



HAL
open science

Préparation, caractérisation et propriétés optiques non linéaires de composés semi-organiques

Karim Bouchouit

► **To cite this version:**

Karim Bouchouit. Préparation, caractérisation et propriétés optiques non linéaires de composés semi-organiques. Physique [physics]. Université d'Angers, 2008. Français. NNT: . tel-00433814

HAL Id: tel-00433814

<https://theses.hal.science/tel-00433814>

Submitted on 20 Nov 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université d'Angers – Université de Constantine

Université d'Angers

N° d'ordre : 907

Préparation, caractérisation et propriétés optiques non linéaires de composés semi-organiques

Présentée et soutenue publiquement le 24 Mai 2008
pour l'obtention du

Doctorat es Science de l'Université de Constantine
Doctorat de l'Université d'Angers

(Spécialité Physique)

par
Karim BOUCHOUIT

Composition de jury

Président : Mustapha Bencharif Professeur, Université de Constantine, Algérie

Rapporteurs : Jean Ebothé Professeur, Université de Reims, France

Miloud Sebais Professeur, Université de Constantine, Algérie

Examineurs : Salah Aida Professeur, Université de Constantine, Algérie

Mina Bakasse Professeur, Université de Chouaib Dokkali, El Jadida,
Maroc

Aurelia Meghea Professeur, Université Polytechnique de Bucarest,
Roumanie

Nourredine Benali-Cherif Professeur, Co-Directeur de Thèse, Centre
Universitaire de Khenchela, Algérie

Bouchta Sahraoui Professeur, Co-Directeur de Thèse, Université
d'Angers, France

Dédicace

Je dédie cette thèse :

A mes parents

*A ma femme, à mes frères et mes
sœurs*

A mes amis

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

Remerciements

Cette thèse a été réalisée en co-direction entre l'université Mentouri de Constantine, Algérie et l'Université d'Angers, France dans le Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications (POMA).

Je remercie très chaleureusement et exprime ma profonde gratitude au Professeur Benali-Cherif Nourredine pour m'avoir proposé ce sujet de thèse aux frontières de la chimie et de la physique, pour m'avoir encadré et permis de m'épanouir tant au niveau professionnel que privé. Pour sa disponibilité, sa rigueur, ses précieux conseils, son assistance, sa patience, je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée pendant toute la réalisation de ma thèse et pour nos nombreux échanges scientifiques.

Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement le Professeur Sahraoui Bouchta pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir dirigé ma thèse. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines et pour m'avoir apporté toute son énergie et son dynamisme pour faire de la recherche. Toutes ses qualités ainsi que son savoir dans des domaines scientifiques très diversifiés ont fortement contribué à la réalisation de ce travail. C'est lui qui m'a donné goût à l'optique non linéaire pendant mon stage.

Je tiens à remercier les professeurs Bencharif Mustapha pour présider ce travail et Jean Ebothé, et Miloud Sebais pour le temps qu'ils m'ont accordé pour rapporter ce travail de thèse.

Mes remerciements très vifs s'adressent également aux Professeurs Aurelia Meghea, Mina Bakasse, Salah Aida qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury.

Je tiens à remercier également le Professeur André Monteil pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je voudrais également remercier Messieurs Zacaria Essaidi, Jérôme Luc, Robert Czaplicki pour leurs aides à surmonter les difficultés expérimentales.

Tous mes remerciements à : Derbal Hassina, Chaeib Abderrahmane, Sofiani Zouhair, Bouras Djouher, Eljouad Mohamed, Taouri Abdelillah, Kamal Warzaki, Dr. Beata Derkowska, Dr.

Anna Migalska-Zalas, Dr. Abdelkrim El Ghayoury, Dr. Slimane Dahaoui, El-Eulmi Bendeif pour leur soutien et leur gentillesse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Ministère de l'Enseignement Supérieur Algérien pour son soutien financier.

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble des personnes du laboratoire POMA qui m'ont accueilli et bien accepter et supporter mes bonnes et mauvaises humeurs.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre 1	
1. Matériaux	5
1.1. Préparation	7
2. Bi(D-Phenylglycinium nitrate)	10
2.1. Introduction	10
2.2. Résolution et affinement de la structure	11
2.3. La description de la structure	12
2.3.a. Le groupement NO_3^-	12
2.3.b. Les cations organiques $\text{NC}_8\text{H}_{10}\text{O}_3^+$	13
2.3.c. Liaisons hydrogène	15
3. 2-Méthoxyanilinium Nitrate	18
3.1. Introduction	18
3.2. Patrie expérimentale	18
3.3. Etude cristallographique	18
3.3.a. Enregistrement des Intensités	18
3.3.b. Résolution et affinement de la structure	18
3.4. Description de la Structure	20
3.4.a. Environnement des Anions Nitrates	21
3.4.b. Les Cations Organiques	23
3.4.c. Liaisons Hydrogène	24
4. Etude structurale du composé Quinolinium Nitrate	27
4.1. Introduction	27
4.2. Patrie expérimentale	27
4.3. Etude cristallographique	27
4.3.a. Enregistrement des intensités	27
4.3.c. Résolution et affinement de la structure	27
4.4. Description de la structure	29
4.4.a. L'anion nitrate NO_3^-	30

4.4.b. Le cation organique $C_9H_8N^+$	31
4.4.c. Liaisons hydrogène	32
5. Guaninium Dinitrate hydrate	34
5.1. Etude cristallographique	34
5.2. Enregistrement des Intensités	34
5.3. Résolution et affinement de la structure	35
5.4. Description de la Structure	35
5.4.a. Environnement des Anions Nitrates	36
5.4.b. Les Cations Organiques	37
5.4.c. Liaisons Hydrogène	38
5.4.d. Projections des Entités de la Structure	40
5.4.e. Discussion des Projections	42
6. Cytosinium Nitrate	43
6.1. Enregistrement des intensités	43
6.2. Résolution et affinement de la structure	44
6.3. Description de la structure	45
6.3.a. La partie anionique	45
6.3.b. La partie cationique $C_4H_6N_3^+$	46
6.3.c. Liaisons hydrogène	48
7. Etude structurale du composé Biquinolinium Sulfate Hydraté	50
7.1. Introduction	50
7.2. Patrie expérimentale	50
7.3. Etude cristallographique	50
7.3.a. Enregistrement des intensités	50
7.3.b. Résolution et affinement de la structure	50
7.4. Description de la structure	52
7.4.a. L'anion sulfate SO_4^{-2}	53
7.4.b. Les cations organiques $C_9H_8N^+$	54
7.4.c. Liaisons hydrogène	56
8. Structure cristalline de p-Nitroanilinium bisulfate	59
8.1. Introduction	59
8.2. Enregistrement des intensités	59
8.3. Résolution et affinement de la structure	59
8.4. Description de la structure	61

8.4.a. L'anion bisulfate	62
8.4.b. Le cation organique $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$	63
8.4.c. Liaisons hydrogène	64
9. Conclusion	67
Chapitre 2	
1. Approche théorique	69
1.1. Introduction	69
1.2. Mélange quatre ondes dégénéré et applications de la conjugaison de phase	69
2. Approche théorique	71
2.1. Mélange quatre ondes dégénéré sans absorption	71
2.2. Mélange quatre ondes dégénéré avec absorption	74
3. Étude expérimentale	76
3.1. Introduction	76
3.2. Étude de l'absorption avec un milieu absorbant linéaire	76
3.3. Étude de l'absorption avec un milieu absorbant non linéaire	77
3.4. Étude de l'absorption avec un milieu absorbant linéaire et non linéaire	78
4. Technique de la génération d'harmoniques	78
4.1. Génération du Troisième Harmonique	78
4.2. Génération du second Harmonique	80
4.3. La méthode de mesures de franges de Maker	82
Chapitre 3	
1. Techniques expérimentales	85
1.1. Description du montage du mélange quatre ondes dégénéré	85
1.2. La Génération du Troisième Harmonique	88
1.3. La Génération du deuxième Harmonique	89
2. Techniques d'élaboration de couches minces utilisées	90
2.1. Evaporation par effet Joule	90
2.2. Dépôt à la tournette	91
Chapitre 4	
1. Résultats sur le Mélange Quatre Ondes Dégénéré (DFWM)	94
1.1. Introduction	94

1.2. Les composés semi-organiques à base de p-nitroaniline	94
1.3. Les composés semi-organiques à base de quinoléine	97
1.4. Les composés semi-organiques mixtes	101
2. Résultats sur la Génération de Second Harmonique (GSH)	104
2.1. Molécules pour l'ONL quadratique	104
2.1.1. Molécules à caractère dipolaire	105
2.1.2. Molécules à caractère octupolaire	105
2.1.3. Molécules semi-organiques	106
2.2. Calibrage	107
2.3. Composés hybrides à base d'acide aminé	107
2.4. p-nitroanilinium bisulfate	109
2.4.2. Analyse thermique différentielle (DSC)	111
3. Résultats de la Génération de Troisième Harmonique (GTH)	112
3.1. Echantillon à base de p-Nitroaniline	112
3.2. Echantillon à base de quinoléine	113
4. Conclusion	114
Conclusion générale et perspectives	117
Référence	120
Liste des publications et communications	123
Publications	127
Communications	128

Introduction générale

Introduction Générale

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

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

La première observation d'un phénomène optique non linéaire (ONL) a été faite par Franken en 1961 [1] juste après l'invention du laser. Il s'agissait du doublement de fréquence d'une onde après qu'elle ait traversé un cristal de quartz. Depuis lors, les propriétés ONL sont très étudiées pour leurs multiples applications en photonique (équivalent optique de l'électronique) [2-5]. Bien que les composés ferroélectriques tels que LiNbO_3 [6, 7] constituent la quasi-totalité des matériaux disponibles commercialement, les systèmes moléculaires apparaissent très prometteurs du fait de leurs réponses ONL élevées [8] et de leur capacité à faire coexister plusieurs propriétés sur une même entité [9, 10] ce qui pourrait conduire à une commutation de l'une des propriétés par l'intermédiaire de l'autre, et amener à de nouvelles applications [11-14].

L'étude des cristaux organiques pour l'ONL a démontré la flexibilité de la synthèse chimique pour concevoir des molécules possédant des non-linéarités importantes. Récemment, la variété des cristaux semi-organiques a été développée pour des applications d'optique non linéaire. La combinaison des composés organiques, plus particulièrement les acides aminés avec les acides minéraux donne naissance à de nouveaux cristaux semi-organiques présentant des propriétés optiques non linéaires très larges [15-25], susceptibles de défier les matériaux inorganiques

établis comme le potassium dihydrogène-phosphate (KDP). Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une étude de la relation structure - propriétés au sein de cette famille semi-organique, en recherchant de nouvelles molécules pour l'ONL.

Ce mémoire est devisé en quatre chapitres principaux.

Le premier chapitre de thèse est constitué de deux parties :

La première partie décrit la synthèse de nouveaux matériaux semi-organiques à base d'acides aminés, bases azotées ou amines et acides minéraux possédant des comportements physiques spécifiques pouvant résulter d'un couplage de propriétés (organiques-inorganiques).

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation de sept composés (sous-cités) semi-organiques par diffraction des rayons X sur monocristal. Dans cette partie nous présenterons aussi la description détaillée des liaisons hydrogène responsables de la stabilité et de la cohésion des composés semi-organiques.

- D-Phenylglycinium Nitrate
- 2-Methoxyanilinium Nitrate
- Quinolinium Nitrate
- Guaninium Dinitrate hydrate
- Cytosinium Nitrate
- Quinolinium Bisulfate Hydraté
- p-Nitroanilinium Sulphate

Dans le deuxième chapitre, nous donnerons la description phénoménologique des propriétés exposées (génération de second harmonique, génération de troisième harmonique et mélange quatre onde dégénéré) ainsi que les modèles décrivant les propriétés ONL.

Le troisième chapitre est consacré aux méthodes de mesure de la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre, ainsi que de la description des différents montages expérimentaux utilisés pour les mesures ONL. Nous détaillerons également les différentes techniques d'élaboration des couches minces utilisées.

Au cours du quatrième chapitre nous présenterons une introduction relative aux matériaux organiques pour l'ONL ainsi que les résultats expérimentaux concernant les propriétés optiques

non linéaires (DFWM, SHG et THG) des composés semi-organiques en solution, poudre et couche mince.

En conclusion, un bilan de l'ensemble de ces études sera présenté, suivi des perspectives que ce travail laisse envisager.

Chapitre 1

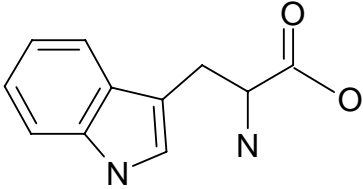
Synthèse et étude structurale des composés semi-organiques

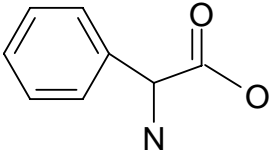
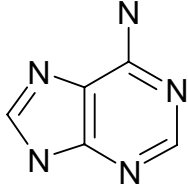
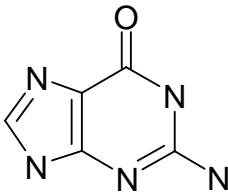
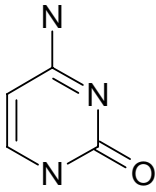
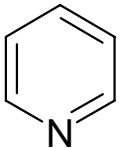
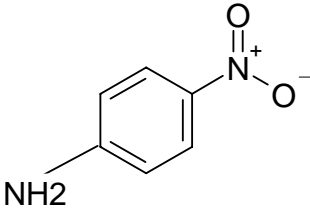
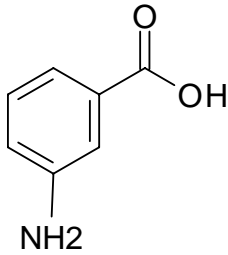
1. Matériaux

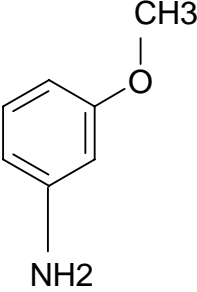
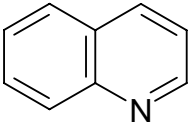
Les travaux de recherche menés dans cet thèse concerne de nouveaux matériaux non centro symétriques pour l'optique non linéaire en vue d'applications en optoélectronique et en particulier pour la limitation optique, la génération du deuxième ou du troisième harmonique. L'application des photons pour le traitement de l'information et de l'image est la technologie du 21^{ème} siècle où les processus optiques non linéaires ont des applications dans les fonctions essentielles telles que la conversion de fréquence et la limitation optique. Celles-ci exigent des matériaux à conjugaison électronique élevée par les techniques du mélange quatre ondes dégénéré (Degenerate Four Wave Mixing : DFWM) et de la génération du troisième harmonique (Third Harmonic Generation : THG), ainsi que la technique de génération du second harmonique (Second Harmonic Generation: SHG) pour l'étude des matériaux non-centrosymétriques.

Les cristaux à base d'acides aminés seront étudiés car ils sont de bons candidats pour des applications en optique non linéaire [26-30]. En effet, la combinaison des acides aminés et des amines avec des acides minéraux ou organiques donne naissance à des matériaux semi-organiques susceptibles de défier les matériaux inorganiques connus comme le potassium dihydrogéo-phosphate (KDP).

Tableau 1.1. Les différentes matrices organiques utilisées

Nomenclature	Formule développée	Formule	Numéro
Tryptophane		$C_{11}H_{12}N_2O_2$	1

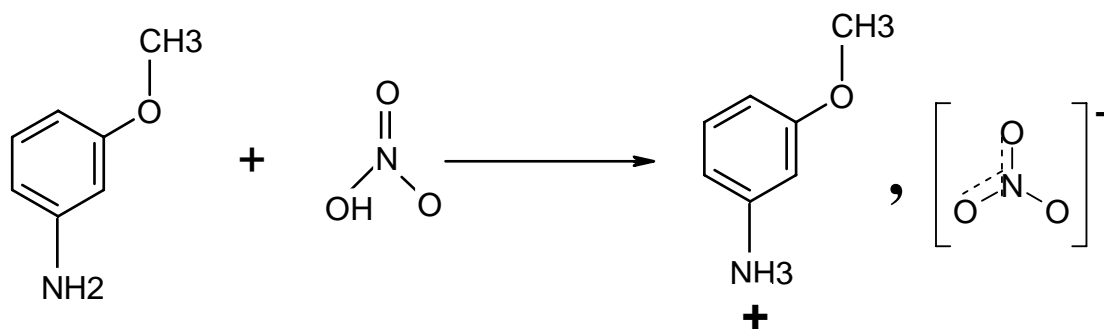
D-Phenylglycine		$C_8H_8NO_2$	2
Adénine		$C_5H_5N_5$	3
Guanine		$C_5H_5N_5O$	4
Cytosine		$C_4H_5N_3O$	5
Pyridine		C_5H_5N	6
p-Nitroaniline		$C_6H_6N_2O_2$	7
2-Carboxyaniline		$C_6H_7NO_2$	8

2-Methoxyaniline		C_7H_9NO	9
Quinoline		C_9H_7N	10

Préparation

Tous les composés cités dans le tableau.1.2 sont obtenus par réaction directe des matrices organiques citées dans le tableau 1.1 et des acides minéraux (acide nitrique HNO_3 , acide sulfurique H_2SO_4 , acide phosphorique H_3PO_4 , acide perchlorique $HClO_4$ et acide chlorhydrique HCl) en quantité stœchiométrique équivalente en solution aqueuse et à pH contrôlé.

Exemple de synthèse.



Exemple de synthèse

Les cristaux obtenus sous forme d'aiguilles fines incolores sont relativement stables à température ambiante.

Tableau 1.2. Données cristallographiques de composés semi-organiques synthétisés

Nom du composé	Groupe d'espace et Z	Paramètres de maille
<i>m</i> -Carboxyanilinium nitrate	C 2/c Z = 8	a = 31.838(2) b = 5.208(1) β = 108.06(4) c = 11.117(3)
<i>m</i> -Carboxyanilinium dihydrogenomonophosphate	P 2 ₁ /c. Z = 4	a = 6.578 (5) Å b = 11.780(9) Å β = 102.673 (3)° c = 12.928(3) Å
<i>m</i> -Carboxyanilinium dihydrogenomonophosphate	P 2 ₁ /c Z = 4	a = 12.982 (2) Å b = 11.507 (1) Å β = 104.746 (3)° c = 6.623 (4) Å
Cytosinium nitrate	P-1 Z = 2	a = 6.5300 (2) Å b = 6.7240 (2) Å c = 9.2110 (2) Å
Pyridinium nitrate	P 2 ₁ /c Z = 4	a = 3.9085 (1) Å b = 12.353(4) Å β = 90.50 (19)° c = 13.532(4) Å
Adeninium dinitrate	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Z = 4	a = 4.995(4) Å b = 9.948(3) Å c = 19.793(3) Å
D-Phenylglycinium nitrate	P 2 ₁ Z = 4	a = 10.4320 (3) Å b = 5.6450 (2) Å β = 94.943 (3)° c = 16.7830 (2) Å
<i>m</i> -Methoxyanilinium nitrate	Pcab Z = 8	a = 8.8784(6) Å b = 10.6348(7) Å c = 18.3045(7) Å
<i>p</i> -Nitroanilinium nitrate	P 21/n Z = 4	a = 5.6440 (1) Å b = 9.6820 (2) Å β = 95.23 (2)° c = 15.662 (3) Å
<i>p</i> -Nitroanilinium bisulphate	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Z = 4	a = 5.929(1) Å b = 8.195(7) Å c = 1.503(2) Å
<i>p</i> -Nitroanilinium perchlorate	P 2 ₁ /c Z = 4	a = 5.0030 (1) Å b = 10.6850(2) Å β = 94.44(3)° c = 17.9140(4) Å
Guaninium Dinitrate hydrate	P 2 ₁ /c Z = 4	a = 6.6340(4) Å b = 11.9800(5) Å β = 91.01 (2)° c = 15.804(3) Å
Cytosinium oxalate hydrate	P 2 ₁ /c Z = 4	a = 3.6230 (3) Å b = 11.9750 (2) Å β = 91.484(3)° c = 20.2509 (2) Å
Tryptophan hydrochloride	P 2 ₁ Z = 2	a = 7.4400 (3) Å b = 5.3230 (2) Å β = 98.83(2)° c = 14.6790 (3) Å

L-alaninium nitrate	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Z = 4	a = 5.6627 (6) Å b = 7.4707 (6) Å c = 16.1420 (1) Å
DL 2-Ammoniumbutyric nitrate	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Z = 4	a = 5.6180 (1) Å b = 16.5310 (4) Å c = 19.7890 (3) Å
Guaninium dihydrogenphosphite dihydrate	P 2 ₁ /c Z = 4	a = 4.7340 (2) Å b = 24.0450 (3) Å β = 98.86 (4)° c = 9.5050 (4) Å
L-Valinium hydrogenphosphite	P 2 ₁ /n Z = 4	a = 16.3590(3) Å b = 6.2540(2) Å β = 109.238 (1)° c = 19.4560(3) Å
Biquinolinium sulfate hydraté	P-1 Z = 2	a = 7.2660 (10) Å , α = 88.382 (9)° b = 7.2830 (10) Å , β = 77.015(8)° c = 15.6680 (10) Å , γ = 86.637(8)°
Quinolinium nitrate	C2/c Z = 8	a = 24.006 (5) Å b = 3.6758 (7) Å , β = 99.96(3)° c = 19.154 (4) Å

Dans ce chapitre est discutée la structure cristalline et les liaisons hydrogène de sept (7) nouveaux composés choisis parmi ceux du tableau 1.2 :

- D-Phenylglycinium Nitrate (**BIDPHGLYN**)
- 2-Methoxyanilinium Nitrate (**2-METHOXANIN**)
- Quinolinium Nitrate (**QUIN**)
- Guaninium Dinitrate hydrate (**GUADINW**)
- Cytosinium Nitrate (**CYTN**)
- Quinolinium Sulfate Hydraté (**BIQUISW**)
- p-Nitroanilinium Sulphate (**P-NITANIS**)

2. Bi(D-Phenylglycinium nitrate) : BIDPHGLYN

2.1. Introduction

La combinaison des composés organiques, plus particulièrement les acides aminés avec les acides minéraux donne naissance à de nouveaux cristaux semi-organiques présentant des propriétés optiques non linéaires très larges. Lors de nos investigations dans ce système, nous avons pu isoler un nouveau composé semi-organique à partir de l'acide D-phenylglycine $\text{NH}_2\text{-CH-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ et l'acide nitrique dans un rapport molaire de 1/1. Le composé bi(D-phenylglycinium nitrate BIDPHGLYN), de formule $2(\text{N}_2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5)$ cristallise dans le groupe d'espace P2_1 du système monoclinique avec les paramètres de maille suivants :

$a = 10.4320(3)\text{\AA}$, $b = 5.6450(2)\text{\AA}$, $c = 16.7830(2)\text{\AA}$ et $\beta = 94.943(3)^\circ$, avec deux motifs par maille.

