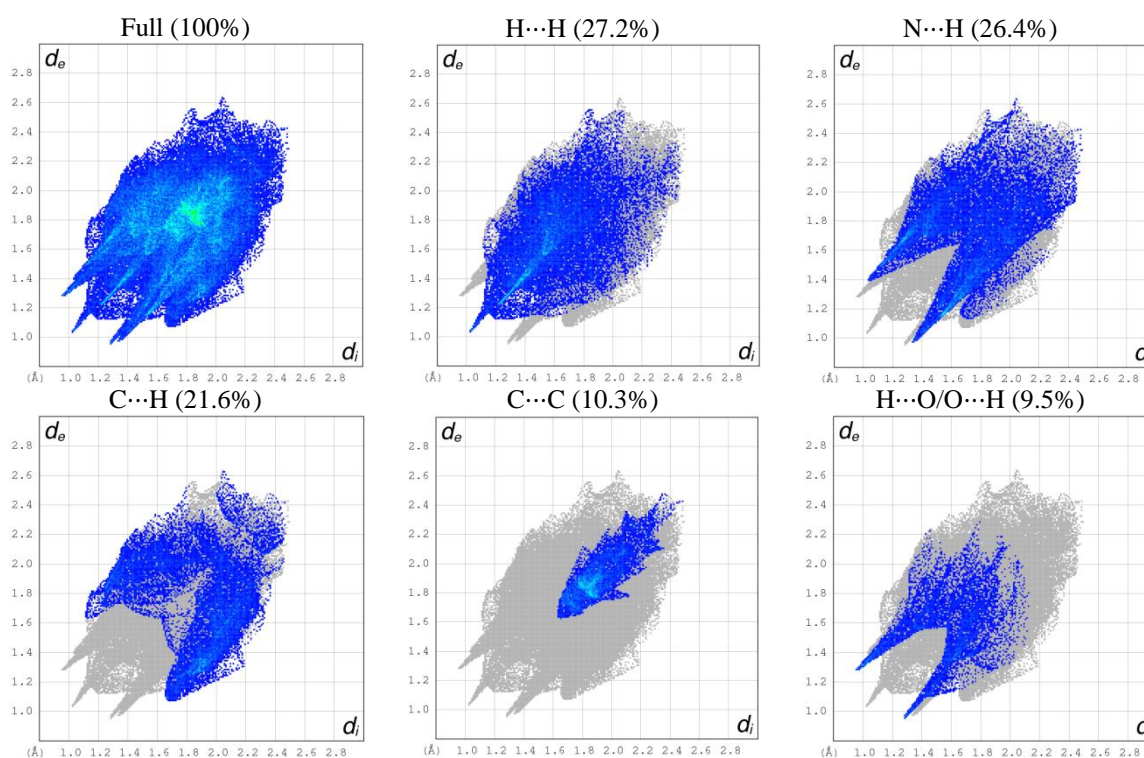


Fig. 4. Fingerprint plots with full and individual contribution of the most interactions

### 3.3. Topological analysis of ED

Topological analysis of the experimental ED was performed with Mopro program. The equation used to calculate the final ED deformation map is:

$$\Delta\rho_{dyn}(\vec{r}) = \rho_{mult}(\vec{r}) - \rho_{sph}(\vec{r})$$

$$= \frac{1}{V} \sum_H [ |F_{mul}(\vec{H})| e^{i\varphi_{mul}(\vec{H})} - |F_{sph}(\vec{H})| e^{i\varphi_{sph}(\vec{H})} ] e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}}$$

Multipole structure factors  $F_{mul}(\mathbf{H})$  were used to obtain this map, where  $F_{sph}(\mathbf{H})$  is evaluated from high-order refinement. The experimental ED deformation maps are shown in Figure 5 with contour map of  $0.05 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ . As can be noticed in Figure 5, the density peaks appear on all the chemical bonds. Figure 5(a) shows the ED in the benzene ring containing atoms from C14 to C19. It can be seen that the ED distribution is practically located on the chemical bonds. Furthermore, symmetrical distribution of electrons along  $\text{C}_{21}=\text{N}_2$  and  $\text{C}_{20}=\text{N}_3$  bonds shows clearly the multi connecting part (triple bond). Figure 5(b) shows the electron density distribution with advanced contours for the same cycle in which are observed the lone-pair charge concentrations of N atoms. To more study the electron density of cyano groups, we have explored a second plane perpendicular to the aromatic ring attached these groups, as can be seen in Figures 5(c) and 5(d). It is noted that the triple bond between the nitrogen and the carbon is rich in electrons due to the valence electrons of nitrogen atoms.