Tableau 2.1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques :

$2(\text{NC}_8\text{H}_{10}\text{O}_3^+, \text{NO}_3^-)$	$Z = 2$
$M_r = 214.18$	$D_x = 1.445 \text{ mg m}^{-3}$
Triclinique	radiation $\text{K}\alpha$ du Mo
P2_1	Maille à partir de 1211 réflexions
$a = 10.4320(3) \text{\AA}$	$\mu = 0.122 \text{ mm}^{-1}$
$b = 5.6450(2) \text{\AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$c = 16.7830(2) \text{\AA}$	aiguille, transparent
$\alpha = 90^\circ$	$0.25 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}$
$\beta = 94.943(3)^\circ$	
$\gamma = 90^\circ$	
$V = 984.65(5)\text{\AA}^3$	

Condition d'enregistrement :

Diffractomètre KappaCCD	$R_{\text{int}} = 0.069$
φ scans	$\theta = 2-26.3^\circ$
7185 réflexions mesurées	$h = -12 \rightarrow 12$
3752 réflexions indépendantes	$k = -6 \rightarrow 6$
2831 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$l = -20 \rightarrow 20$

Affinement :

Affinement en F^2	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.004$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.056$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.25 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
$\omega R(F^2) = 0.138$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.27 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
$S = 1.16$	
7185 réflexions	328 paramètres

2.2. Résolution et affinement de la structure

La structure (Figure 2.1) a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme Sir [31]. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope de tous les atomes ont été affinés dans le groupe d'espace $P2_1$ du système monoclinique par les méthodes de moindres carrés à l'aide du programme SHELX [32] intégré au logiciel Wingx [33]. Ils ont conduit à un facteur d'accord de 0,075 pour 2831 réflexions indépendantes supérieur à 2σ . Dans une deuxième étape, les affinements ont été poursuivis en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes, ce qui nous a permis de localiser tous les atomes d'hydrogène.

Tous les atomes d'hydrogène sont localisés sur une carte de densité électronique tridimensionnelle. L'affinement final en tenant compte des facteurs d'agitation thermiques anisotropes a conduit aux facteurs de reliabilité non pondérés et pondérés suivants :

$R = 0.056$ $R_w = 0.138$ et une estimée de la variance $GOF = 1.16$

A ce stade d'affinement une dernière Fourier différence ne révèle aucun pic significatif ($\Delta\rho_{\max} = 0.004 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$)

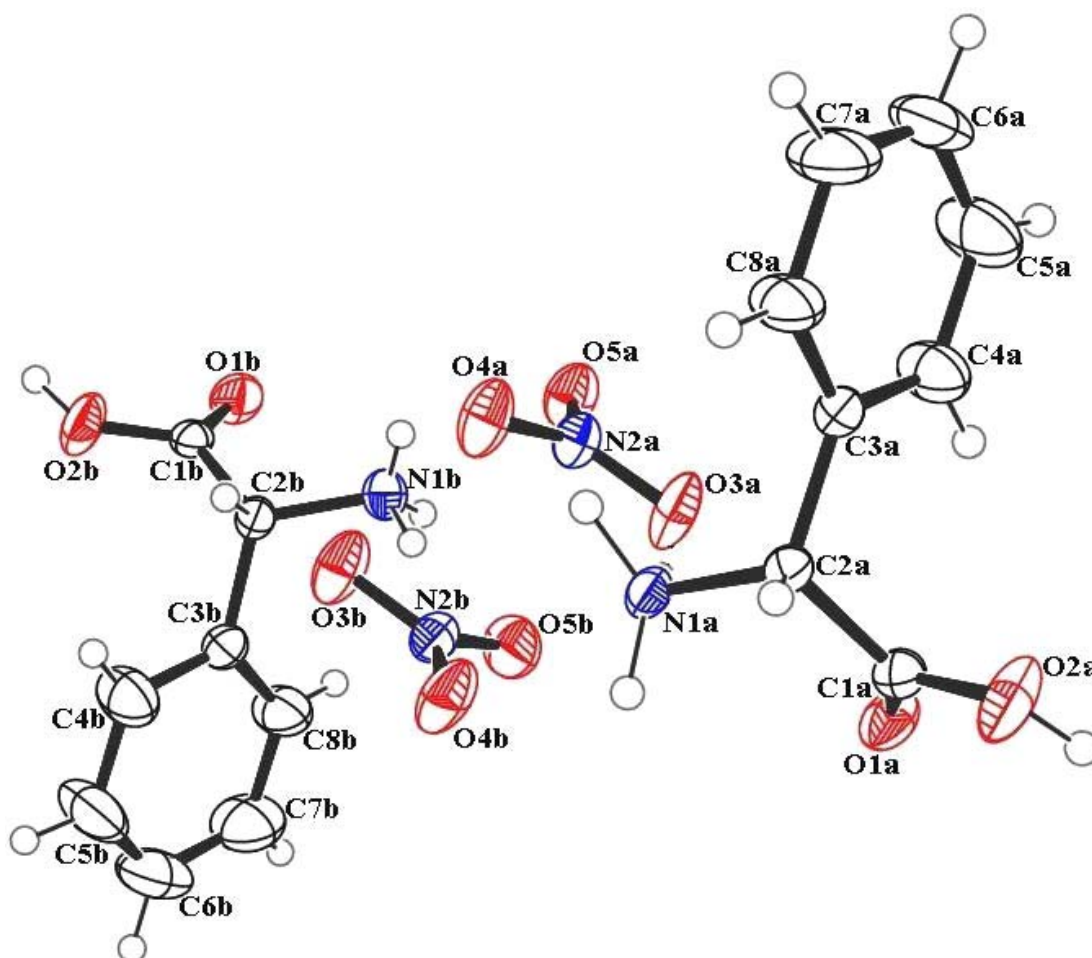


Figure 2.1. Ortep [34] de la molécule de $2(\text{NC}_8\text{H}_{10}\text{O}_3^+, \text{NO}_3^-)$: BIDPHGLYN

2.3. La description de la structure

La Figure 2.2 présente la projection de la structure cristalline de BIDPHGLYN dans le plan (ac). Les groupements nitrate NO_3^- forment des fils qui se développent suivant la direction [001] en alternance avec les couches des groupements organiques $\text{NC}_8\text{H}_{10}\text{O}_3^+$. L'enchaînement des groupements organiques (cationique) et minéraux (anionique) est assuré par des liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O.

Un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène assure la cohésion et la stabilité de la structure.

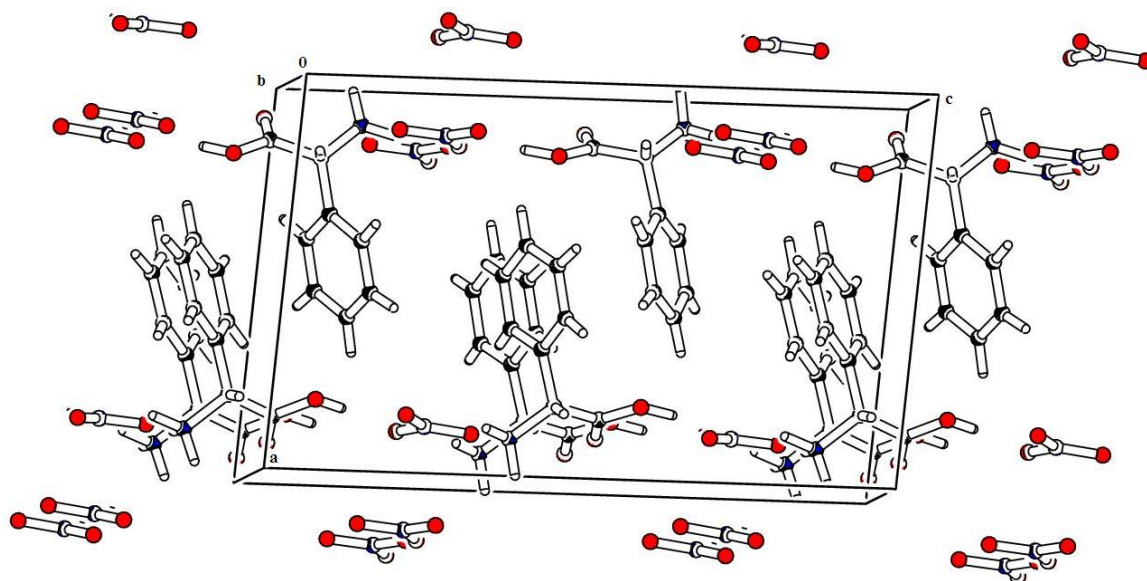


Figure 2.2. Vue de la structure BIDPHGLYN suivant l'axe b

2.3.a. Le groupement NO_3^-

L'anion nitrate NO_3^- est constitué d'un atome d'azote N2 et trois atomes d'oxygène O3, O4 et O5 avec une hybridation sp^2 décrite par les distances et angles consignés dans le tableau 2.2.

Les trois atomes d'oxygène dans cette structure sont considérés comme accepteur. Les distances N-O et les angles O-N-O sont comparables aux structures déjà décrites dans la littérature.

Tableau 2.2. Distances N-O (Å) et Angles de liaisons O-N-O (°)

N	O3	O4	O5
O3	1.236(4)	2.166(2)	2.138(5)
O4	121.5(2)	1.245(3)	2.132(2)
O5	121.4(3)	117.1(2)	1.259(3)

Sur la figure 2.3 on observe que les anions nitrate se développent en zig-zag le long de l'axe (c) et se déploient en fils suivant la direction de l'axe (b) à $c = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$.

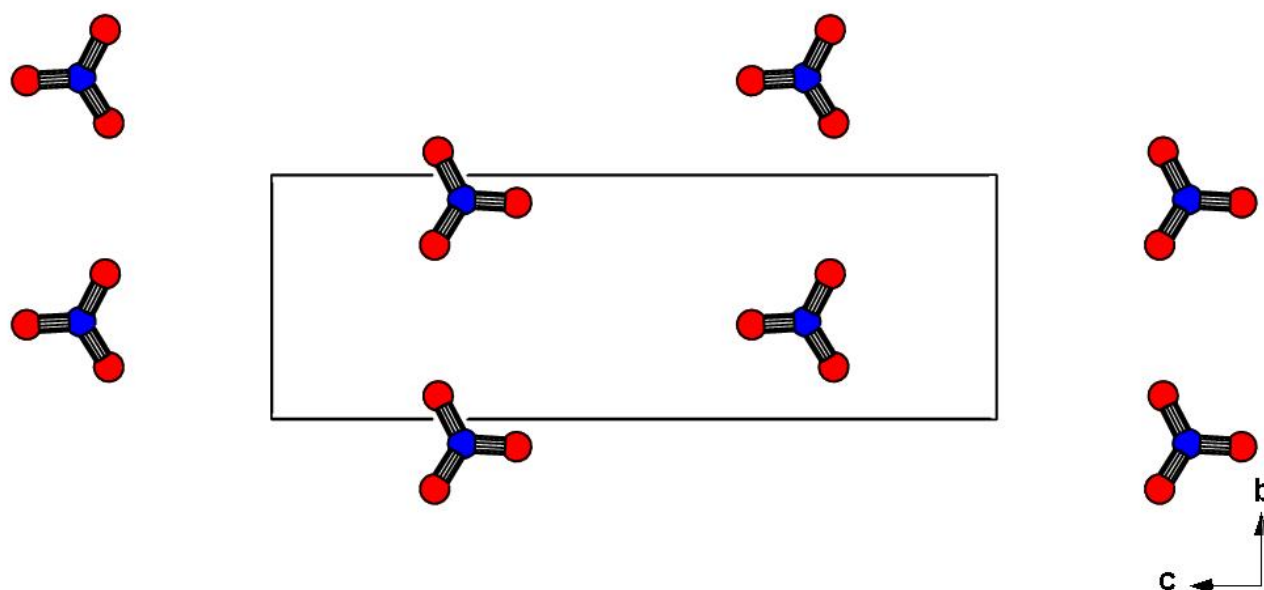


Figure 2.3. Projection des couches anioniques dans le plan (bc)

2.3.b. Les cations organiques $\text{NC}_8\text{H}_{10}\text{O}_3^+$

Les cations organiques sont situés entre les chaînes nitrates à des niveaux différents suivant la direction [010]. Le distance C-C varie entre 1.367(6) Å et 1.391(7) Å avec une distance moyenne $\langle \text{C-C} \rangle = 1.375$ Å. Les valeurs des angles de liaison C-C-C sont autour de 120° avec une légère différence pour l'atome C3 induite par la substitution du groupement glycinium. Les distances C-H varient de 0.90 à 0.96 Å avec une valeur moyenne de 0.924 Å. Les distances et les angles dans le cycle phényle sont similaires à ceux rencontrés dans d'autres structures déjà étudiées [35-42].

L'atome de carbone C1 du groupement carboxylique a une géométrie sp^2 distordue avec les distances moyennes suivantes : $\langle \text{C}_1\text{-C}_2 \rangle = 1.516$ Å, $\langle \text{C}_1\text{-O}_2 \rangle = 1.306$ Å, $\langle \text{C}_1\text{=O}_1 \rangle = 1.205$ Å et les angles $\langle \text{C}_2\text{-C}_1\text{-O}_1 \rangle = 123.95^\circ$ et $\langle \text{O-C=O} \rangle = 126.3^\circ$.

L'atome d'azote du groupement ammonium occupe le centre d'un tétraèdre régulier constitué par trois atomes d'hydrogène et un atome de carbone. La distance moyenne $\langle \text{N-C} \rangle = 1.491$ Å et $\langle \text{N-H} \rangle = 0.906$ Å avec des angles de liaisons varie entre 105° et 111° .

L'ensemble des paramètres géométriques du cation organique sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2.3. Les distances (Å) et les angles (°) dans le cation phenylglycinium

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	
C1	O1	1.210	
C1	O2	1.304	
C1	C2	1.513	
C2	N1	1.494	
C2	C3	1.522	
C3	C4	1.375	
C4	C5	1.389	
C5	C6	1.368	
C6	C7	1.366	
C7	C8	1.378	
C8	C3	1.383	
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
O2	C1	O1	126.2
N1	C2	C1	109.1
N1	C2	C3	112.15
C2	C3	C4	121.1
C2	C3	C8	119.45
C3	C4	C5	119.9
C4	C5	C6	120.4
C5	C6	C7	119.55
C6	C7	C8	120.8
C7	C8	C3	119.95

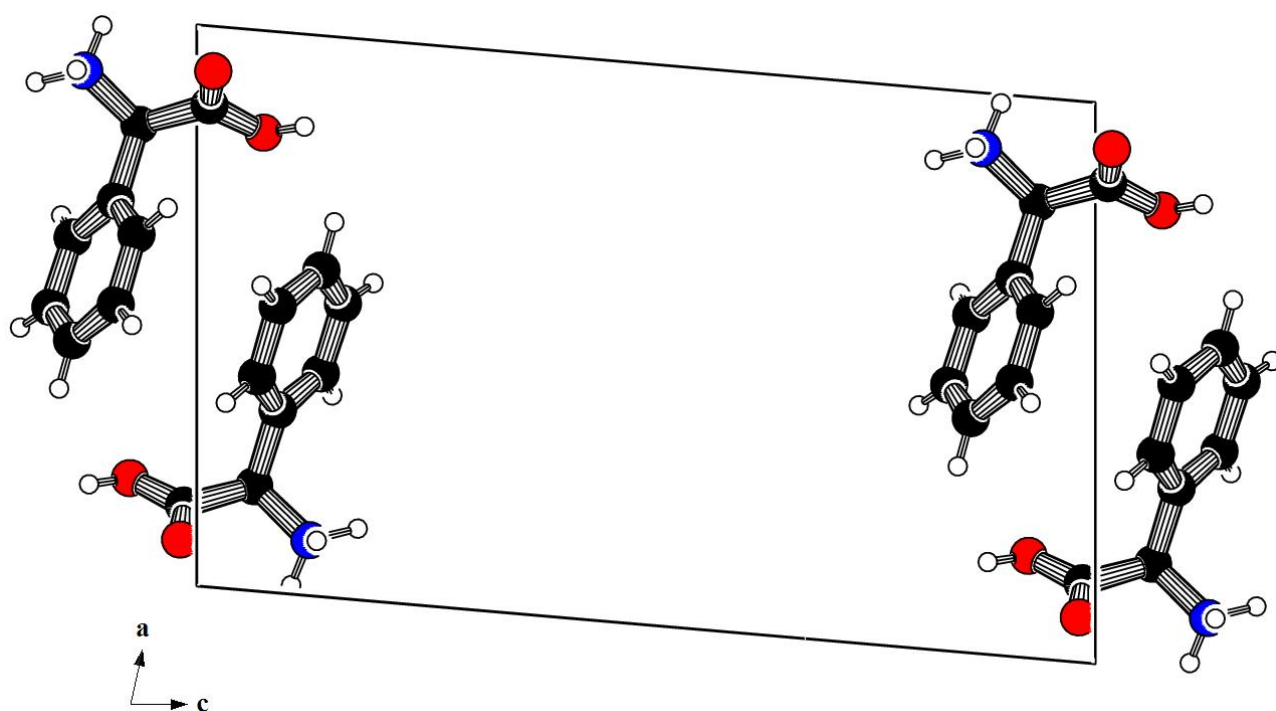


Figure 2.4. Projection des cations sur le plan (ac)

Les deux cations organiques sont regroupés en dimère suivant la direction de l'axe b reliés entre eux par un pseudo-centre de symétrie situé aux alentours de (0,1/4,1/4).

Sur la projection (Figure 2.4) nous pouvons remarquer l'existence de deux couches, la première à b=0 et la deuxième b=1/2 générés par l'axe hélicoïdal 2₁.

2.3.c. Les liaisons hydrogène

Dans la structure cristalline de BIDPHGLYN, il y a deux liaisons hydrogène de type O-H localisés au niveau des groupements carboxyles des cations organiques A et B, six de type N-H représentés par les groupements ammonium et huit accepteurs engageant les six atomes d'oxygène des deux groupements nitrate et les deux atomes terminaux des groupements carboxyles.

Ces liaisons hydrogène assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont regroupés dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4. La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
O2A-H...O3B	0.93	2.51	2.966 (5)	110
O2A-H...O5B	0.93	1.74	2.653 (5)	166
O2B-H10...O4A	0.87	1.77	2.593 (5)	158
N1A-H10...O1A	1.01	2.18	2.958 (5)	133
N1A-H10...O3B	1.01	2.48	2.982 (5)	110
N1A-H11...O4A	0.94	2.54	3.142 (5)	122
N1A-H11...O5A	0.94	1.91	2.842 (5)	174
N1A-H12...O3A	0.85	2.18	3.015 (5)	170
N1A-H12...O5A	0.85	2.43	2.976 (5)	123
N1B-H100...O3B	1.00	2.59	3.158 (5)	116
N1B-H100...O4B	1.00	1.84	2.829 (5)	168
N1B-H110...O1B	0.94	2.11	2.906 (4)	142
N1B-H120...O4B	1.01	2.51	2.981 (5)	108
N1B-H120...O5B	1.01	1.98	2.958 (5)	163

Les cations organiques $\text{NH}_3\text{C}_7\text{H}_6\text{COO}^+$ sont connectés entre eux par des liaisons hydrogène de type N-H...O. Chaque groupement $\text{NH}_3\text{C}_7\text{H}_6\text{COO}^+$ est connecté à son voisin par une liaison

hydrogène forte N1...O1 observée entre l'atome d'azote du groupement ammonium et l'atome d'oxygène du groupement carboxyle [N1-H...O1 = 2.906 (4) Å].