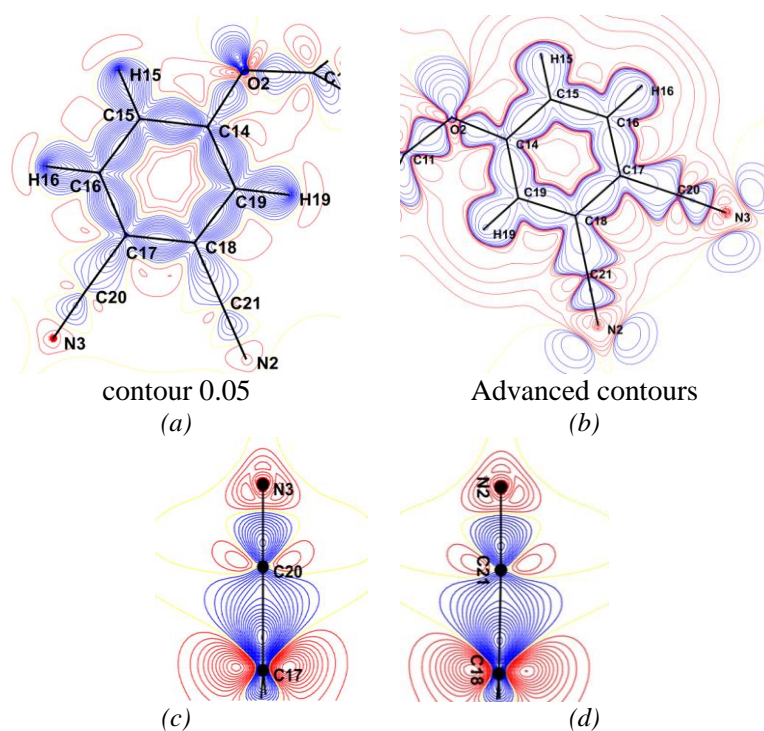


Fig. 5. (Deformation ED maps. Contour map of  $0.05 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ . The blue colour indicate the positive density and the red negative density: (a) Six-membered ring ( $\text{C}_{14}\text{-C}_{19}$ ), (b): Ring ( $\text{C}_{14}\text{-C}_{19}$ ) with advanced contours, (c): Around  $\text{C}_{21}=\text{N}_2$  bond, (d) Around  $\text{C}_{20}=\text{N}_3$  bond).

Quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) and topological analysis of the ED can be used together to characterize chemical bonding [31]. In the QTAIM model, atoms are linked by a bond path and the bond critical point (b.c.p.) is situated at the minimum along this path. Table 2 summarized the b.c.p. properties of the title crystal determined from multipole refinement using X-ray diffraction data. In previous work, Espinosa et al. reported that these properties are assessed to be  $\sim 10\%$  of their values [32]. In the title compound, the chemical bonds are described by (3, -1) b.c.ps which provides confirmation on the covalent nature of the bonds in the molecule. The b.c.p EDs, Laplacian values and corresponding distances show the expected consistency. The ED  $\rho_{bcp}(r)$  of the C5-C6 connection is  $2.14 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ , which is identical to the ED of analogue C-C bonds

given in literature [33]. For the C–N bonds, the EDs at the b.c.ps are different and show alternative values.

Notably, the ED of N1–C1 and N1–C7 bonds widely differ and the values are 1.8454 and 2.4814  $e/\text{\AA}^3$ , respectively. Then, we can see that the N1–C7 bond ED has an important value compared to N1–C1 bond; the N1–C7 density increasing may be assigned to the nature of the two bonds. The EDs of the N–C bonds of the cyano groups are 2.5508  $e/\text{\AA}^3$  (N2–C21) and 2.5685  $e/\text{\AA}^3$  (N3–C20); these densities are in normal range.

Table 2. The ED topological characteristics at the b.c.ps in the title compound.  $d$  is the distance between the two atoms,  $r_1$  and  $r_2$  are the distances from the CP to the atoms,  $\rho$  and  $\nabla^2\rho$  describe the total electron density and its Laplacian,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  are the principle curvatures (eigenvalues of Hessian matrix),  $\varepsilon$  is the ellipticity.

Bond	$d$ (Å)	$r_1$ (Å)	$r_2$ (Å)	$\rho$ ( $e/\text{\AA}^3$ )	$\nabla^2\rho$ ( $e/\text{\AA}^5$ )	$\lambda_1$ ( $e/\text{\AA}^5$ )	$\lambda_2$ ( $e/\text{\AA}^5$ )	$\lambda_3$ ( $e/\text{\AA}^5$ )	$\varepsilon$
N1-C1	1.4913	0.8139	0.6060	1.8454	-11.11	-13.37	-11.98	14.23	0.12
N1-C7	1.27181	0.7928	0.4790	2.4814	-27.85	-19.60	-17.90	9.65	0.10
O1-C2	1.3610	0.8278	0.5331	1.7661	-2.82	-8.90	-8.84	14.92	0.01
C2-C3	1.3827	0.6364	0.7465	1.8299	-10.70	-11.20	-9.71	10.20	0.15
C2-C1	1.3982	0.6506	0.7480	1.7682	-9.42	-10.91	-9.14	10.63	0.19
C3-C4	1.3749	0.6855	0.6894	2.1729	-19.83	-16.31	-13.60	10.08	0.20
C4-C5	1.3882	0.6942	0.6940	2.1374	-18.77	-15.95	-13.29	10.46	0.20
C5-C6	1.3856	0.6931	0.6925	2.1442	-18.99	-16.03	-13.35	10.39	0.20
C6-C1	1.3912	0.7022	0.6890	2.0979	-18.05	-15.85	-12.72	10.52	0.25
O2-C11	1.4117	0.8306	0.5814	1.8323	-9.94	-13.74	-12.62	16.42	0.09
O2-C14	1.3657	0.8308	0.5352	1.9678	-14.33	-15.17	-13.40	14.21	0.13
C7-C8	1.5497	0.7501	0.7097	1.9654	-15.12	-14.60	-12.08	11.56	0.21
C8-C9	1.3877	0.6989	0.6889	2.1505	-19.12	-16.23	-13.45	10.56	0.21
C8-C13	1.3941	0.7021	0.6920	2.1304	-18.64	-16.05	-13.29	10.70	0.21
C9-C10	1.3838	0.6913	0.6925	2.1500	-19.10	-16.08	-13.39	10.37	0.20
C10-C11	1.3883	0.6891	0.6992	2.1714	-19.75	-16.87	-13.38	10.50	0.26
C11-C12	1.3688	0.6895	0.6793	2.2316	-21.27	-17.46	-13.86	10.05	0.26
C12-C13	1.3842	0.6932	0.6910	2.1495	-19.06	-16.07	-13.39	10.39	0.20
C14-C15	1.3856	0.6980	0.6876	2.1799	-19.93	-16.94	-13.44	10.45	0.26
C15-C16	1.3759	0.6884	0.6875	2.1745	-19.71	-16.32	-13.59	10.20	0.20
C16-C17	1.3864	0.6905	0.6959	2.1496	-19.26	-16.27	-13.47	10.47	0.21
C17-C18	2.1496	0.6994	0.6991	2.1208	-18.70	-16.18	-13.30	10.78	0.22
C18-C19	1.3841	0.6945	0.6895	2.1569	-19.44	-16.34	-13.52	10.43	0.21
C14-C19	1.3896	0.7000	0.6897	2.1670	-19.64	-16.82	-13.34	10.52	0.26
C17-C20	1.4383	0.7583	0.6800	1.6388	-6.61	-9.74	-8.78	11.91	0.11
C18-C21	1.4360	0.7575	0.6785	1.6461	-6.71	-9.77	-8.83	11.89	0.11
N2-C21	1.1481	0.7257	0.4224	2.5508	-3.83	-17.86	-17.86	31.89	0.00
N3-C20	1.1432	0.7231	0.4202	2.5685	-2.76	-18.12	-18.12	33.49	0.00