On observe aucune interaction de type anion-anion comme dans le cas des composés semi-organiques à base de nitrate.

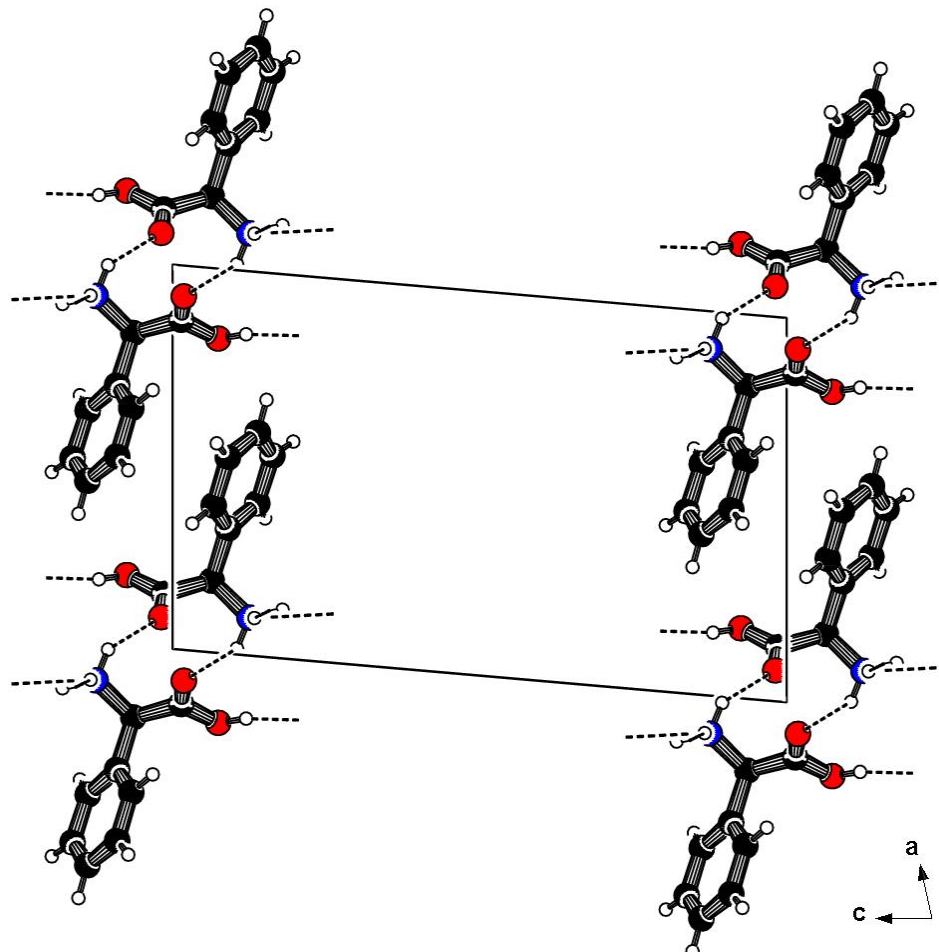


Figure 2.5. Les liaisons hydrogène de type cation-cation

Chaque groupement ammonium engage trois atomes d'hydrogène dans six liaisons hydrogène de type N-H...O, cinq avec les trois atomes d'oxygène des groupements nitrates variant entre 2.842 (5) Å et 3.142 (5) Å, et la sixième avec l'atome d'oxygène O1 du groupement carboxyle [N1-H...O1 = 2.958(5) Å].

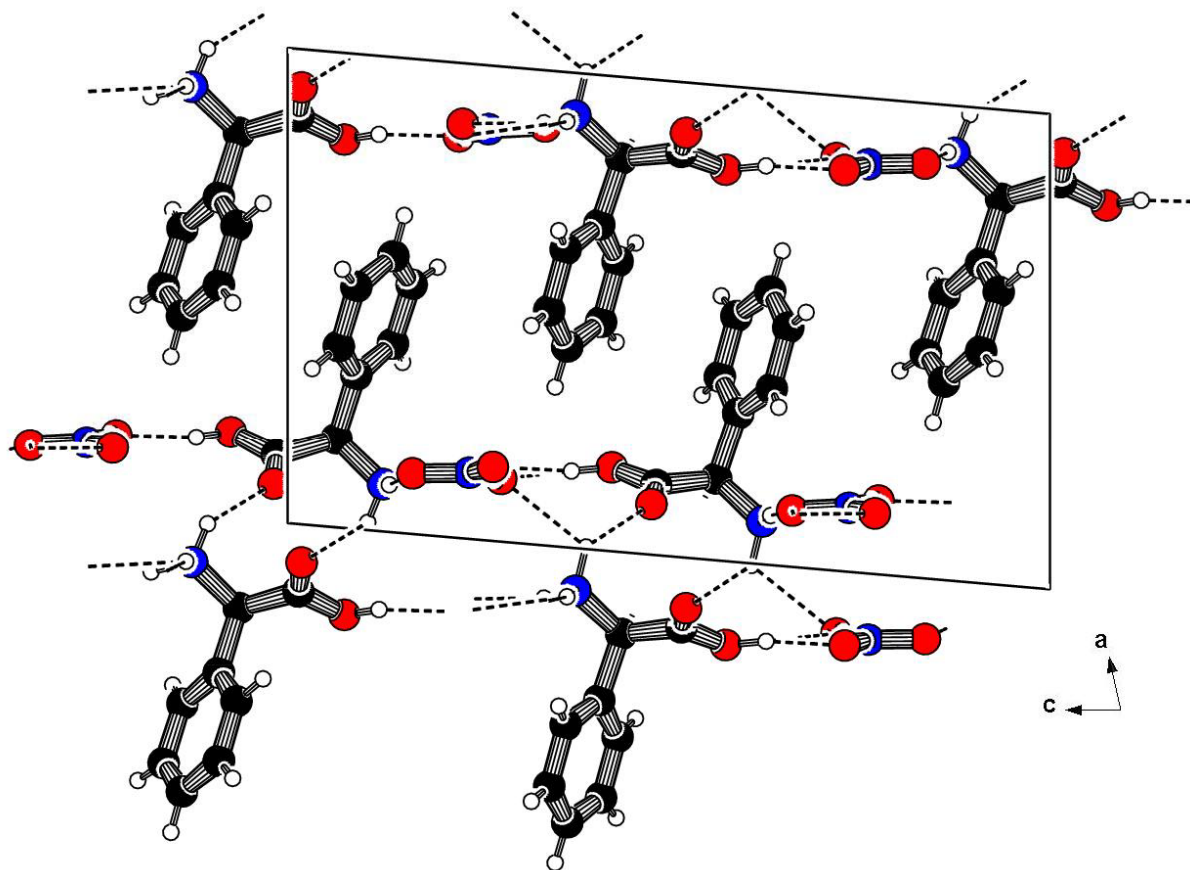


Figure 2.6. Le réseau de liaisons hydrogène dans le composé BIDPHGLYN

3. 2-Méthoxyanilinium Nitrate : 2-METHOXANIN

3.1. Introduction

Les cristaux de composition $[(C_7H_{10}NO)^+, (NO_3)^-]$ ont été préparés et analysés par diffraction des RX. L'unité asymétrique est constituée d'un cation organique $(C_7H_{10}NO)^+$ et d'un anion minéral $(NO_3)^-$. Ces entités interagissent les unes avec les autres via des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires et assurent ainsi la cohésion du cristal.

3.2. Partie expérimentale

Les cristaux du composé **2-METHOXANIN** ont été obtenus par agitation et refroidissement d'une solution aqueuse 1:1 de 2-méthoxyaniline (C_7H_9NO) et d'acide nitrique (HNO_3), durant deux semaines.

3.3. Etude cristallographique

3.3.a. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions ($0.4 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique K_α de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) à 100 K. Les mesures ont été effectuées de 3.73 à 32.67° . Les données cristallographiques sont présentées dans le Tableau 3.1.

3.3.b. Résolution et affinement de la structure

L'ensemble des données de diffraction du composé **2-METHOXANIN** ont été traitées à l'aide du programme WinGX dans le groupe d'espace $Pcab$ du système orthorhombique avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau 3.1. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR (Semi Invariants Représentation). L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL97 conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R = 4.5 \%$ et pondéré $R_w = 11.7 \%$ avec une estimée de la variance de 0.983.

Tableau 3.1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques :

$C_7H_{10}NO^+, NO_3^-$	$Z = 8$
$M_r = 186.17$	$D_x = 1.54 \text{ mg m}^{-3}$
Orthorhombique	radiation $K\alpha$ du Mo
$P_{\text{cab}}(61)$	Maille à partir de 4678 réflexions
$a = 8.8784(6) \text{ \AA}$	$\mu = 0.118 \text{ mm}^{-1}$
$b = 10.6348(7) \text{ \AA}$	$T = 100 \text{ K}$
$c = 18.3045(7) \text{ \AA}$	plaquette, transparente
	$0.4 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$
$V = 1728.31(17) \text{ \AA}^3$	

Condition d'enregistrement :

Diffractomètre KappaCCD	$R_{\text{int}} = 0.044$
φ scans	$\theta = 3.73\text{-}32.62^\circ$
21880 réflexions mesurées	$h = -13 \rightarrow 12$
3010 réflexions indépendantes	$k = -15 \rightarrow 16$
1956 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$l = -26 \rightarrow 26$

Affinement :

Affinement en F^2	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.01$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.045$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.37 \text{ e\AA}^{-3}$
$\omega R(F^2) = 0.117$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.21 \text{ e\AA}^{-3}$
$S = 0.98$	
3010 réflexions	158 paramètres

3.4. Description de la structure

La détermination structurale du composé **2-METHOXANIN** a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'un cation organique $(C_7H_{10}NO)^+$ protoné et d'un anion minéral $(NO_3)^-$.

La structure ainsi formée se développe en couches parallèles le long de l'axe *b*. Des liaisons hydrogènes reliant ces entités assurent le maintien de l'édifice cristallin dans le réseau tridimensionnel.

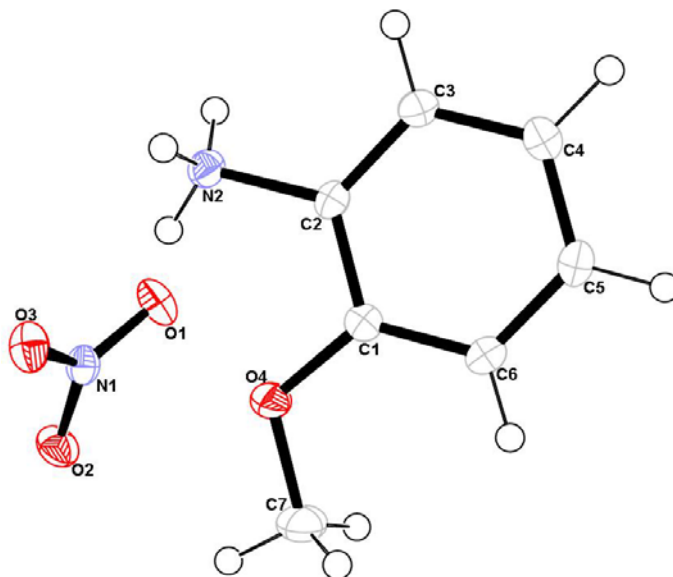


Figure 3.1. L'unité Asymétrique du Composé 2-METHOXANIN

La structure est lamellaire et se développe en couches parallèles le long de la diagonale. Dans chaque couche les différentes entités cationiques et anioniques sont liées par des liaisons hydrogènes, cependant ces couches parallèles sont connectées entre elles par un autre type de liaison plus faible de type Van Der Waals et localisé entre l'atome N2 du groupement ammonium et l'atome O4 du groupement méthoxy de la couche adjacente [N2.....O4 : 2.6806 Å].

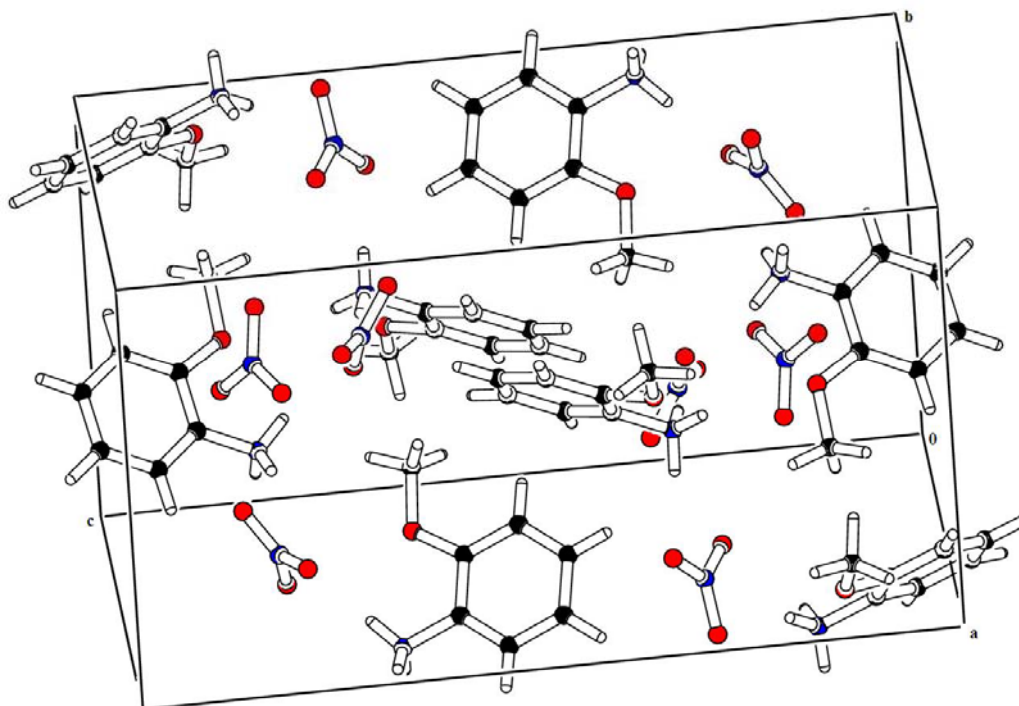


Figure 3.2. Vue en perspective de la maille de 2-METHOXANIN

3.4.a. Environnement des anions nitrates

La géométrie de l'anion nitrate NO_3^- est reportée dans le tableau 3.2. Les distances N-O et les angles O-N-O sont de l'ordre de ceux que l'on rencontre habituellement dans les groupements nitrates [43-45].

Tableau 3.2. Distances N-O (Å) et angles de liaisons O-N-O (°)

N1	O1	O2	O3
O1	1.2404(13)	2.166	2.171
O2	120.47(10)	1.2545(13)	2.171
O3	120.34(10)	119.19(10)	1.2625(13)

Sur la figure 3.3 on observe deux couches d'anions, la première à $a=0$ et la deuxième à $a=1/2$. Ces chaînes d'anions se développent en zig-zag le long de de l'axe b.

Sur la projection illustrée sur la Figure 3.4, nous pouvons remarquer que les anions minéraux se déploient en zig-zag le long de l'axe b à $c = 1/4$ et $3/4$.

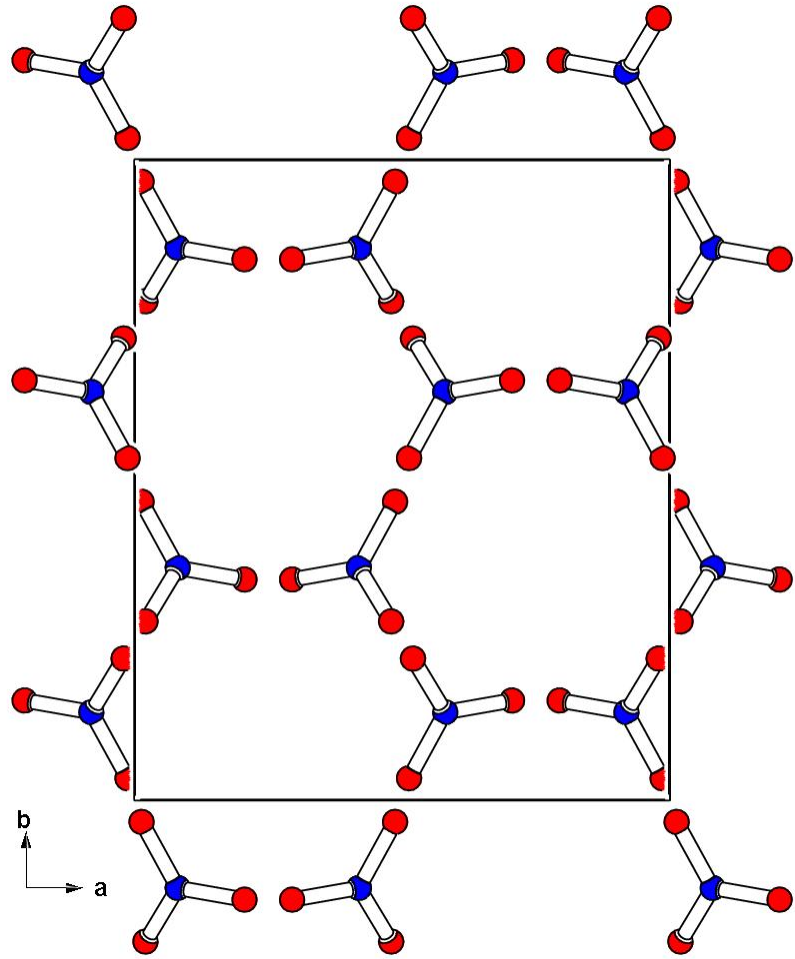


Figure 3.3. Projection des couches anioniques dans le plan (ab)

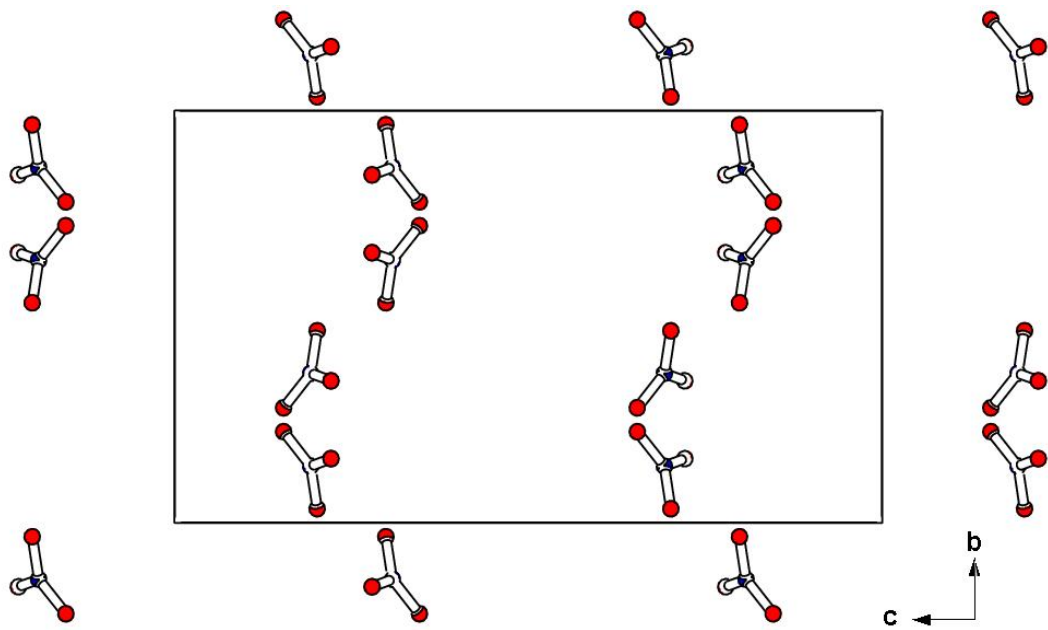


Figure 3.4. Projection des couches anioniques dans le plan (bc)

3.4.b. Les cations organiques

Ils sont situés entre les chaînes anioniques formées par les groupements nitrate NO_3^- , ces cations se présentent sous forme de chaînes orthogonales suivant la direction [110]. Les distances C-C observées varient entre 1.3813 (17) Å et 1.3937 (16) Å avec une distance moyenne $\langle \text{C-C} \rangle = 1.3894$ Å. Les valeurs des angles de liaison C-C-C sont autour de 120° confirmant la bonne planéité du cycle [46,47]. L'atome de carbone C7 du groupement méthoxy forme avec ces trois atomes d'hydrogène un tétraèdre régulier avec des angles de liaisons H-C7-H qui varient de $106.2(15)^\circ$ à $112.1(14)^\circ$ avec une valeur moyenne de 109.76° . Le groupement méthoxy possède une géométrie sp^3 . Les distance O4-C1 et O4-C7 sont respectivement de 1.3625 (13) Å et 1.4328 (16) Å avec une distance moyenne $\langle \text{O4-C} \rangle = 1.3976$. L'angle de liaison C1-O4-C7 est de $117.24(10)^\circ$. Le groupement ammonium constitue un tétraèdre distordu avec des angles de liaisons qui varient de $107.1(15)^\circ$ à $116.4(14)^\circ$. Le tableau 3.3 indique les principales distances interatomiques et angles de liaisons dans le cation $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$.