### 3.4. Laplacian of ED

The Laplacian  $\nabla^2\rho_{bcp}(r)$  is defined as the second derivative of ED  $\rho_{bcp}(r)$ , which provides information regarding the chemical bonds in the crystal. A negative value ( $\nabla^2\rho_{bcp}(r) < 0$ ) of the Laplacian indicates that the charges are localized and the interaction is an open shell type. However, a positive value ( $\nabla^2\rho_{bcp}(r) > 0$ ) denotes that the charges are depleted and the interaction is a closed shell type. The experimental Laplacian of ED of the molecule has been calculated (Table 2). The Laplacian value for the N1–C7 bond is stronger ( $-27.85 e/\text{\AA}^5$ ) than on the N1–C1 bond ( $-11.11 e/\text{\AA}^5$ ) which indicates that the N1–C7 bond has a  $\pi$  character. The low values are observed for the N2–C21 and N3–C20 bonds which are  $-3.83$  and  $-2.76 e/\text{\AA}^5$ , respectively. The total ED at the C–C bond b.c.ps in the benzene rings exhibits an alternation of values slightly below and above the average value ( $2.1157 e/\text{\AA}^3$ ), which is consistent with a

difference in their bond lengths. From the results, intramolecular bonds have Laplacian at the b.c.p with negative values indicating the covalent character of these bonds. Fig. 6 shows the Laplacian maps of ED  $\nabla^2\rho_{bcp}(r)$  of the title molecule.

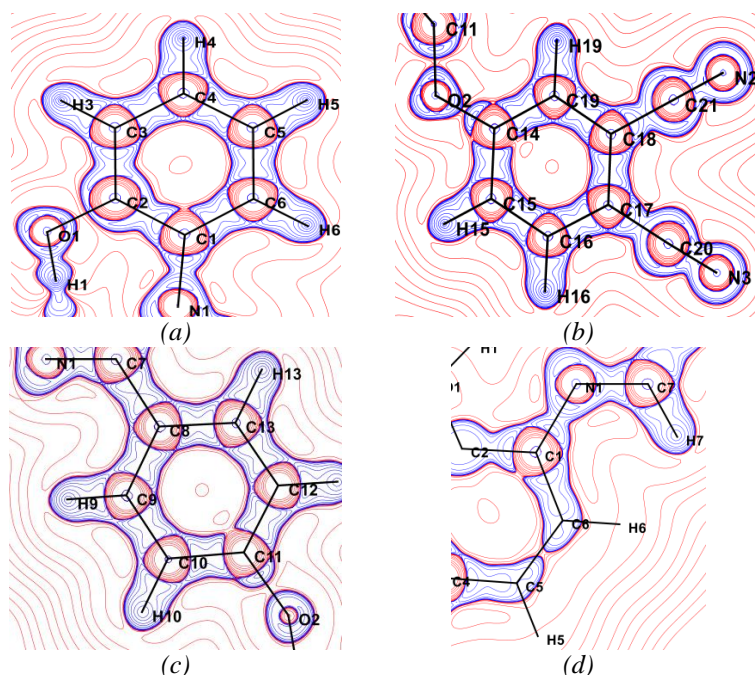


Fig. 6. (Experimental Laplacian of the ED of the title compound: (a) C1-C6 cycle, (b) C14-C19 cycle, (c) C8-C13 cycle and (d) plane of C1, N1, C7 atoms. Positive and negative contours are indicated by blue and red lines, respectively).

### 3.5. Molecular dipole moment

The experimental dipole moment was calculated from the population coefficients of the ED as described in the following equation:

$$\mu = \sum_i q_i r_i + \sum_i \frac{4n+3}{3k_i''} (P_{xi}i + P_{yi}j + P_{zi}k)$$

where  $r_i$  are position of atoms,  $q_i$  atomic charges and  $P_i$  are the population coefficients.

From theoretical calculations, the molecular dipole moment ( $\mu$ ) can be obtained using the following equation:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

The magnitudes of different components are depicted in Table 3. The highest value of dipole moment equal to **10.56 D** was obtained with HF/6-31G(d,p). From theoretical and experimental results, dipole moment values are very close.

Table 3. Components of the dipolar moment.

Dipole moment	X-ray	6-31G(d,p)	
		HF	DFT
$\mu_x$	5.38	-10.37	9.66
$\mu_y$	2.51	-0.29	-1.68
$\mu_z$	-6.60	2.01	-0.57
$\mu$ (D)	9.61	10.56	9.82

### 3.6. Electrostatic potential

Generally, the electrostatic potential (ESP) may be obtained from X-ray diffraction data or by quantum chemical calculation using theoretical methods. Hence, reactive areas for nucleophilic and electrophilic attacks can be predicted by ESP determination. For our molecule, as can be seen in Figure 9(a), the ESP map provided by the multipolar refinement is plotted on an ED isosurface. Figure 9(b) shows the theoretical ESP map computed with DFT/B3LYP/6-31G(d,p) level of theory. As can be noted, experimental and theoretical results are wholly similar. From these results and as expected, oxygen and nitrogen atoms, namely O1, O2, N1, N2 and N3, constitute the most electronegative region which are favorable sites for electrophilic attack. Whereas, the aromatic carbon and hydrogen atoms represent the electropositive region implying that these areas are favorable sites for nucleophilic attack.