Tableau 3.3. Les distances (Å) et angles ($^\circ$) dans le cation 2-méthoxyanilinium

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
N2	C2	1.4656(15)
C2	C3	1.3813(17)
C3	C4	1.3906(17)
C4	C5	1.3881(18)
C5	C6	1.3933(17)
C6	C1	1.3898(16)
C1	C2	1.3937(16)
O4	C1	1.3625(13)
O4	C7	1.4328(16)

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle ($^\circ$)
N2	C2	C1	118.73(10)
N2	C2	C3	119.81(10)
C2	C3	C4	119.43(11)
C3	C4	C5	119.59(11)
C4	C5	C6	120.86(11)
C7	C6	C1	119.61(11)
C6	C1	C2	119.05(10)
C6	C1	O4	125.67(10)
C2	C1	O4	115.28(10)
C1	O4	C7	117.24(10)

La projection des cations organiques 2-méthoxyanilinium dans le plan (ab) montre la distribution des molécules qui se disposent par dimère perpendiculaire entre elle, cette disposition est assurée par des liaisons hydrogènes reliant l'oxygène du groupements méthoxy et les groupements ammonium.

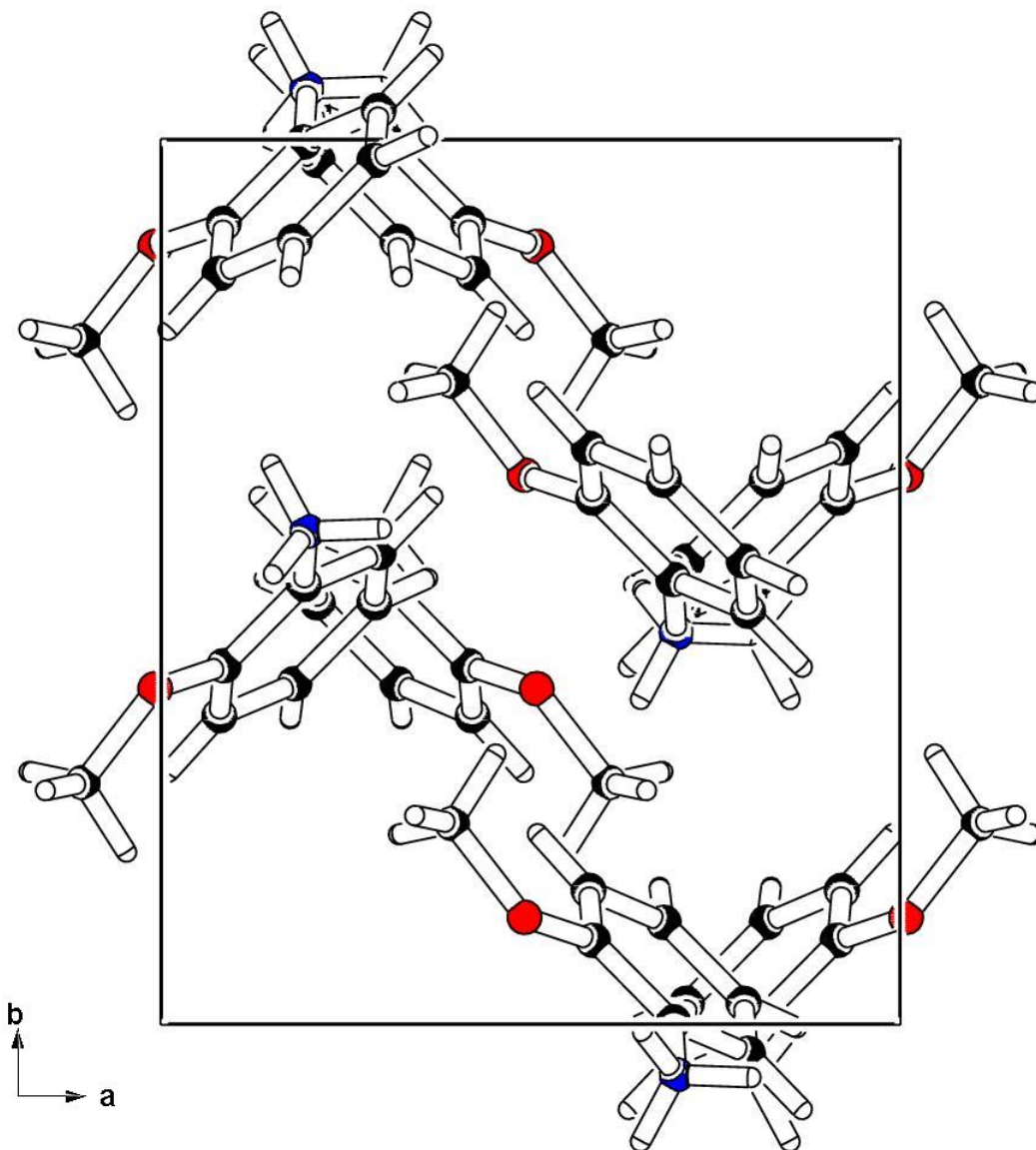


Figure 3.5. Projection des couches cationiques sur le plan (ab)

3.4.c. Liaisons Hydrogène

Dans la structure **2-METHOXANIN**, le cation comporte deux types de donneurs N-H et C-H localisés au niveau des groupements ammonium et du cycle phényle.

Les trois atomes d'oxygène de l'anion nitrate (N1) sont engagés dans sept liaisons hydrogènes intermoléculaires avec les cations organiques, dont cinq avec les trois atomes

hydrogène des groupements ammonium et les deux autres avec les deux atomes de carbone C5 et C7.

L'atome d'oxygène du groupement méthoxy est engagé dans une faible liaison hydrogène intermoléculaire avec l'anion nitrate.

L'ensemble des liaisons hydrogènes sont groupés dans le tableau 3.4.

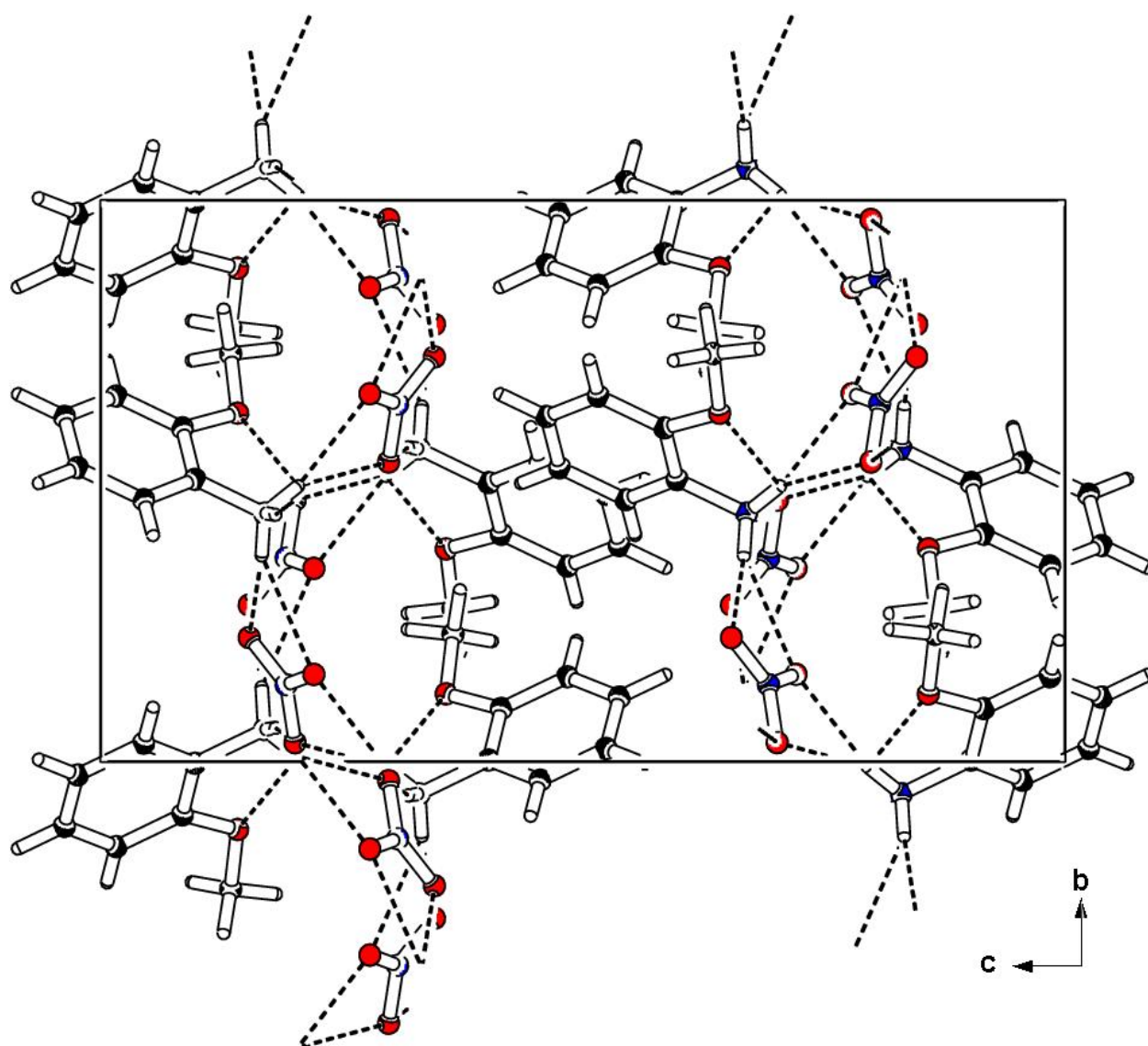


Figure 3.6. Le réseau de liaisons hydrogène dans le composé 2-METHOXANIN

Tableau 3.4. La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N(2)- H21...O(1)	0.912 (16)	2.511 (16)	3.1965 (14)	132.3(12)
N(2)- H21...O(2)	0.912 (16)	1.946 (16)	2.8503 (15)	171.2(15)
N(2)- H22...O(3)	0.916 (18)	1.965 (18)	2.8709 (15)	169.7(15)
N(2)-H23...O(1)	0.912 (18)	2.270 (18)	3.0212 (14)	139.4(15)
N(2)-H23...O(3)	0.912 (18)	2.166 (18)	3.0310 (14)	158.0(16)
N(2)-H23...O(4)	0.912 (18)	2.293 (18)	2.6806 (15)	105.2(13)
C(5)-H5...O(2)	0.975 (14)	2.510 (14)	3.2767 (15)	135.4(11)
C(5)-H72...O(1)	0.975 (17)	2.450 (17)	3.3660 (18)	156.4(15)

4. Etude structurale du composé Quinolinium Nitrate : QUIN

4.1. Introduction

Dans le cadre de recherche de nouveaux composés semi-organiques à base de (quinoline, methoxyaniline, adénine, guanine, cytosine) pour l'optique non linéaire, le composé quinolinium nitrate (QUIN) a été synthétisé. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique avec huit motifs par maille et les paramètres de maille : $a = 24.006(5) \text{ \AA}$, $b = 3.6758(7) \text{ \AA}$, $c = 19.154(4) \text{ \AA}$ et $\beta = 99.96(3)^\circ$.

4.2. Partie expérimentale

A une quantité de quinoléine préalablement dissoute dans de l'eau distillée est rajoutée une quantité d'acide nitrique (1M) laissée à l'air. Subissant une évaporation lente, des cristaux prismatiques incolores se sont formés quelques jours après.

4.3. Etude cristallographique

4.3.a. Enregistrement des intensités

La collection des données à basse température (100 K), dans un domaine en θ allant de 2.0 à 33.1° est réalisée sur un diffractomètre automatique Kappa CCD Mach 3 utilisant la radiation K_α de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement à basse température et à température ambiante sont consignées dans le tableau 4.1.

4.3.b. Résolution et affinement de la structure

La structure cristalline a été résolue à l'aide du programme WINGX dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau 4.1. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SHELXS97. L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL97 conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R = 6.7\%$ et pondéré $R_w = 15.2\%$ avec une estimée de la variance de 1.04.

Tableau 4.1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques :

$C_9H_8N^+.NO_3^-$	$Z = 8$
$M_r = 192.17$	$D_x = 1.534 \text{ mg m}^{-3}$
Monoclinique	radiation $K\alpha$ du Mo
$C2/c$	Maille à partir de 4083 réflexions
$a = 24.006 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 0.118 \text{ mm}^{-1}$
$b = 3.6758 (7) \text{ \AA}$	$T = 100 \text{ K}$
$c = 19.154 (4) \text{ \AA}$	prismatique, marron
$\beta = 99.96(3)^\circ$	$0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$
$V = 1664.7(6) \text{ \AA}^3$	

Condition d'enregistrement :

Diffractomètre KappaCCD	$R_{int} = 0$
φ scans	$\theta = 3.74\text{-}30^\circ$
4083 réflexions mesurées	$h = 0 \rightarrow 33$
2403 réflexions indépendantes	$k = 0 \rightarrow 5$
2153 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$l = -26 \rightarrow 26$

Affinement :

Affinement en F^2	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.084$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.067$	$\Delta\rho_{\max} = 0.46 \text{ e\AA}^{-3}$
$\omega R(F^2) = 0.152$	$\Delta\rho_{\min} = -0.36 \text{ e\AA}^{-3}$
$S = 1.040$	
2153 réflexions	159 paramètres

4.4. Description de la structure

La structure du composé QUIN est formée d'une entité cationique $C_9H_8N^+$ et d'une entité anionique NO_3^- , la jonction entre ces deux dernières est assurée par un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène.

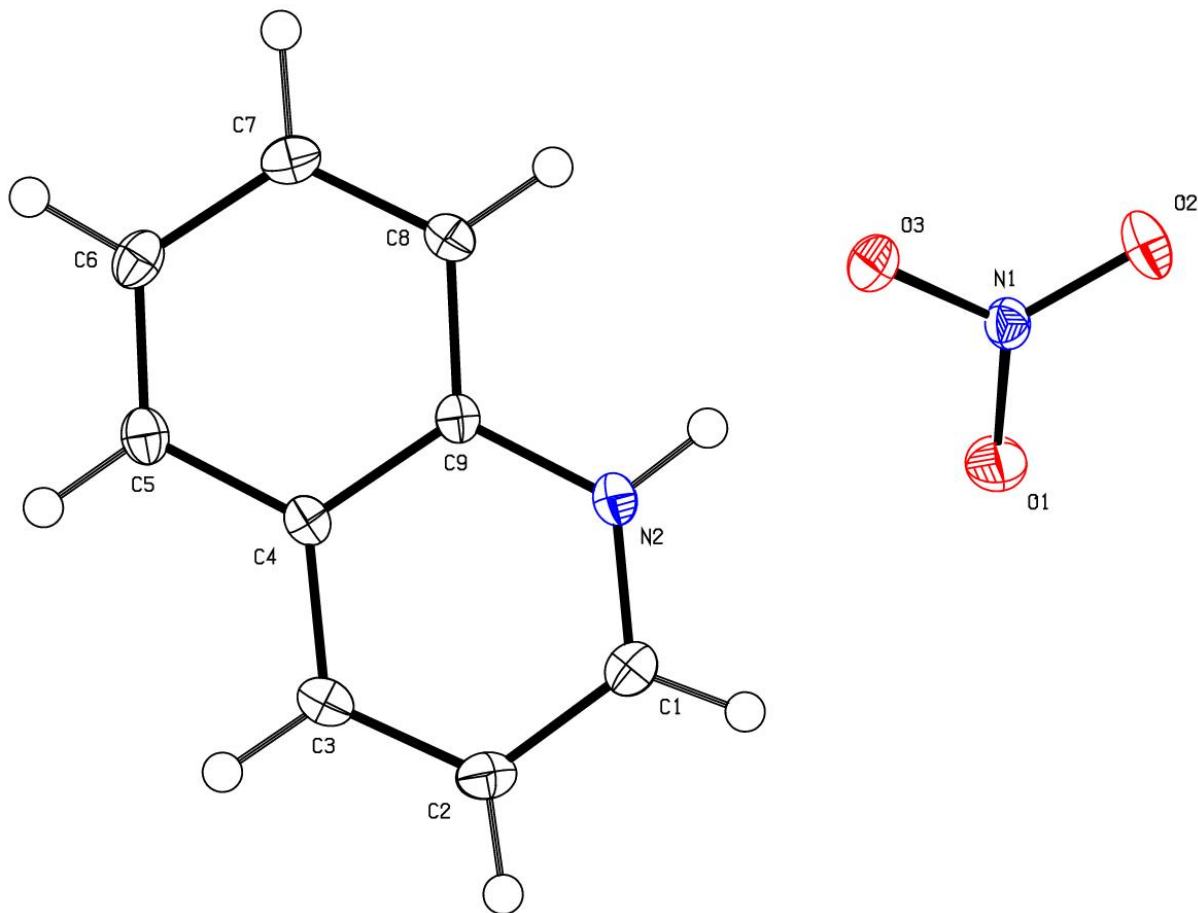


Figure 4.1. Unité asymétrique du composé QUIN

La structure de ce complexe peut être décrite comme un arrangement tridimensionnel de couches organiques ondulées formées de cations organiques quinolinium $C_9H_8N^+$, en alternance avec les couches inorganiques, formées des anions nitrate NO_3^- (Figure 4.2).

Les couches organiques et inorganiques sont liées entre elles par des liaisons hydrogène de type N-H...O et C-H...O.

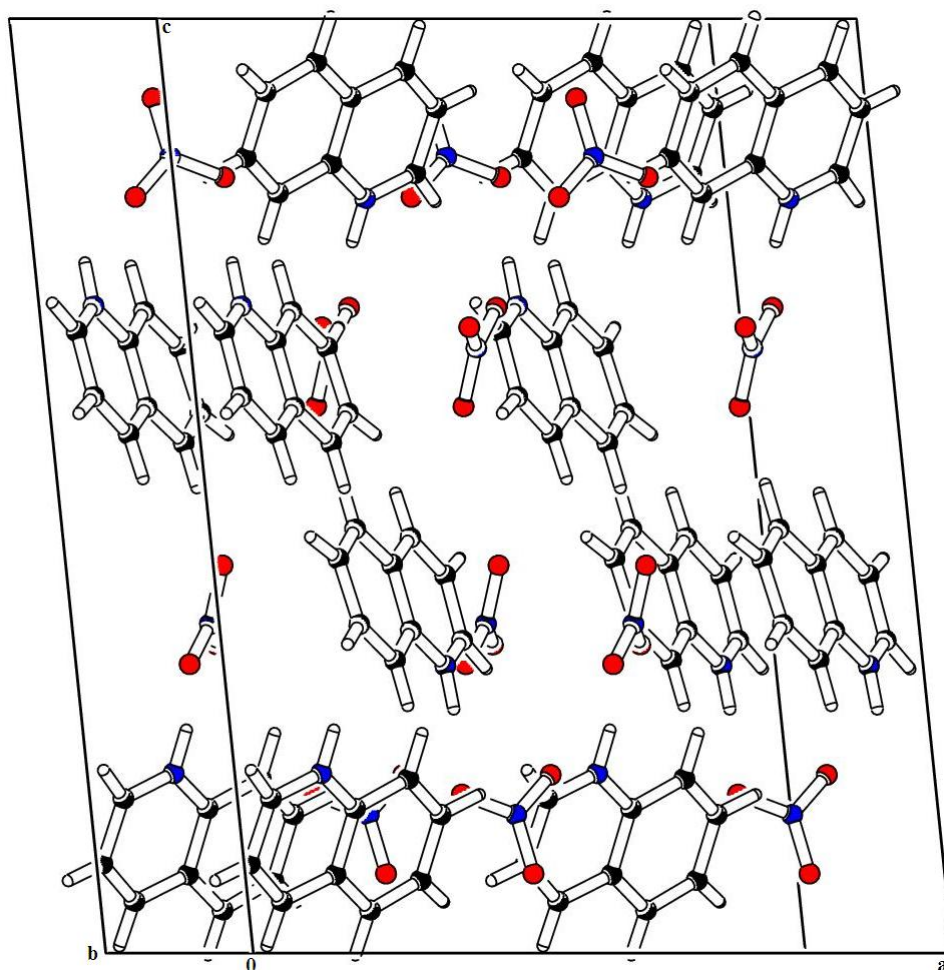


Figure 4.2. Vue en perspective de la structure $C_9H_8N^+ ,NO_3^-$

4.4.a. L'anion nitrate NO_3^-

L'atome d'azote (N1) de l'anion nitrate occupe des positions générales et forme avec les atomes d'oxygènes (O1, O2 et O3) une molécule ionique relativement plane.

Tableau 4.2. Distances N-O (Å) et Angles de liaisons O-N-O (°)

N1	O1	O2	O3
O1	1.253(2)	2.179(2)	2.167(2)
O2	121.47 (19)	1.245(2)	2.180(2)
O3	118.36 (18)	120.17 (19)	1.271(2)

Les trois distances N-O sont en diagonale du tableau.

Les trois angles O-N-O sont au-dessous de la diagonale.

Les trois distances O-O sont au-dessus de la diagonale.

Les anions nitrate NO_3^- se regroupent par paires liées par un centre d'inversion (i) donnant ainsi naissance à des doubles chaînes qui se déploient le long de l'axe b à $c = 0$ et $1/2$ (figure 4.3).

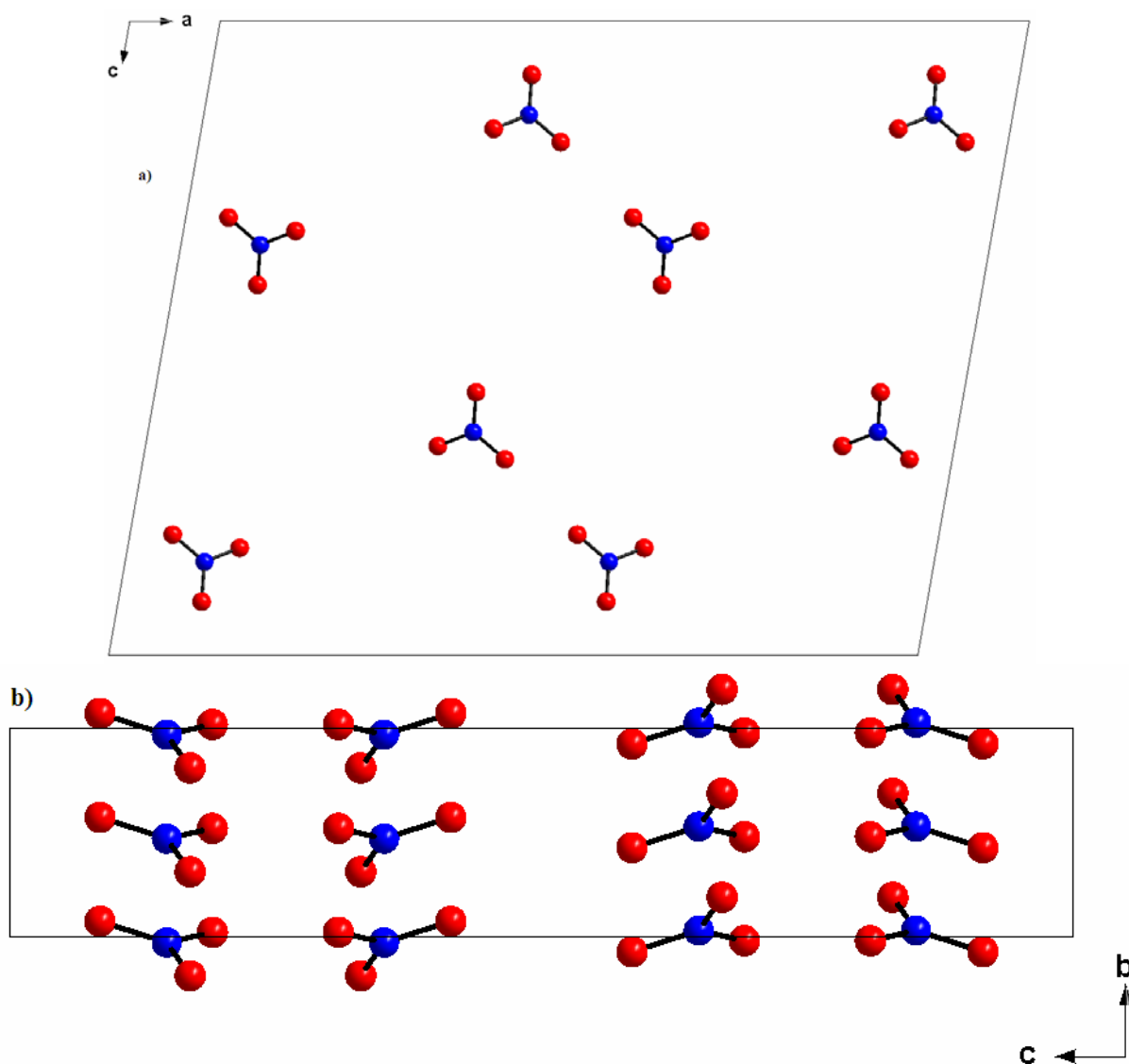


Figure 4.3. Projection des couches anioniques
a) dans le plan (ac) , b) dans le plan (bc)

4.4.b. Le cation organique $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$

Les cations organiques sont placés en sandwich entre les anions nitrate NO_3^- . Le bicycle quinolinium est plan, il est caractérisé par des distances interatomiques C-C variant entre de 1.422 (3) Å et 1.373 (3) Å, avec une valeur moyenne $\langle \text{C-C} \rangle = 1.400(3)$ Å. La distance C-N varie entre 1.324 (3) Å et 1.374 (3) Å avec une valeur moyenne $\langle \text{C-N} \rangle = 1.349(3)$ Å et une moyenne d'angle de liaison de 120° . Les distances et les angles de ce bicycle sont comparables à ceux rencontrés dans d'autres structures similaires [48-52].

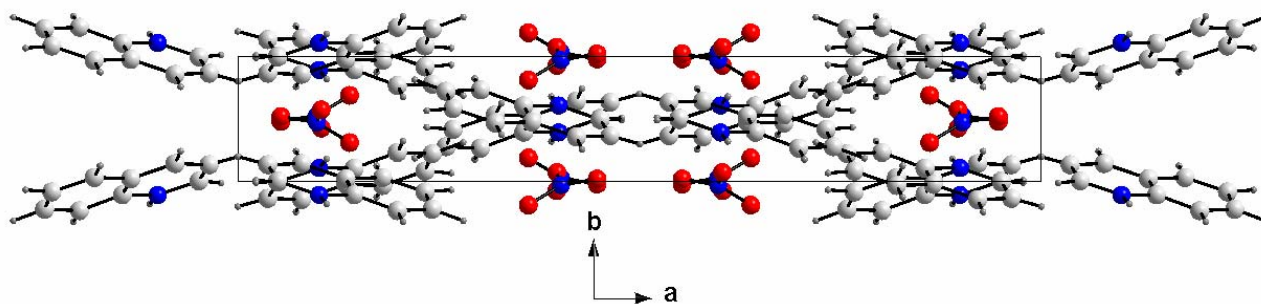


Figure 4.4. Projection de la structure sur le plan (ab)

La projection des cations organiques quinolinium dans le plan (bc) montre la distribution des molécules qui se disposent en forme ondulées. Il existe deux différentes couches l'une à $b = 0$ et l'autre à $b = 1/2$ formant des chaînes en zig-zag le long de l'axe c.

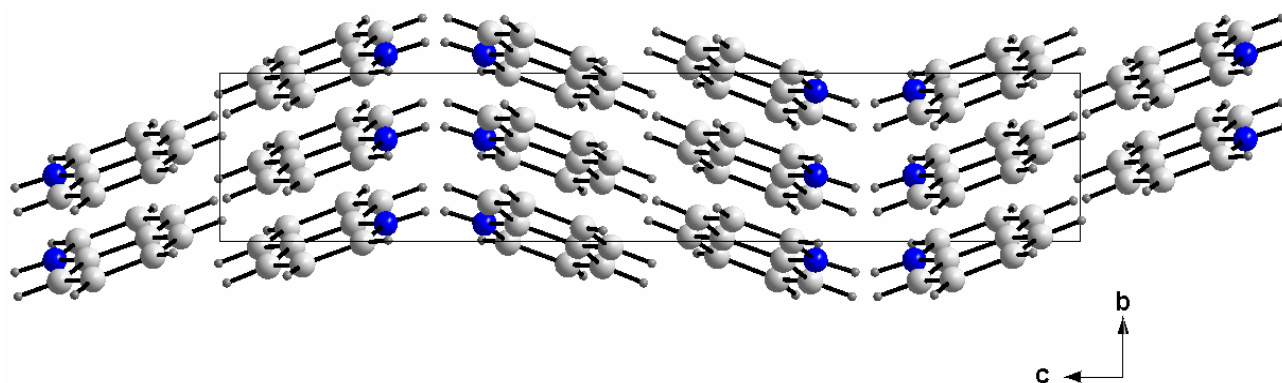


Figure 4.5. Projection des couches cationiques dans le plan (bc)

Les cations organiques sont reliés entre eux par l'intermédiaire des anions nitrates. Ces connections sont assurées par des liaisons hydrogène.

4.4.c. Les liaisons Hydrogène

Le complexe quinolinium nitrate présente un type de réseau de liaisons hydrogène, identique à celui observé dans les composés semi-organiques à base de nitrate. En effet, un seul type de liaisons hydrogène (cations-anions) assure la cohésion et la stabilité de la structure.

L'ensemble des liaisons hydrogènes est reporté dans le tableau 4.3.

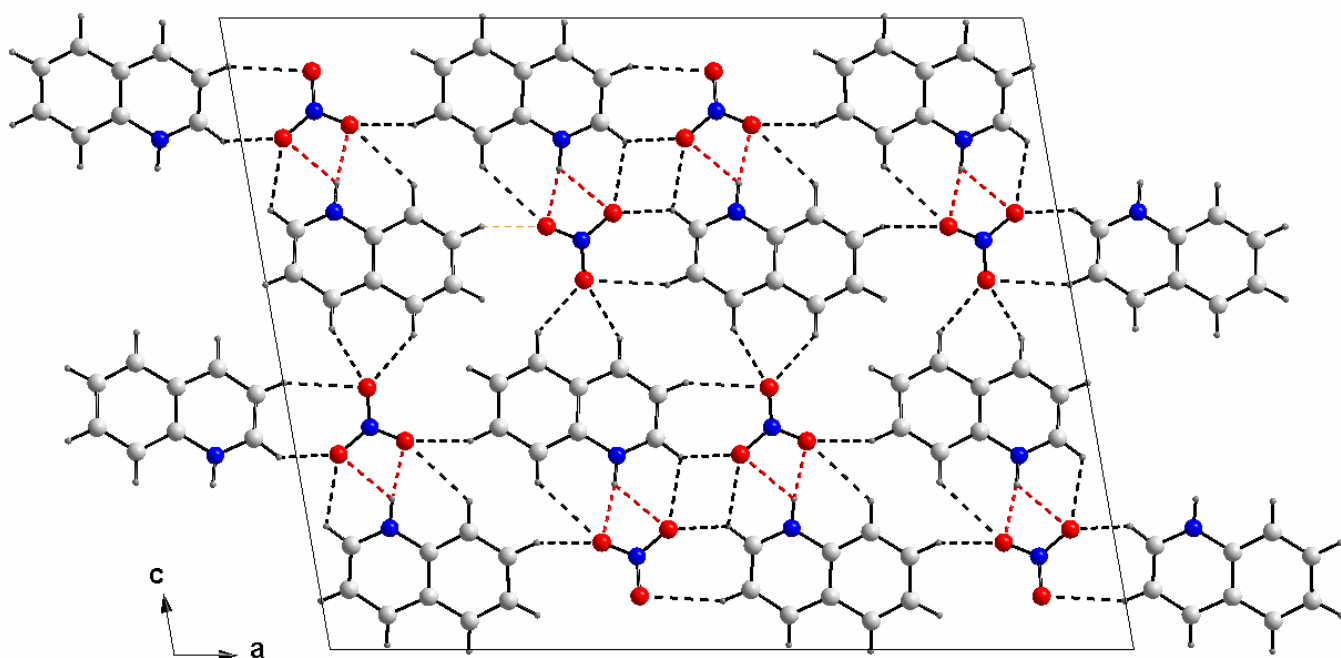


Figure 4.5. Le réseau de liaisons hydrogène dans QUIN

Cinq interactions anion-cation sont observées d'une part entre l'hydrogène lié à l'atome d'azote N2 et les atomes d'oxygène du groupement nitrate ($N2-H22...O1 = 3.081(3) \text{ \AA}$ et $N2-H22...O3 = 2.741(3) \text{ \AA}$). D'autre part, les atomes du carbone C1 et C3 forment trois liaisons hydrogène avec le groupement nitrate ($C1-H1..O3 = 3.220(3) \text{ \AA}$, $C1-H1..O3 = 3.114(3) \text{ \AA}$ et $C3-H3..O2 = 3.262(3) \text{ \AA}$) (figure 4.5).

Tableau 4.3. La géométrie des liaisons hydrogène (\AA , $^\circ$)

D-H...A	D-H(\AA)	H...A(\AA)	D...A(\AA)	D-H...A($^\circ$)
N2-H(22)...O(1)	0.91(3)	2.43(3)	3.081(3)	128(3)
N2-H(22)...O(3)	0.91(3)	1.83(3)	2.741(3)	172(3)
C1-H(1)...O(1)	0.95(3)	2.59(3)	3.220(3)	125(2)
C1-H(1)...O(1)	0.95(3)	2.53(3)	3.114(3)	120(2)
C3-H(3)...O(2)	0.97(3)	2.38(3)	3.262(3)	151(2)

5. Guaninium Dinitrate Hydrate : GUADINW

5.1. Etude cristallographique

Les cristaux GUADINW de composition $[(C_5H_7N_5O)^{2+}, 2(NO_3)^-, 2H_2O]$ ont été préparés et analysés par diffraction des RX sur monocristal. L'unité asymétrique est constituée d'un cation organique $(C_5H_7N_5O)^{2+}$, de deux anions minéraux $(NO_3)^-$ et de deux molécules d'eau. Ces entités interagissent les unes avec les autres via des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires et assurent ainsi la cohésion du cristal.

5.2. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de forme Octaédrique de dimensions $(0.45 \times 0.4 \times 0.6 \text{ mm}^3)$ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à Kappa CCD Mach 3 utilisant la radiation monochromatique K_α de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées de 3 à 26.37° .

Les données cristallographiques sont présentées dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1. Données Cristallographiques

Données Cristallographiques :

$[(C_5H_7N_5O)^{2+}, 2(NO_3)^-, 2H_2O]^-$	$Z = 4$
$Mr = 313.21$	$D_x = 1.611 \text{ mg m}^{-3}$
Monoclinique	radiation K_α du Mo
$P2_1/c$	Maille à partir de 1713 réflexions
$a = 6.6340 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 0.157 \text{ mm}^{-1}$
$b = 11.9800 (4) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$c = 15.8040 (3) \text{ \AA}$	prismatique, marron
$\beta = 91.010 (2)^\circ$	$0.2 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}$
$V = 1225.83 (10) \text{ \AA}^3$	

Condition d'enregistrement :

Diffractomètre KappaCCD	$R_{int} = 0.049$
φ scans	$\theta = 3.09\text{-}26.36^\circ$

8417 réflexions mesurées	$h = -7 \rightarrow 8$
2447 réflexions indépendantes	$k = -14 \rightarrow 14$
2103 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$l = -19 \rightarrow 19$

Affinement :

Affinement en F^2	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.020$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.045$	$\Delta\rho_{\max} = 0.19 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
$\omega R(F^2) = 0.124$	$\Delta\rho_{\min} = -0.22 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
$S = 1.07$	
2447 réflexions	234 paramètres

5.3. Résolution et affinement de la structure

L'ensemble des données de diffraction de GUADINW du composé ont été traitées à l'aide du programme WinGX dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau 5.1.

Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR. L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL97 conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R = 4.5\%$ et pondéré $R_w = 12.4\%$ avec une estimée de la variance de 1.07.

5.4. Description de la structure

La détermination structurale du composé GUADINW a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'un cation organique $(C_5H_7N_5O)^{2+}$ diprotoné, de deux anions minéraux $(NO_3)^-$ et de deux molécules d'eau.

La structure ainsi formée se développe en couches parallèles le long de l'axe b . Des liaisons hydrogènes reliant ces entités assurent le maintien de l'édifice cristallin dans le réseau tridimensionnel.

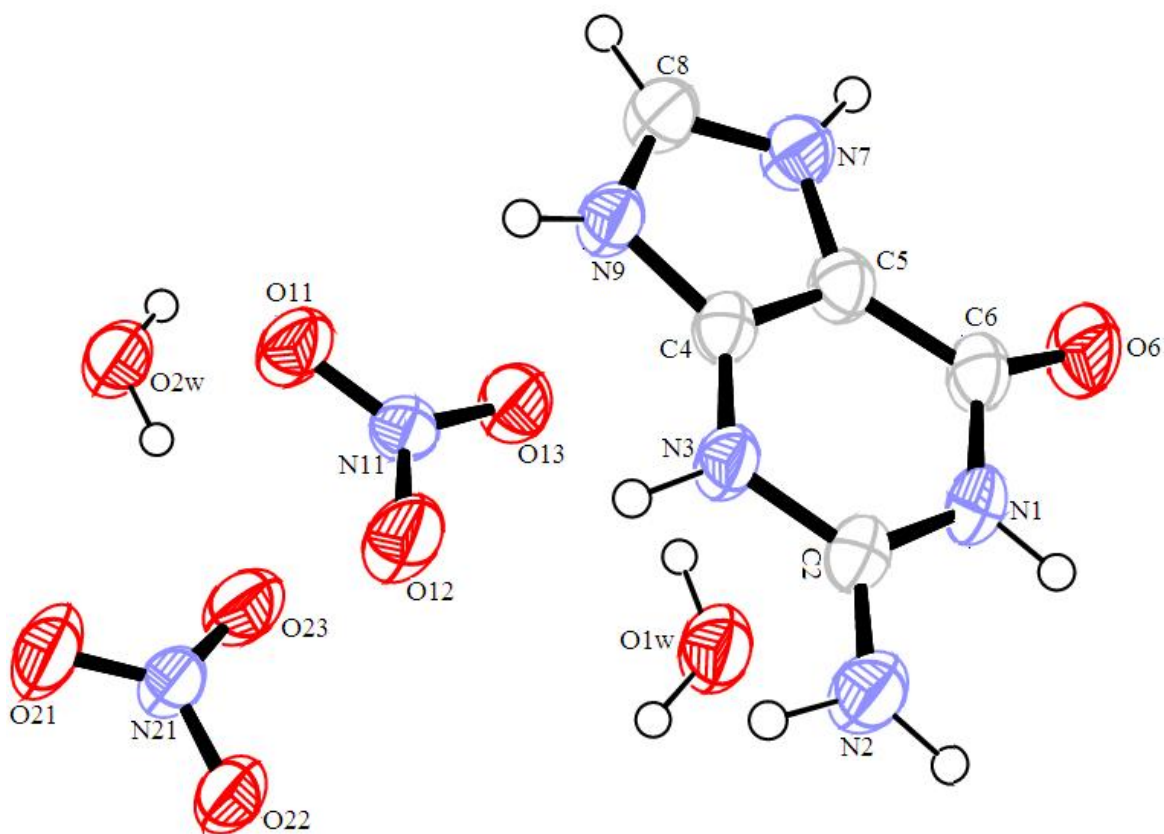


Figure 5.1. Unité asymétrique du GUADINW $[(C_5H_7N_5O)^{2+}, 2(NO_3)^-, 2H_2O]$

5.4.a. Environnement des anions nitrates

Les anions nitrates entourent le cation organique auquel ils sont connectés par des ponts hydrogènes.

La géométrie des anions est comparable à celle relevée dans la littérature concernant les composés analogues [53-59]. Les équations du plan montrent que ces anions sont relativement plans avec des déviations minimales par rapport au plan moyen.

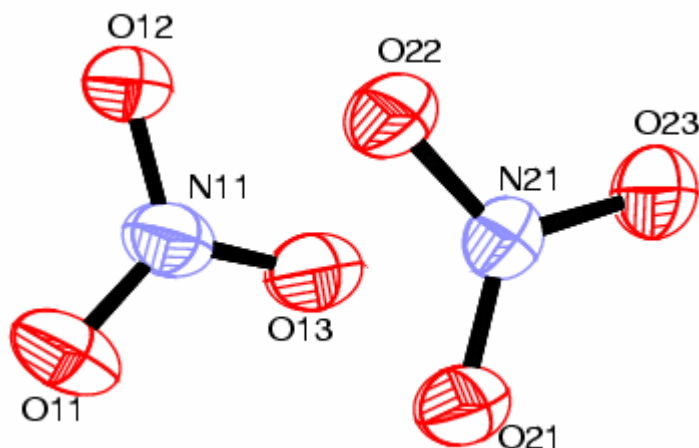


Figure 5.2. ORTEP des anions nitrates

Tableau 5.2. Distances N-O (Å) et Angles de liaisons O-N-O (°) pour l'anion N11

N11	O11	O12	O13
O11	1.223(2)		
O12	121.1(3)	1.265(2)	
O13	117.7(2)	111.0(0)	1.249(2)

Tableau 5.3. Distances N-O (Å) et Angles de Liaisons O-N-O (°) pour l'anion N21

N21	O21	O22	O23
O21	1.2376(18)		
O22	119.3(2)	1.2369(18)	
O23	120.3(2)	120.3(2)	1.2429(18)

5.4.b. Les cations organiques

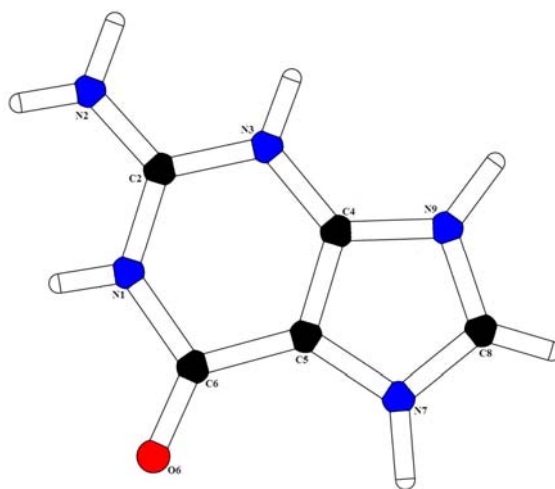


Figure 5.3. Vue pluton de la matrice organique

L'équation de plan du cation organique $[0.9229X + -0.0282Y + -0.3837Z = 4.5129]$ et les écarts de tous les atomes par rapport à ce plan montre clairement que l'ion guaninium est plan, géométrie similaire à celle observée dans les composés à base de guanine [60,61].