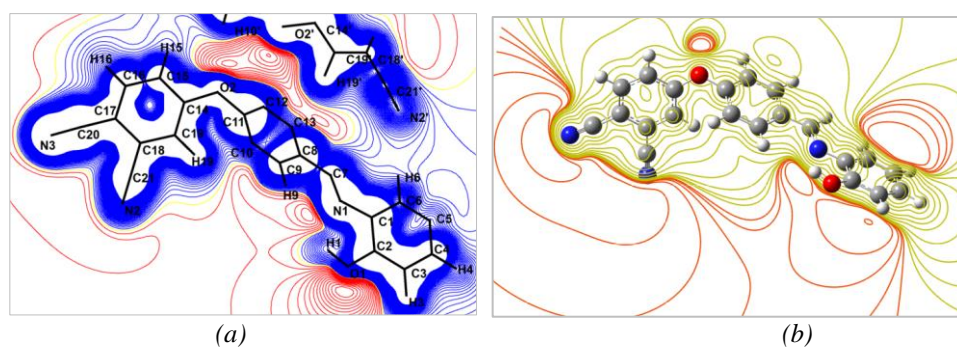


Fig. 7. (Electrostatic potential map: (a) experimental, (b) theoretical)

### 3.7. Non-linear optical properties

For organic NLO materials, the origin of nonlinear behavior has been studied by conducting theoretical and experimental studies [34]. Theoretical calculation plays a significant role in understanding the structure-property relationship which is able to help in designing novel NLO materials. In this context and to understand this phenomenon regarding the investigated molecule, we have seen that it is indispensable to extend this study to the determination of the polarizability  $\alpha$  and the first hyperpolarizability  $\beta$ .

NLO computations were accomplished with the help of quantum chemical methods in particular Hartree-Fock (HF), density functional theory (DFT/B3LYP) and Møller-Plesset (MP2), using 6-31G(d,p) basis set. In addition, PM6 semi-empirical method was used for comparison. The following conventional equations were used to estimate the isotropic polarizability ( $\alpha$ ) and the first hyperpolarizability ( $\beta$ ) tensors:

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

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}$$

The whole equation for computing  $\beta$  magnitude is given below:

$$\beta = \left[ (\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2}$$

As  $\beta$  is depicted by a  $3 \times 3 \times 3$  matrices and using symmetry reported by Kleinman [35], the 3D matrix is reduced to 10 components which are provided by Gaussian program output. These tensors are given in atomic units (a.u.) and were converted into electrostatic units. ( $\alpha$ : 1 a.u. =  $0.1482 \times 10^{-24}$  esu ;  $\beta$ : 1 a.u. =  $8.6393 \times 10^{-33}$  esu).

Usually, the ONL activity is directly related to the values of polarizability and hyperpolarizability. The calculated polarizability ( $\alpha$ ) obtained with B3LYP/6-31G(d,p) basis set is equal to  $4.16 \times 10^{-23}$  esu. As it can be seen from results, the diagonal components are dominant in the computed  $\alpha_{ij}$  tensors. The most important  $\beta$  value of the title molecule is about  $28.60 \times 10^{-30}$  esu calculated with B3LYP/6-31G(d,p). Thus, computed low  $\beta$  value for the title molecule ( $7.92 \times 10^{-30}$  esu obtained at HF/6-31G(d,p)) compared to that of urea ( $0.1947 \times 10^{-30}$  esu) is about 40 times. Therefore, these results indicate that the title molecule have significant NLO comportsment.