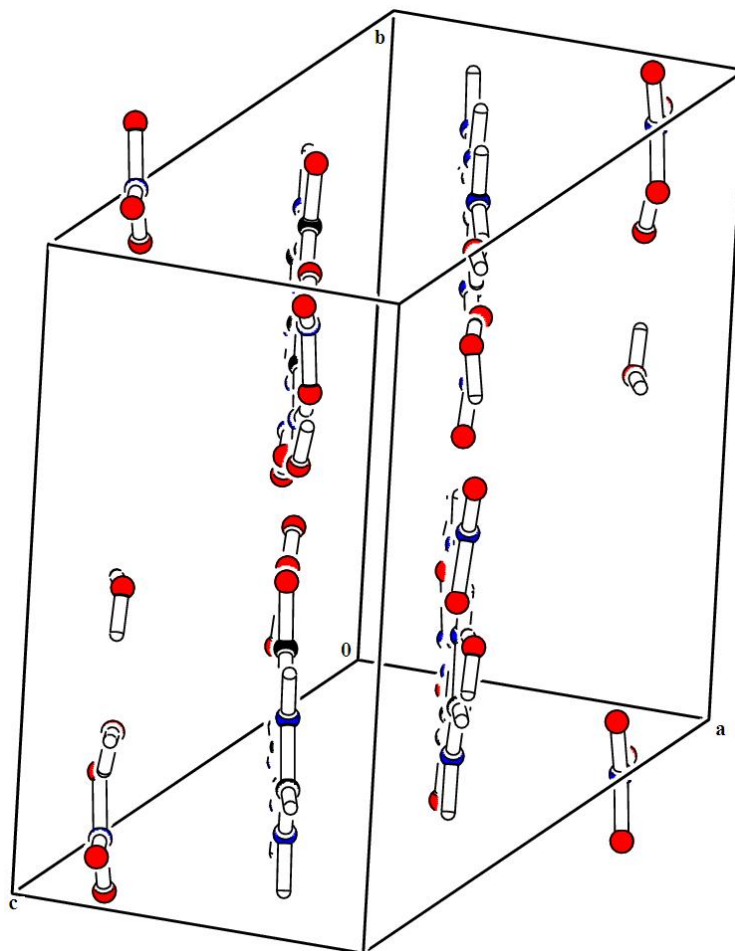


Figure 5.4. Vue en perspective de la maille de GUADINW suivant b

La structure est lamellaire et se développe en couches parallèles le long de l'axe b. Dans chaque couche les différentes entités cationiques, anioniques et les molécules d'eau sont liées par des liaisons hydrogènes, cependant ces couches parallèles sont connectées entre elles par un autre type de liaison plus faible de type Van Der Waals et localisée entre l'atome C2 du cation organique et l'atome O1W de la molécule d'eau de la couche adjacente [C2.....O1w : 3.070 Å].

5.4.c. Liaisons Hydrogène

La structure présente des groupements donneurs définis par tous les $-NH$ et $-NH_2$ du cation guanine, quant aux accepteurs, ce sont les atomes d'oxygènes des deux anions nitrates, les molécules d'eau sont à la fois donneurs (*via* les atomes d'hydrogène) et accepteurs (*via* les

atomes d'oxygène) (figure 5.5). L'atome d'oxygène O6 est un accepteur et forme une forte liaison hydrogène avec une molécule d'eau, ce qui n'est pas le cas pour la présente structure.

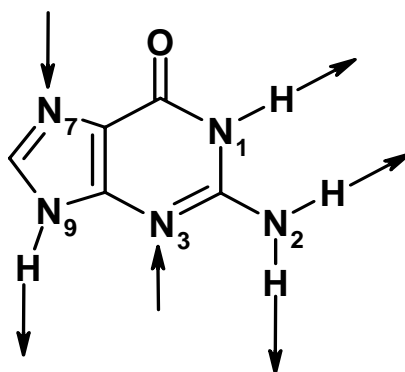


Figure 5.5. Groupements Donneurs et Accepteurs de la Guanine

Les anions nitrates (N11) et (N21) sont engagés dans des liaisons hydrogène intramoléculaires avec le cation guanine au niveau de N9, N3, N2 d'une part et avec les molécules d'eau d'autre part.

Ces interactions entre les cations, anions et molécules d'eau forment un réseau tridimensionnel régi par les couches adjacentes et parallèles de cations, d'anions (figures 5.6) et de molécules d'eau.

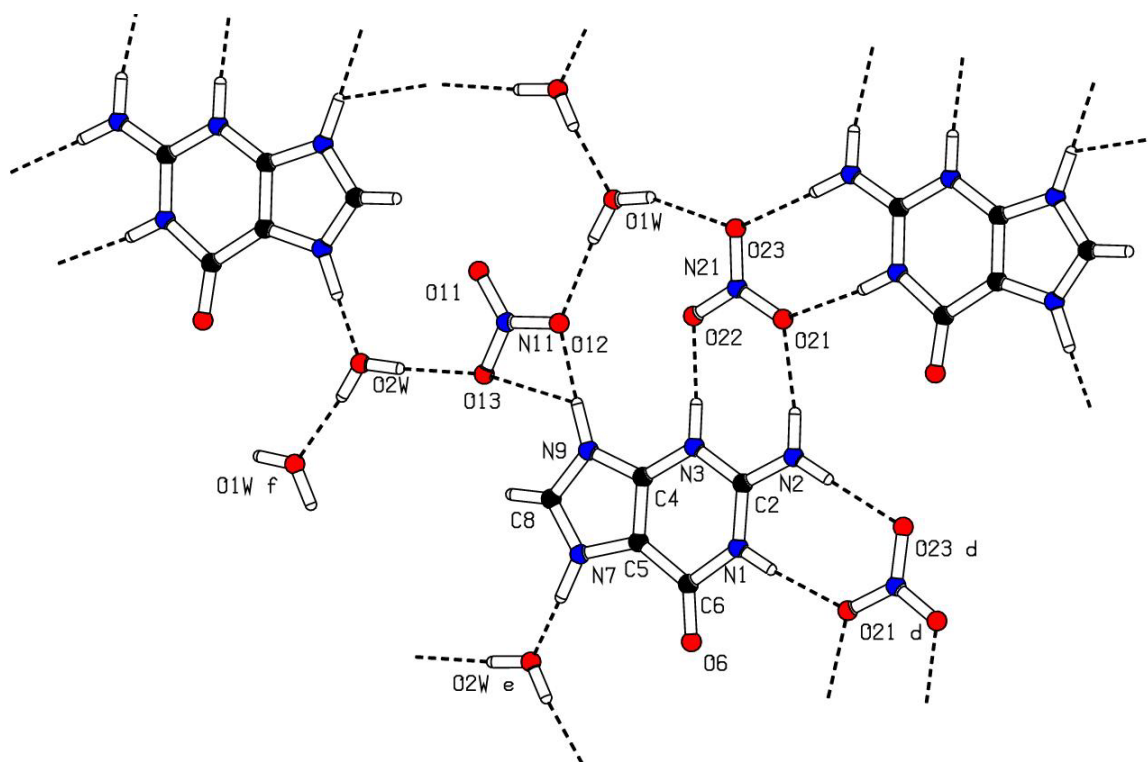


Figure 5.6. Vue PLUTON des liaisons Hydrogène

Tableau 5.4. La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N(1)-H(1)...O(21)	0.87 (3)	1.98 (3)	2.841 (2)	174 (2)
N(3)-H(3)...O(22)	0.90 (2)	1.84 (2)	2.737 (2)	176 (2)
N(7)-H(7)...O(2 _w)	1.02 (2)	1.55 (2)	2.566 (2)	177 (2)
N(9)-H(9)...O(12)	1.01 (2)	1.73 (2)	2.741 (2)	178.4 (14)
N(9)-H(9)...O(13)	1.01 (2)	2.34 (3)	2.966 (2)	118.8 (18)
O(1 _w)-H(11)...O(23)	0.87 (3)	2.16 (3)	2.989 (2)	159 (2)
O(1 _w)-H(12)...O(12)	0.91 (4)	1.95 (4)	2.853 (2)	174 (2)
N(2)-H(21)...O(21)	0.91 (2)	1.99 (2)	2.887 (2)	171 (2)
N(2)-H(22)...O(23)	0.88 (3)	2.00 (3)	2.884 (2)	174 (3)
O(2 _w)-H(23)...O(1 _w)	0.84 (3)	1.80 (3)	2.643 (2)	174 (3)
O(2 _w)-H(24)...O(13)	0.85 (3)	1.91 (3)	2.756 (2)	176 (2)
C(8)-H(8)...O(11)	0.91 (2)	2.49 (2)	3.267 (2)	143.5 (17)
C(8)-H(8)...O(13)	0.91 (2)	2.59 (2)	3.067 (2)	113.4 (14)

5.4.d. Projections des entités de la structure

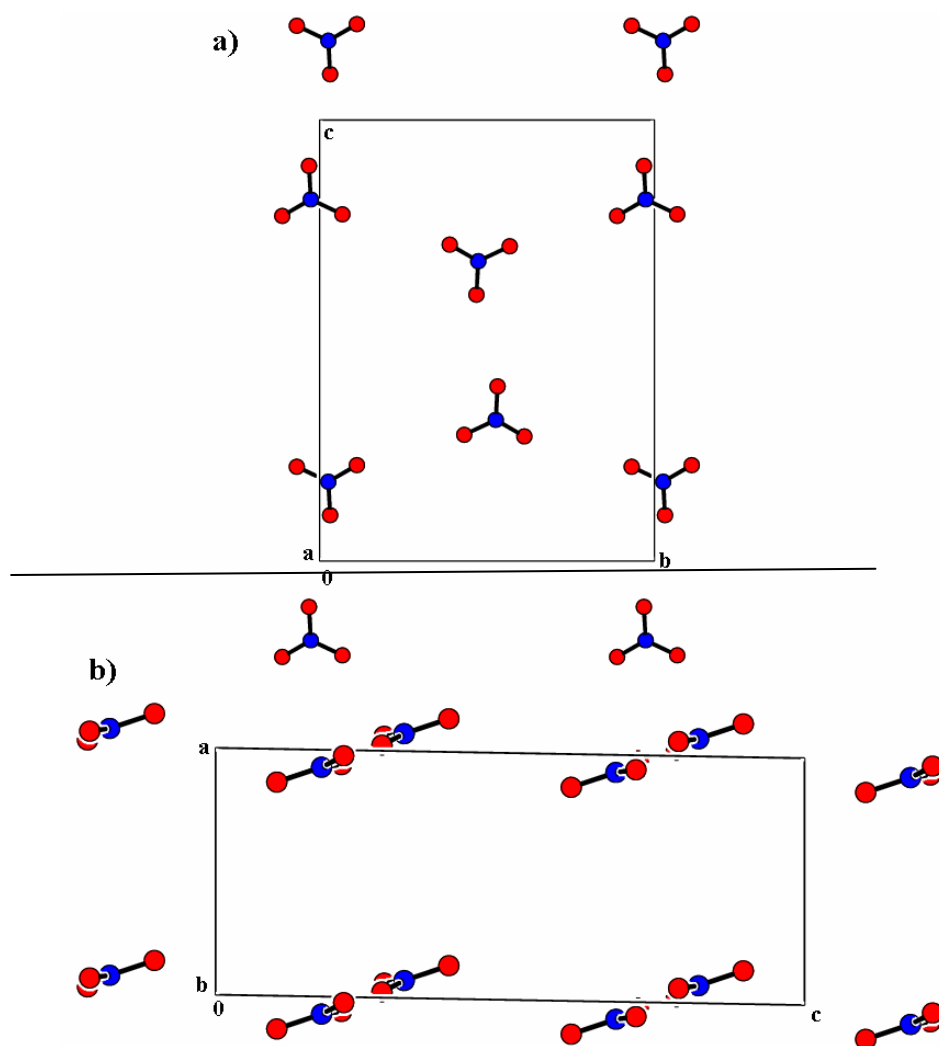


Figure 5.7. Projection des couches anioniques N11
a) dans le plan (bc), b) dans le plan (ac)

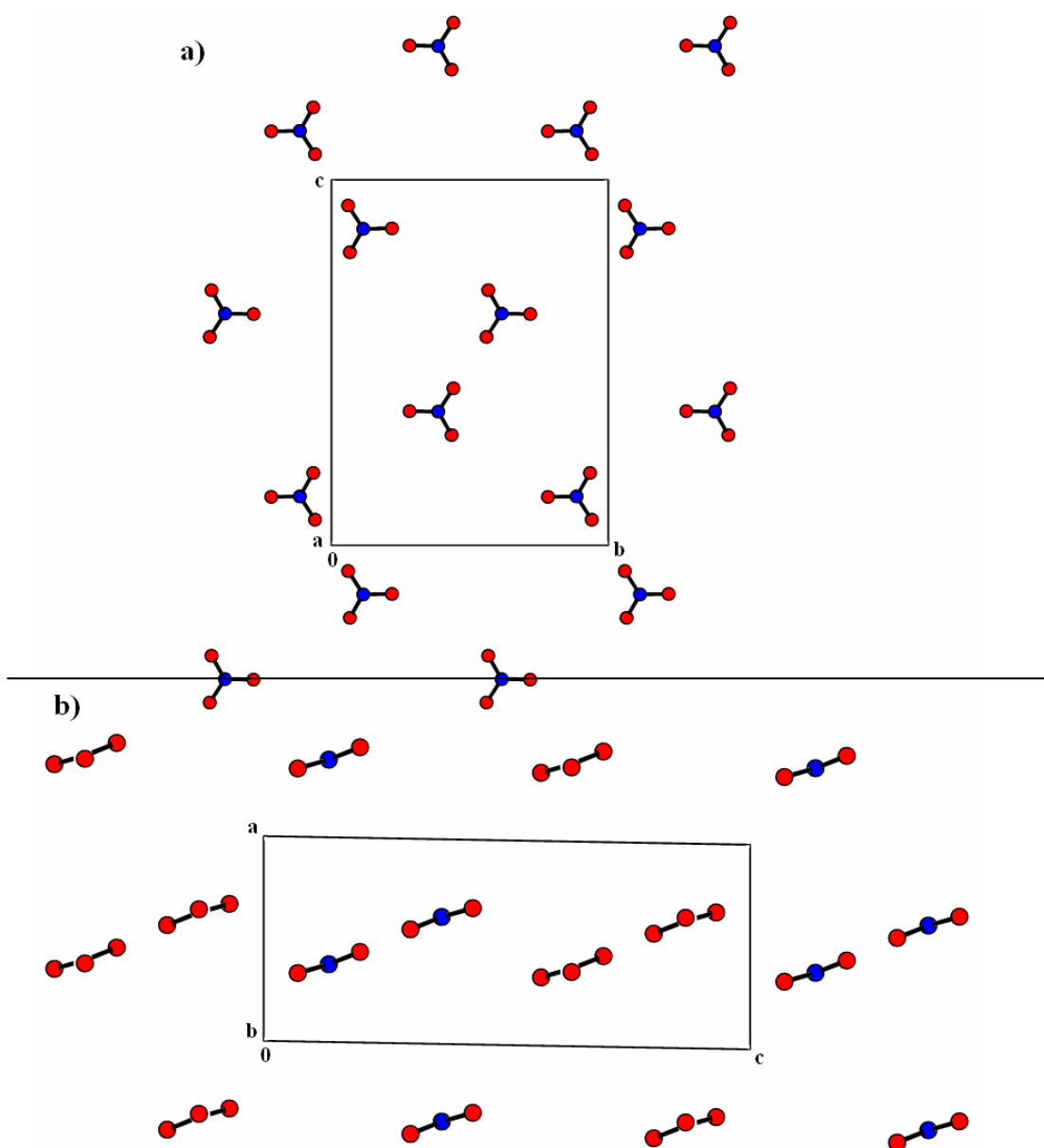


Figure 5.8. Projection des couches anioniques N21
 a) dans le plan (bc) , b) dans le plan (ac)

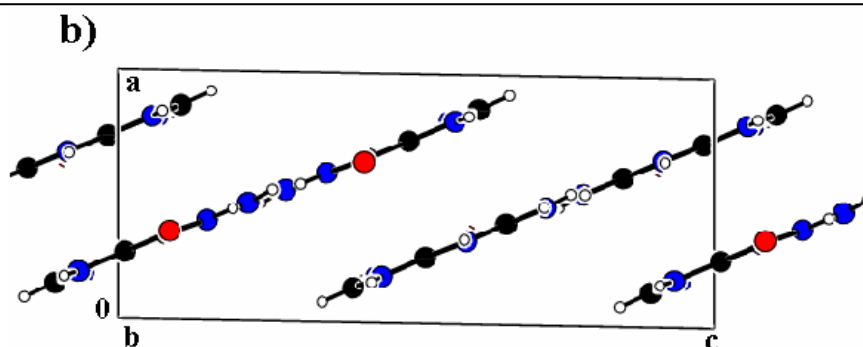
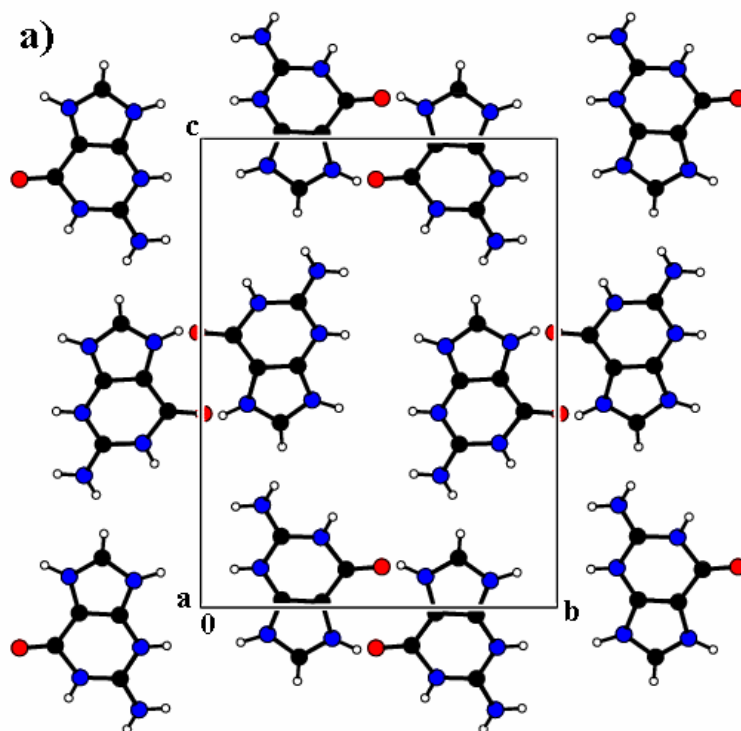


Figure 5.9. Projection des couches cationiques
 a) dans le plan (bc) , b) dans le plan (ac)

5.4.e. Discussion des projections

La structure du composé Guaninium dinitrate dihydrate GUADINW est particulièrement intéressante sur le plan géométrique. Sur les projections dans le plan (bc) , nous pouvons voir que chacun des cations et des anions se développent en paires autour des centres d'inversion $(0,0,0)$ et $(1/2,1/2,1/2)$. Cependant, il existe deux types de couches différentes pour chaque entité l'une à $c=0$ et l'autre à $c=1/2$. Les anions forment des chaînes en zig-zag générées par l'axe 2_1 . La projection dans le plan (ac) montre que les couches se développent suivant l'axe b parallèles à la diagonale du plan (ac) .

6. Cytosinium Nitrate : CYTN

6.1. Enregistrement des intensités

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de 2.39 à 25.50° sur un monocristal de dimensions $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$.

La détermination initiale de la maille a été réalisée sur les dix premières images, sur les 1045 réflexions enregistrées dans le domaine ($h : -7 \rightarrow 7$ $k : -8 \rightarrow 8$ $l : -10 \rightarrow 11$) et 1238 avec $I > 2 \sigma(I)$ sont utilisées pour la résolution structurale.

Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques :

$C_4H_6N_3^+ \cdot NO_3^-$	$Z = 2$
$M_r = 174.13$	$D_x = 1.609 \text{ mg m}^{-3}$
Triclinique	radiation $K\alpha$ du Mo
P-1	$0.6 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}$
$a = 6.5300(2) \text{ \AA}$	$\mu = 0.144 \text{ mm}^{-1}$
$b = 6.7240(2) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$c = 9.2110(3) \text{ \AA}$	prismatique, incolore
$\alpha = 71.96(2)^\circ$	
$\beta = 72.84(3)^\circ$	
$\gamma = 73.75(3)^\circ$	
$V = 359.44(7) \text{ \AA}^3$	

Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre KappaCCD	$R_{int} = 0.033$
φ scans	$\theta = 2.39-25.50^\circ$
3964 réflexions mesurées	$h = -7 \rightarrow 7$
1206 réflexions indépendantes	$k = -8 \rightarrow 8$
1065 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$l = -10 \rightarrow 11$

Affinement :

Affinement en F^2	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.04$	$\Delta\rho_{max} = 0.143 \text{ e\AA}^{-3}$
$\omega R(F^2) = 0.113$	$\Delta\rho_{min} = -0.190 \text{ e\AA}^{-3}$
$S = 1.069$	1065 réflexions
109 paramètres	

6.2. Résolution et affinement de la structure

La structure de CYTN (Figure 6.1) a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction, à l'aide du logiciel WinGX où nous avons utilisé le programme SIR pour déterminer le modèle structural. Ainsi, les positions des atomes de C, N et O ont été trouvées en premier. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de cartes Fourier différence, lors de l'affinement de la structure en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes non hydrogène par la méthode des moindres carrés (à l'aide de SHELXL.97). Après plusieurs cycles d'affinement jusqu'à convergence, nous avons obtenu les facteurs de reliabilité $R = 3.34\%$ et $R_w = 10.89\%$ avec une estimée de la variance de 1.08.

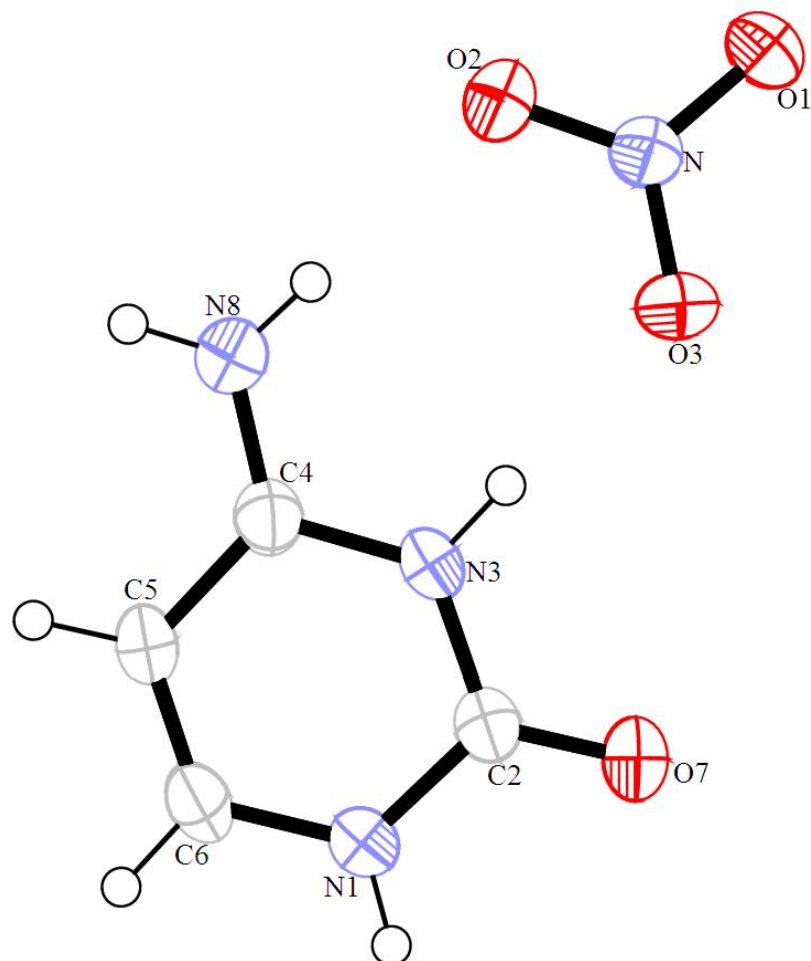


Figure 6.1. ORTEP de l'unité asymétrique de CYTN

6.3. Description de la structure

La structure étudiée est formée par une entité anionique, qui est l'ion nitrate NO_3^- et une entité cationique monoprotée, qui est le cytosinium $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3^+$, la jonction entre les anions et les cations est assurée par des liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\dots\text{O}$.

La figure 6.2 montre que la structure étudiée est formée par une alternance de couches anioniques et de couches cationiques.

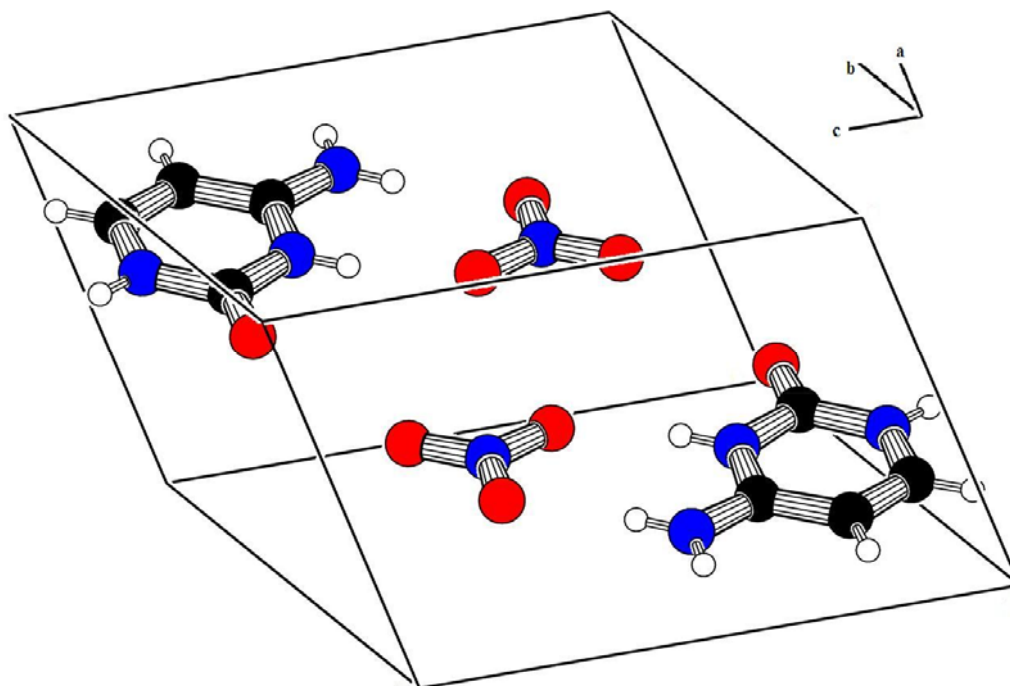


Figure 6.2. Vue en perspective de la structure CYTN dans la maille

6.3.a. La partie anionique

L'atome d'azote du groupement nitrate N se trouve en position générale et forme avec les atomes d'oxygène O1, O2 et O3 un plan à hybridation sp^2 . Les distances et angles de liaisons du groupement nitrate sont comparables à ceux des composés de la littérature [62-65].

Tableau 6.2. Distances N-O (Å) et angles de liaisons O-N-O (°)

N	O1	O2	O3
O1	1.223(2)	2.156	2.142
O2	121.1(3)	1.265(2)	2.157
O3	117.7(2)	111.0(0)	1.249(2)

L'entité anionique progresse dans la structure en zig-zag le long de l'axe a à $c = 1/2$, donnant naissance à des couches anioniques parallèles au plan (bc) (figure 6.3).

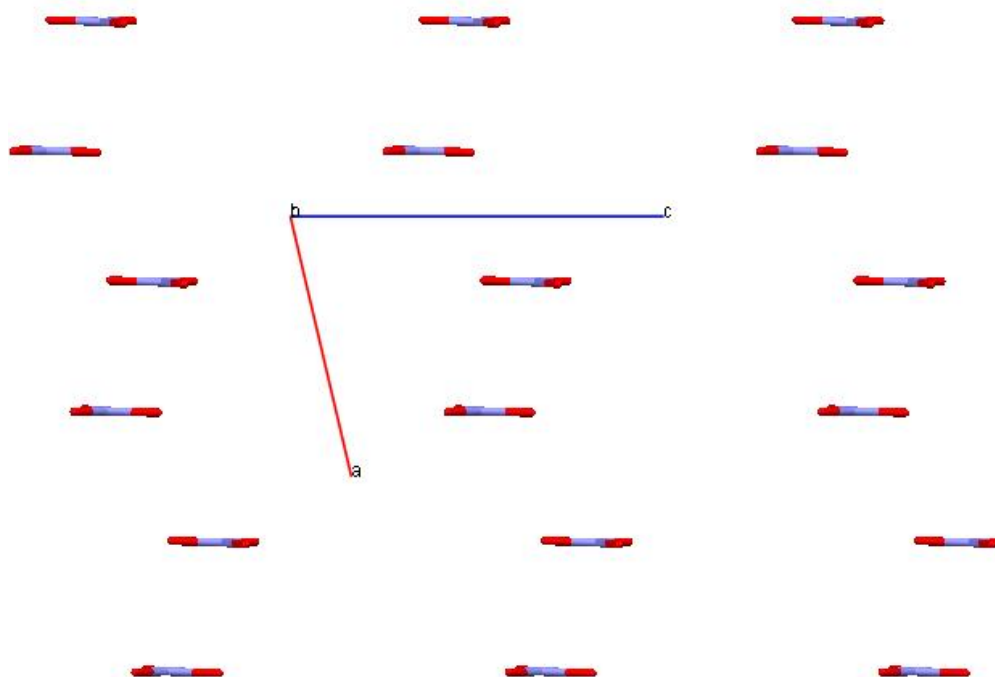


Figure 6.3. Projection de l'entité anionique sur le plan (ac)

6.3.b. La partie cationique $C_4H_6N_3^+$

La cytosine est le Keto tautomère du 4-amino, 2-hydroxy pyrimidine avec trois donneurs N(1), N(8) et deux accepteurs O(7), N(3). C'est une molécule plane présentant un système cyclique conjugué et sa protonation a été effectuée sur l'atome d'azote N3.

L'angle dièdre observé entre le groupement amine et la pyrimidine du cation organique cytosinium est de 179.76° (ou 0.24), ce qui confirme la bonne planéité du cation organique. Les distances et angles de liaisons de l'entité cationique sont comparables à ceux des composés à cation cytosinium [66-69] et sont rassemblés dans le tableau 6.3.

Tableau 6.3. Les distances (Å) et angles (°) dans le cation cytosinium

Atome 1		Atome 2	Distance (Å)
O2		C2	1.2084(18)
N3		C4	1.3510(19)
N3		C2	1.3799(19)
N1		C6	1.355(2)
N1		C2	1.3670(18)
N4		C4	1.310(2)
C4		C5	1.415(2)
C6		C5	1.339(2)
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
C4	N3	C2	125.29(12)
C2	N1	C6	122.86(13)
N4	C4	N3	118.85(13)
N4	C4	C5	123.60(14)
N3	C4	C5	117.55(13)
C6	C5	C4	118.11(14)
O2	C2	N1	123.60(13)
O2	C2	N3	122.19(13)
N1	C2	N3	114.21(12)
C5	C6	N1	121.97(14)

Les deux cations organiques de la maille appartiennent à deux plans parallèles distants de 3.091 Å.

La figure 6.4 montre que les cations organiques se développent en feuilles le long de la direction [010] à $a = 1/4$ et $3/4$. Sur la même figure, on observe que les couches cationiques se déploient en zig-zag le long de l'axe b.

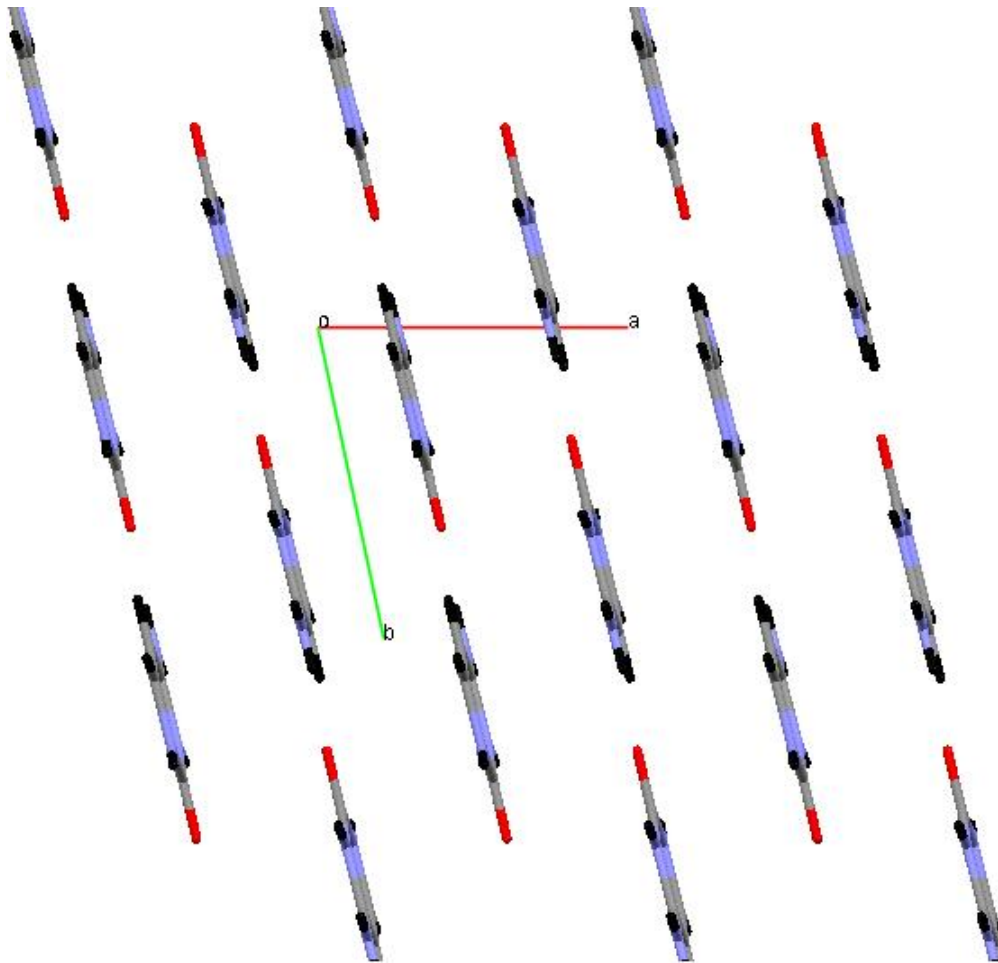


Figure 6.4. Projection de l'entité cationique suivant le plan (bc)

6.3.c. Liaisons Hydrogène

La figure 6.5 montre que les trois atomes d'oxygène O1, O2 et O3 de l'ion nitrate sont engagés dans six interactions intermoléculaires de type N...O avec les cations organiques.

Chaque atome d'oxygène du groupement nitrate participe dans deux liaisons hydrogène. Les valeurs de liaisons hydrogène varient entre 2.8419 (18) Å et 3.2285 (18) Å

Les ions nitrates sont liés entre eux par des interactions de type Van Der Waals donnant naissance à des couches parallèles distantes de 3.349 Å.

La cohésion de la structure est ainsi assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène qui relie les groupements nitrates et les cations cytosinium (figure 6.5).

Tableau 6.4. La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N3-H3...O3	0.86	1.99	2.8419 (18)	170
N1-H1...O1	0.86	2.01	2.8553 (18)	169
N1-H1...O2	0.86	2.56	3.2285 (18)	135
N8-H8A...O2	0.86	2.08	2.9392 (19)	176
N8-H8B...O1	0.86	2.30	3.0846 (19)	152
N8-H8B...O3	0.86	2.36	3.1513 (19)	153

La plus forte interaction intermoléculaire est observée entre les cations (N8-H8B...O1 = 2.9392 (19) Å)

Il n'existe pas de liaisons hydrogènes apparentes entre les deux couches cationiques, cependant la cohésion entre les cations est assurée par des interactions de type Van Der Waals de l'ordre de 3.091 Å.

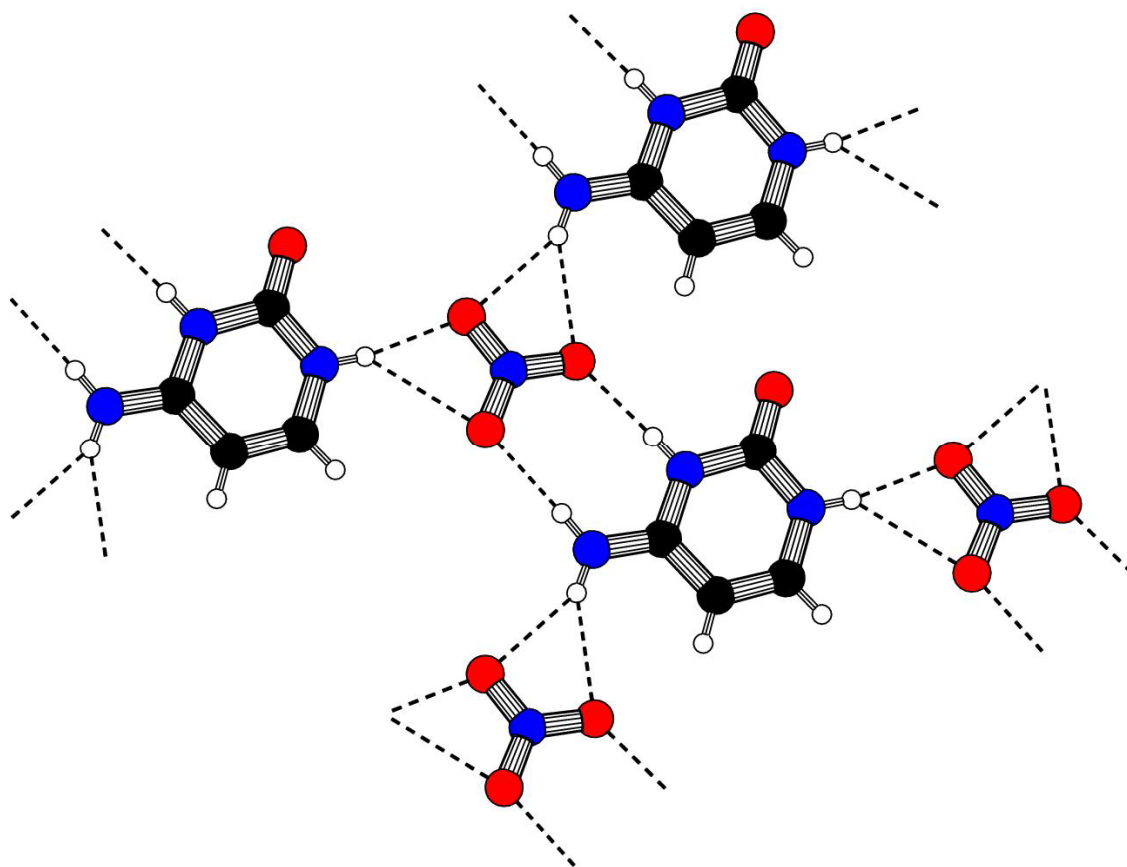


Figure 6.5. Réseau de liaisons hydrogène dans le composé CYTN

7. Etude structurale du composé Biquinolinium Sulfate Hydraté :

BIQUISW

7.1. Introduction

Dans le cadre de recherche de nouveaux composés semi-organiques à base de (quinoline, methoxyaniline, adénine, guanine, cytosine) pour l'optique non linéaire, le composé **Biquinolinium Sulfate Hydraté BIQUISW** a été synthétisé. Ce composé cristallise dans le système monoclinique avec huit motifs par maille et les paramètres de maille : $a = 24.006(5) \text{ \AA}$, $b = 3.6758(7) \text{ \AA}$, $c = 19.154(4) \text{ \AA}$ et $\beta = 99.96(3)^\circ$.

7.2. Partie expérimentale

Les cristaux du complexe **BIQUISW** quinolinium sulfate hydraté $[2(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}]$ ont été obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse 2:1 de quinoline ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$) et d'acide sulfurique (H_2SO_4) à température ambiante. Trois mois plus tard, des cristaux transparents sont formés.

7.3. Etude cristallographique

7.3.a. Enregistrement des intensités

La collection des données a été effectuée à basse température (100 K), de 3.67° à 30.00° et réalisée sur un diffractomètre automatique Kappa CCD Mach 3 utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement à basse température et à température ambiante sont consignées dans le tableau 7.1.