*Table 4 Polarizability ( $\alpha$ ) and hyperpolarizability ( $\beta$ ) values of the  $C_{21}H_{13}N_3O_2$  molecule obtained by HF, DFT/B3LYP and MP2 methods using 6-31G(d,p) basis set along with the PM6 semi-empirical method.*

Parameters	6-31G(d,p)			Semi-empirical
	HF	B3LYP	MP2	PM6
$\alpha_{xx}$	390.2964	465.7878	407.4428	421.8077
$\alpha_{xy}$	15.02653	18.8256	12.6857	8.2429
$\alpha_{yy}$	225.4678	239.8304	226.6486	245.4505
$\alpha_{xz}$	21.0753	23.8456	24.4272	25.0909
$\alpha_{yz}$	-12.8424	-12.7107	-13.3427	-25.4878
$\alpha_{zz}$	132.6304	135.6834	132.1775	83.0214
$\alpha$ (a.u.)	249.4648	280.4338	255.4229	250.0932
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	3.70	4.16	3.79	3.71
$\beta_{xxx}$	-660.8563	-2779.2423	-737.5176	-1228.6113
$\beta_{xxv}$	-11.0110	-386.7662	100.5222	270.1538
$\beta_{xyv}$	-198.2574	-451.2439	-228.9185	-504.3075
$\beta_{yyv}$	-42.8007	-88.1472	-9.8316	-197.6946
$\beta_{xxz}$	216.0340	299.6127	140.6112	257.0459
$\beta_{xyz}$	29.8719	31.0707	-18.4788	128.7675
$\beta_{yyz}$	38.2386	47.4493	49.4161	70.9631
$\beta_{xzz}$	-11.4215	-16.2864	12.6578	-23.8150
$\beta_{yzz}$	-42.0396	-55.2616	-38.4982	-63.6251
$\beta_{zzz}$	15.3861	25.5480	20.7067	28.8778
$\beta$ (u.a)	916.3704	3310.8089	978.1748	1792.6406
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	7.92	28.60	8.45	15.50

#### 4. Conclusions

The experimental charge density of phthalonitrile derivative was investigated by means of multipolar refinement using single crystal X-ray diffraction data collected at low temperature. Directional C–H···O and O–H···N intermolecular interactions have been highlighted using Hirshfeld surface analysis. The close contacts with their individual contributions were established by the fingerprint plots. The high quality of the ED is confirmed by the accumulation of deformation densities on the chemical bonds obtained from multipolar refinement. In order to investigate the electrostatic behavior of the crystal, the X-ray charge density study was carried out.

The experimental electrostatic potential was determined and compared to that computed using DFT method. In addition, ESP maps show that the hydrogen atoms represents the positive potential regions while the electronegative atoms constitute the negative potential regions. Negative and positive regions in the molecule are very important for establishing intra- and intermolecular contacts. Nonlinear optical properties have been calculated using computational methods. This study reveals that the title molecule has a significant hyperpolarizability and can be used to develop NLO materials. Finally, structural details, topological, electrostatic and NLO properties reported in this study can be helpful for phthalonitrile derivatives designing.

## References

- [1] S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Rev.* **107**, 923 (2007).
- [2] Ch. Bosshard, R. Spreiter, L. Degiorgi, P. Gunter, *Phys. Rev.* **B66**, 205107 (2002)
- [3] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew Chem Int Ed.* **47**, 4070 (2008).
- [4] G. S. He, L. S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad, *Chem Rev.* **108**, 1245 (2008).
- [5] J. A. Delaire, K. Nakatani, *Chem Rev.* **100**, 1817 (2000).
- [6] M. Kivala, F. Diderich, *Acc Chem Res.* **42**, 235 (2009).
- [7] F. Bureš, J. Kulhánek, T. Mikysek, J. Ludvík, J. Lokaj, *Tetrahedron Lett.* **51**, 2055 (2010).
- [8] C. C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vols. **1-4**, VCH, New York, 1996.
- [9] M. Okutan, F. Yakuphanoglu, O. Köysal, M. Durmuş, V. Ahsen, *Spectrochim. Acta Part A* **67**, 531 (2007).
- [10] C. M. Allen, W. M. Sharman, J. E. Van Lier, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **5**, 161 (2001).
- [11] A. Wang, L. Long, C. Zhang, *J. Incl Phenom Macrocycl Chem.* **71**, 1 (2011).
- [12] P. Sen, G. Yaşa Atmaca, A. Erdoğan, N. Dege, H. Genç, Y. Atalay, S. Zeki Yildiz, *Journal of Fluorescence* **25**(5), 1225 (2015).
- [13] Ch. Bosshard, K. Sutter, P. H. Pretre, J. Hulliger, M. Florsheimer, P. Kaatz, P. Gunter, *Organic Nonlinear Optical Materials, Advances in Nonlinear Optics*, vol. **1**, Gordon and Breach, Amsterdam. (1995).
- [14] H. S. Nalwa, S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [15] Y. Megrouss, N. Benhalima, R. Bahoussi, N. Boukabcha, A. Chouaih, F. Hamzaoui, *Chin. Phys. B* **24**(10), 106103 (2015).
- [16] F. Hamzaoui, F. Baert, J. Zyss, *J. Mater. Chem.* **6**, 1123 (1996).
- [17] M. Drissi, A. Chouaih, Y. Megrouss, F. Hamzaoui, *Journal of Crystallography*, **2013**, ID 326457 (2013).
- [18] N. Boubegra, A. Chouaih, M. Drissi, F. Hamzaoui, *Chin. Phys. B* **23**(1), 016103 (2014).
- [19] R. Srinivasa Gopalan, G. U. Kulkarni, M. Ravi, C. N. R. Rao, *New J. Chem.* **25**, 1108 (2001).
- [20] M. J. Frisch, et al., *Gaussian 03, Revision B.04*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, 2003.
- [21] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst. A* **34**, 909 (1978).
- [22] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte, *J. Applied Crystallography* **38**, 38 (2005).
- [23] E. Prince, A. J. C. Wilson, *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. **C**, 2nd edition, Kluwer Academic, Boston, Mass, USA, 1999.
- [24] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *The Journal of Chemical Physics* vol. **42**(9), 3175 (1965).
- [25] P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford, New York, NY, USA, 1997.
- [26] B. Guillot, *Acta Cryst. A* **68**, 204 (2012).
- [27] K. Brandenburg, *Diamond, Crystal Impact GbR*, Bonn, Germany, 1999.
- [28] H. Tuncer, A. O. Görgülü, T. Hökelek, *Acta Cryst. E* **68**, 565 (2012).
- [29] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. Mckinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackmann, *Crystal Explorer 3.0*, University of Western Australia, Perth, 2007.
- [30] J. J. Mckinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackmann, *Chem. Commun.* 3814 (2007).
- [31] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, UK, 1990.
- [32] E. Espinosa, M. Souhassou, H. Lachekar, C. Lecomte, *Acta Cryst. B* **55**, 563 (1999).
- [33] M. Kubicki, T. Borowiak, G. Dutkiewicz, M. Souhassou, C. Jelsch, C. Lecomte, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3706 (2002).
- [34] D. Sajan, H. J. Ravindra, M. Neeraj, I. Hubert Joe, *Vibrational Spectroscopy* **54**, 72 (2010).
- [35] D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **126**, 1977 (1962).

## Résumé

Le travail présenté dans ce manuscrit est consacré à l'étude de la distribution de la densité électronique par diffraction des rayons X haute résolution de la molécule 4- {4 - [(E) - (2-hydroxyphényl) iminométhyl] phénoxy} benzène- 1,2-dicarbonitrile de formule chimique  $C_{21}H_{13}N_3O_2$ . Ce composé appartient à la famille des matériaux organiques à propriétés optiques non linéaires. Cette étude expérimentale est suivie par une étude théorique par les méthodes Hartree-Fock (HF) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT / B3LYP) en utilisant la base de calcul 6-31G (d,p) dans le but de déterminer la géométrie la plus stable de la molécule  $C_{21}H_{13}N_3O_2$ . L'analyse de la densité de charge nécessite un affinement multipolaire des données de diffraction X obtenue à une basse température. Cet affinement a été réalisé à l'aide du modèle de Hansen-Coppens implémenté dans le logiciel Mopro-15. La distribution de la densité de charge est décrite en détails pour mettre en évidence le transfert de charge au sein de la molécule. La connaissance de la densité de charge précise ainsi que les paramètres d'agitation thermique de notre molécule nous a permis de remonter aux grandeurs physiques électrostatiques du composé, telles que les charges nettes atomiques, le potentiel électrostatique au voisinage de la molécule ainsi que le moment dipolaire. La bonne qualité des cartes de densité obtenues témoigne de la qualité des données de diffraction X ainsi que la validité du modèle utilisé (modèle multipolaire de Hansen-Coppens) qui est actuellement le plus utilisé. Le moment dipolaire électrique  $\mu$ , la polarisabilité  $\alpha$  et l'hyperpolarisabilité  $\beta$  ont été calculés en utilisant les méthodes DFT et HF. Les calculs des frontières des orbitales moléculaires montrent clairement la relation inverse de l'écart HOMO-LUMO avec l'hyperpolarisabilité statique totale. Il convient de noter que l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques était satisfaisant.

## Mots clés:

Densité électronique, Moment dipolaire, Potentiel électrostatique, Hyperpolarisabilité.

## Abstract

The work presented in this manuscript is devoted to the study of the electron density distribution using high resolution X-ray diffraction data of the 4- {4 - [(E) - (2-hydroxyphenyl) iminomethyl]phenoxy} benzene - 1,2-dicarbonitrile with chemical formula  $C_{21}H_{13}N_3O_2$ . This compound belongs to the family of organic materials with non-linear optical properties. The experimental study is followed by a theoretical study using the Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT / B3LYP) methods with the 6-31G (d,p) computation basis set to determine the most stable geometry of the  $C_{21}H_{13}N_3O_2$  molecule. Charge density analysis requires a multipolar refinement of the X-ray diffraction data obtained at a low temperature. The refinement was carried out using the Hansen-Coppens model implemented in the Mopro-15 software. The charge density distribution is described in detail to highlight the charge transfer within the molecule. The knowledge of the precise charge density and thermal parameters of our molecule has allowed us to determine the electrostatic physical quantities of the compound, such as net atomic charges, the electrostatic potential in the vicinity of the molecule and the molecular dipole moment. The good quality of the density maps obtained indicates the high quality of the collected X-ray diffraction data and the validity of the model used (Hansen-Coppens multipolar model) which is currently the most widely used. The electric dipole moment  $\mu$ , the polarizability  $\alpha$  and the hyperpolarizability  $\beta$  were calculated using the DFT and HF methods. Calculations of the frontier molecular orbitals (FMO's) show clearly the inverse relationship of the HOMO-LUMO gap with the total static hyperpolarizability. It should be noted that the agreement between the experimental and theoretical results was satisfactory.

**Keywords:** Electron density, Dipolar moment, Electrostatic potential, Hyperpolarizability.

## ملخص

تم تكريس العمل المقدم في هذه المخطوطة لدراسة توزيع كثافة الإلكترونات بواسطة حيود الأشعة السينية عالية الدقة للجزي 4- {4 - [(E) - (2-hydroxyphényl) iminom éthyl] phénoxy} benzène- 1,2-dicarbonitrile دو الصيغة الكيميائية  $C_{21}H_{13}N_3O_2$ , ينتمي هذا المركب إلى عائلة المواد العضوية ذات الخصائص البصرية غير الخطية. تتبع هذه الدراسة التجريبية دراسة نظرية باستخدام طريقة هارترى- فوك (FH) ونظرية الكثافة الوظيفية (B /TFD3PYL) باستخدام قاعدة حساب 6-31G( d,p) من أجل تحديد الهندسة الأكثر استقرارا للجزيء  $C_{21}H_{13}N_3O_2$ . يتطلب تحليل كثافة الشحنة صقل متعدد الأطياف لبيانات حيود الأشعة السينية التي يتم الحصول عليها عند درجة حرارة منخفضة. تم تنفيذ هذا التحسين باستخدام نموذج Hansen-Coppens الذي تم تنفيذه في برنامج MOPRO-15. يوصف توزيع كثافة الشحنة بالتفصيل لتسليط الضوء على نقل الشحنة داخل الجزيء. سمحت لنا معرفة كثافة الشحنة الدقيقة وكذلك معاملات التحريك الحراري لجزيئنا بالرجوع إلى المقادير الفيزيائية الإلكترونية للمركب مثل الشحنات الذرية الصافية، الكمون الإلكترونيات في محيط الجزيء وكذلك عزم ثنائي القطب. تدل الجودة الجيدة لخرائط الكثافة التي تم الحصول عليها على جودة بيانات حيود الأشعة السينية وكذلك صحة النموذج المستخدم (نموذج متعدد الأطياف ل هانسن-كوبنس) والذي يعد حاليًا الأكثر استخدامًا

تم حساب عزم ثنائي القطب الكهربائي  $\mu$ , الاستقطاب  $\alpha$  والافراط في الاستقطاب  $\beta$  باستخدام طريقة TFD و FH. تظهر الحسابات الحدودية المدارية الجزيئية العلاقة العكسية للفرق HOMO-LUMO مع فرط الاستقطاب الساكن الإجمالي.

تجدر الإشارة إلى أن الاتفاق بين النتائج التجريبية والنظرية كان مرضيا. .

### الكلمات المفتاحية:

كثافة الإلكترون، عزم ثنائي القطب، الكمون الإلكتروني، فرط الاستقطاب.