7.3.b. Résolution et affinement de la structure

La détermination de la structure cristalline a été conduite de la même manière par les méthodes directes. Nous avons effectués des cycles d'affinements par méthode des moindres carrés sur les coordonnées et les paramètres d'agitation isotrope, puis nous avons tenu compte de l'agitation anisotrope de tous les atomes à l'exception des atomes d'hydrogène. Par série de différence, nous avons pu localiser les positions de tous les atomes d'hydrogène. Ceux-ci ont été introduits dans l'affinement de la structure. Le complexe cristallise dans le groupe

d'espace P-1 du système triclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau 7.1. L'affinement final du modèle structural conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R = 6.8% et pondéré $R_w = 13.5\%$ avec une estimée de la variance de 1.12.

Tableau 7.1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques :

$2(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$	$Z = 2$
$M_r = 374.4$	$D_x = 1.54 \text{ mg m}^{-3}$
Triclinique	radiation $K\alpha$ du Mo
P-1	Maille à partir de 4678 réflexions
$a = 7.2660 (10) \text{ \AA}$	$\mu = 0.24 \text{ mm}^{-1}$
$b = 7.2830 (10) \text{ \AA}$	$T = 100 \text{ K}$
$c = 15.6680 (10) \text{ \AA}$	prismatique, transparent
$\alpha = 88.382 (9)^\circ$	$0.15 \times 0.12 \times 0.1 \text{ mm}$
$\beta = 77.015(8)^\circ$	
$\gamma = 86.637(8)^\circ$	
$V = 806.43(17) \text{ \AA}^3$	

Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre KappaCCD	$R_{\text{int}} = 0$
φ scans	$\theta = 3.67\text{-}30^\circ$
7115 réflexions mesurées	$h = -10 \rightarrow 10$
4678 réflexions indépendantes	$k = -10 \rightarrow 0$
3725 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$l = -22 \rightarrow 21$

Affinement :

Affinement en F^2	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.01$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.068$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.55 \text{ e\AA}^{-3}$
$\omega R(F^2) = 0.13$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.50 \text{ e\AA}^{-3}$
$S = 1.12$	
7115 réflexions	235 paramètres

7.4. Description de la structure

La figure 7.1, montre que la structure moléculaire du composé BIQUISW est formée de deux cations quinolinium $2C_9H_8N^+$, d'un groupement sulfate SO_4^{2-} et d'une molécule d'eau H_2O .

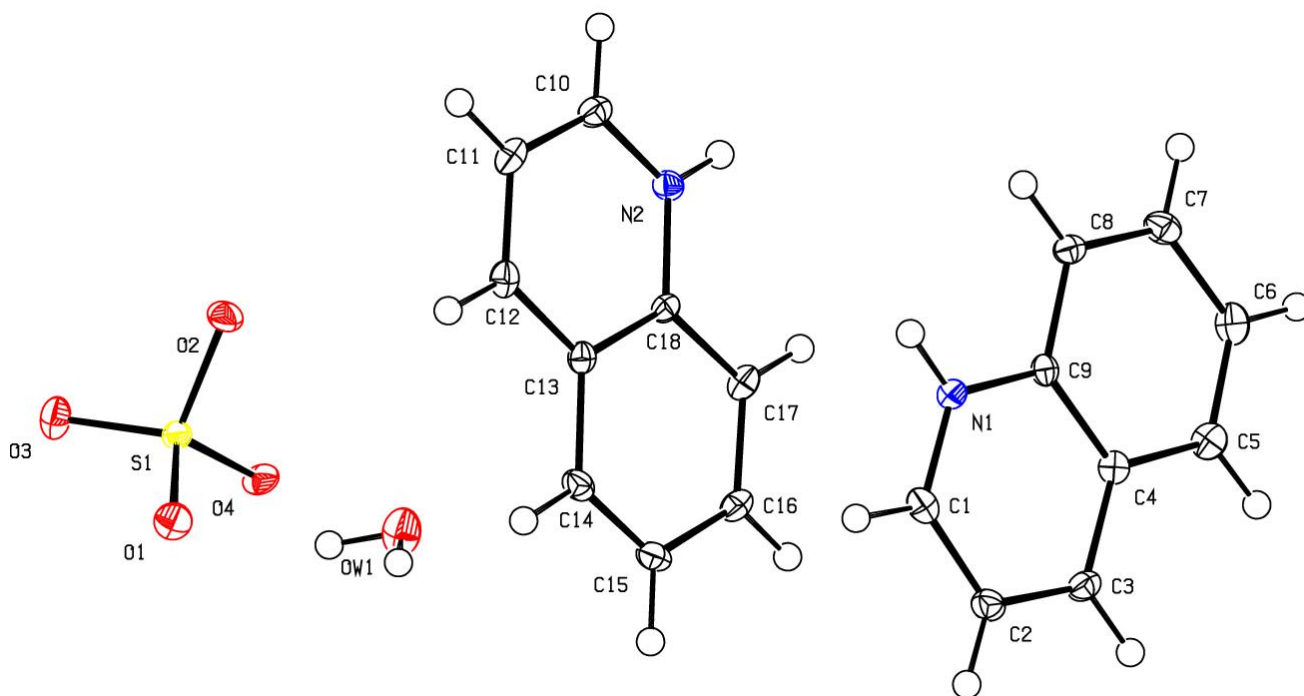


Figure 7.1. Uunité asymétrique de BIQUISW

L'arrangement atomique peut être décrit comme une alternance de couches anioniques parallèles à la direction $[100]$ et organiques parallèles au plan (110) . Les couches inorganiques sont formées de chaînes $[(SO_4)]_n^{-2n}$ qui se développent selon la direction $[100]$ à $c = 1/4$ et $c = 3/4$. Chaque chaîne résulte de l'association des anions SO_4^{2-} par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type $Ow-H \dots O$. Les cations organiques assurent l'interconnexion entre les chaînes sulfates de long de l'axe b par des liaisons hydrogène de type $N-H \dots O$ et $C-H \dots O$.

Les molécules d'eau se déploient en chaînes le long de l'axe a à $c = 1/4$ et $3/4$, donnant naissance à des couches parallèles à la direction $[100]$. Elles viennent se placer en parallèle au couches des anions minéraux réalisant un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène assurant ainsi la cohésion et la stabilité de la structure.

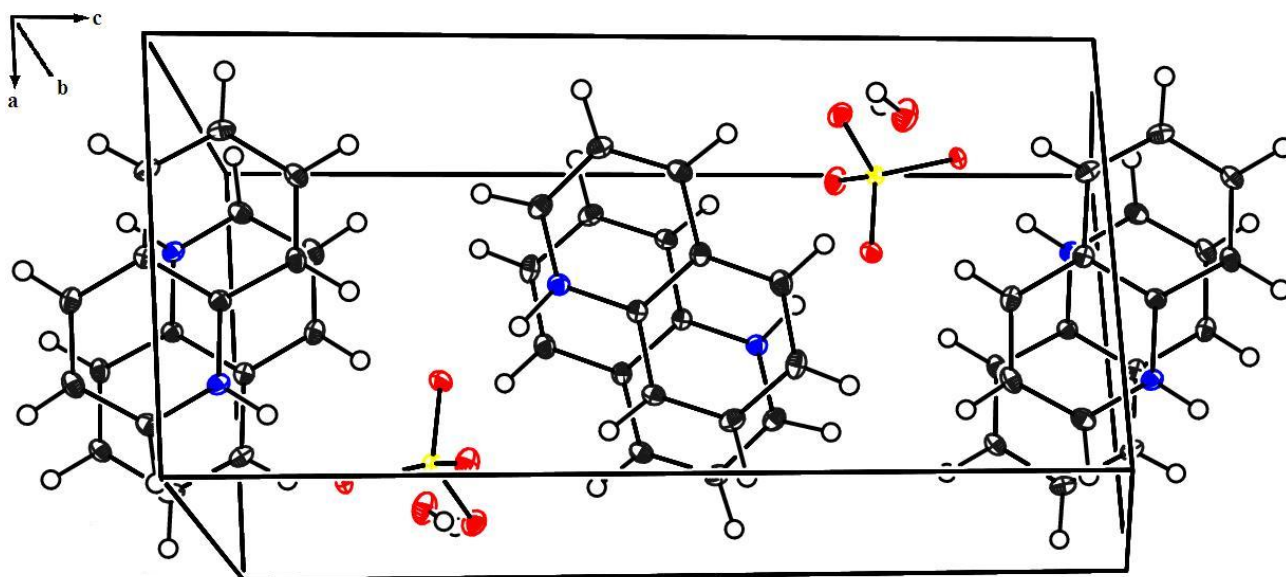


Figure 7.2. Vue en perspective de la structure BIQUISW

7.4.a. L'anion sulfate SO_4^{2-}

La géométrie de l'anion sulfate SO_4^{2-} est reportée dans le tableau 7.2. L'atome de soufre S est entouré par quatre atomes d'oxygène en formant un tétraèdre régulier, caractérisé par un seul type de liaison S-O avec une moyenne $\langle \text{S-O} \rangle$ de 1.481 Å et un angle de liaison O-S-O variant entre 107.8° et 110.36°.

Tableau 7.2. Distances S-O (Å) et Angles de liaisons O-S-O (°)

S1	O1	O2	O3	O4
O1	1.4721(19)	2.427	2.415	2.422
O2	109.59(12)	1.4991(19)	2.427	2.400
O3	110.36(11)	109.60(12)	1.471(2)	2.424
O4	109.96(11)	107.08(11)	110.19(12)	1.4850(19)

Les trois distances S-O sont en diagonale du tableau.

Les trois angles O-S-O sont au-dessous de la diagonale.

Les trois distances O-O sont au-dessus de la diagonale.

7.4.b. Les cations organiques $C_9H_8N^+$

Le quinolinium est un bicyclic formé d'un cycle benzène et cycle pyridinium. Comme nous l'avons vu dans le composé quinolinium nitrate, le cation quinolinium est monoprotoné. Les cations organiques sont placés en sandwich entre les anions sulfate SO_4^{2-} et les molécules d'eau. Les distances interatomiques et les angles de valence sont reportés dans le tableau 7.3 et sont en bon accord avec les valeurs déjà publiées [70-79].

Les valeurs des du bicyclic angles sont autour de 120° , le bicyclic peut être considéré comme un système plan.

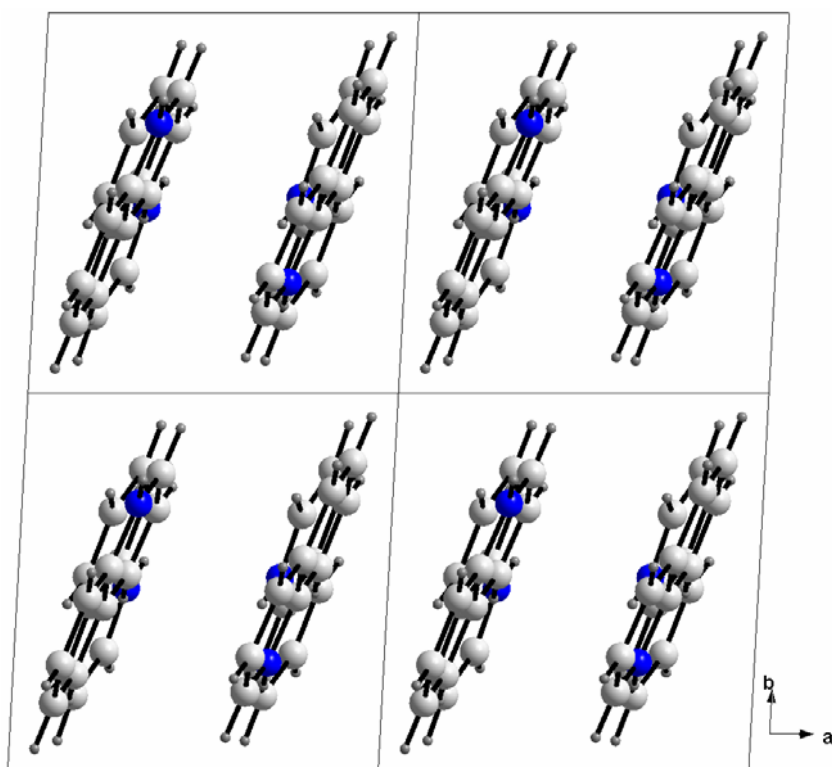


Figure 7.3. Projection des cations sur le plan (ab)

La figure 7.4 montre que les deux cations organiques A et B s'enchaînent et s'alternent donnant naissance ainsi à des doubles chaînes cationiques qui se déploient le long de l'axe c à $b = 1/4$ et $3/4$. La projection des cations organiques quinolinium dans le plan (ab) montre la distribution des molécules qui s'enchaînent suivant les deux axes a et b pour former des couches cationiques qui se déploient orthogonalement (figure 7.4).

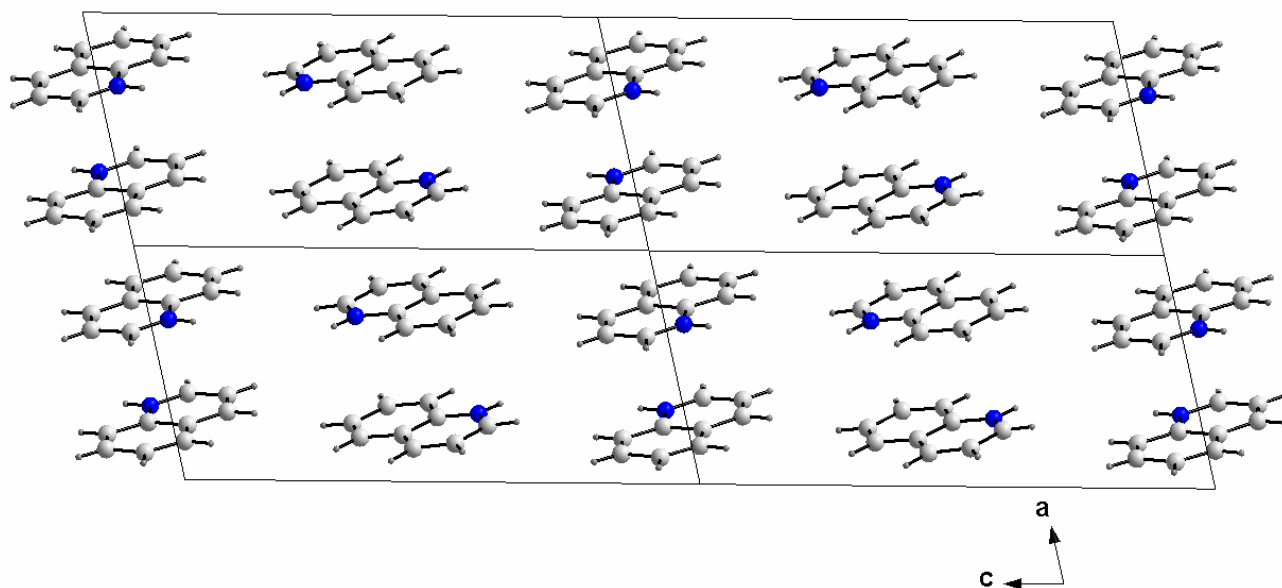


Figure 7.4. Projection des cations sur le plan (ac)

Tableau 7.3. Les distances (Å) et angles (°) dans le cation quinolinium

1-Cycle benzène

Distance (Å)	Présent travail		Quinolinium Nitrate
	Cation (1)	Cation (2)	
C4-C5	1.419(4)	1.423(3)	1.422(3)
C5-C6	1.373(4)	1.367(4)	1.373(3)
C6-C7	1.414(4)	1.413(4)	1.417(3)
C7-C8	1.372(4)	1.374(3)	1.375(3)
C8-C9	1.415(3)	1.410(3)	1.408(3)
C9-C4	1.419(3)	1.414(3)	1.414(3)
Moyenne (Å)	1.402(4)	1.400(3)	1.401(3)
Angle de liaison(°)	Cation (1)	Cation (2)	Quinolinium Nitrate
C4-C5-C6	120.0(2)	119.9(2)	119.7(2)
C5-C6-C7	121.0(2)	121.0(2)	120.9(2)
C6-C7-C8	120.9(2)	120.9(2)	120.8(2)
C7-C8-C9	118.7(2)	118.6(2)	118.6(2)
C8-C9-C4	121.3(2)	121.3(2)	121.53(19)
C9-C4-C5	118.2(2)	118.3(2)	118.38(19)
Moyenne (°)	120.01(2)	120.00(2)	119.98(2)

2-Cycle pyridinium

Distance (Å)	Présent travail		Quinolinium Nitrate
	Cation (1)	Cation (2)	
C1-C2	1.419(4)	1.423(3)	1.422(3)
C2-C3	1.373(4)	1.367(4)	1.373(3)
C3-C4	1.414(4)	1.413(4)	1.417(3)
C4-C9	1.372(4)	1.374(3)	1.375(3)
N1-C1	1.415(3)	1.410(3)	1.408(3)
N1-C9	1.419(3)	1.414(3)	1.414(3)
Angle de liaison (°)	Cation (1)	Cation (2)	Quinolinium Nitrate
C1-C2-C3	119.0(2)	119.2(2)	118.9(2)
C2-C3-C4	120.1(2)	119.8(2)	120.4(2)
C3-C4-C9	118.4(2)	118.9(2)	118.36(19)
C4-C9-N1	118.9(2)	118.8(2)	118.73(19)
C9-N1-C1	122.2(2)	122.0(2)	122.61(19)
N1-C1-C2	121.3(2)	121.2(2)	120.9(2)

7.4.c. Liaisons Hydrogène

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène de type N-H...O, Ow-H...O, C-H...O et C-H...Ow. Ces liaisons engagent la molécule d'eau, les atomes d'oxygène des groupements sulfates, l'atome d'azote des cycles pyridinium et des atomes de carbone (tableau 7.5).

L'interaction anion-anion entre les groupements sulfates est réalisée par l'intermédiaire des molécules d'eau. Ces dernières sont construits à partir de deux tétraèdres sulfates et une molécule H₂O via l'interaction O1w-H1w...O1 [2.874(3)Å] et O1w-H2w...O3 [2.837(3) Å].

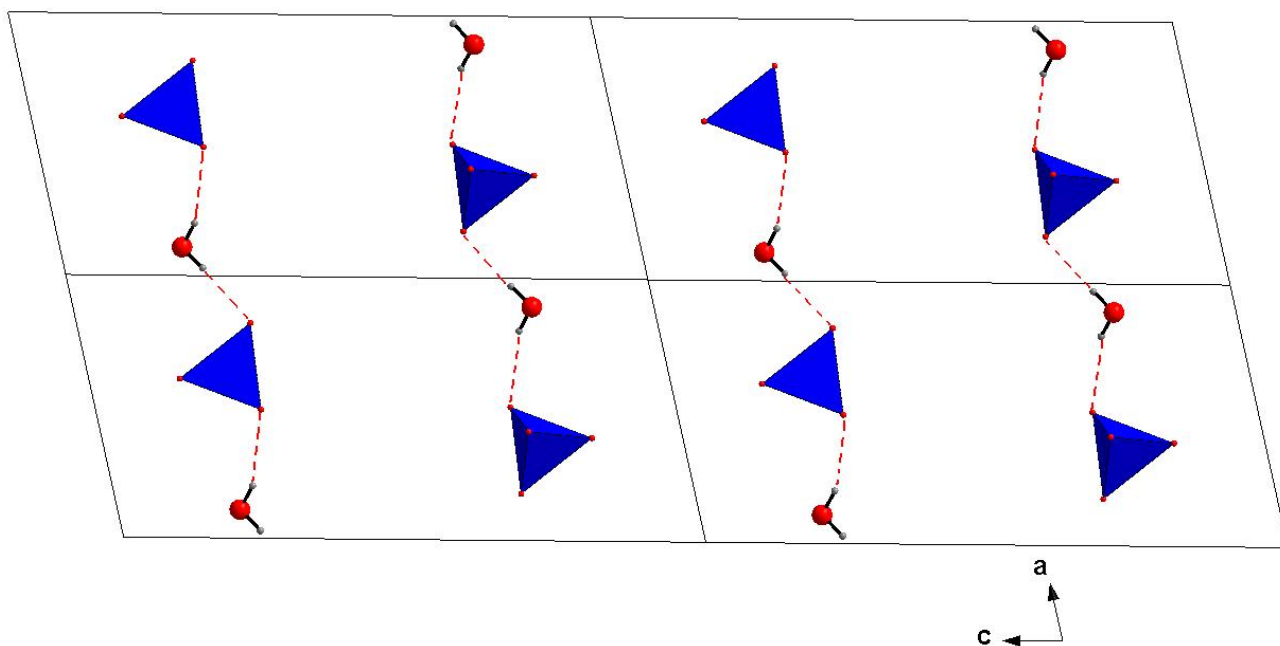


Figure 7.5. Liaisons hydrogène de type anion-anion

Les groupements sulfate SO_4^{2-} sont connectés aux cations organiques par neuf liaisons hydrogène, dont deux fortes. Celles-ci sont observées entre les atomes d'azote N1 et N2 des cycles pyridinium ($\text{N1-H1N}\dots\text{O2}=2.551(3)$ Å et $\text{N2-H2N}\dots\text{O4}=2.628(3)$ Å).

Six interactions sont faibles et sont observées entre les quatre atomes d'oxygène des groupements sulfates et les atomes du carbone. Les distances des liaisons hydrogène varient entre $3.106(4)$ Å et $3.381(3)$ Å.

Les molécules d'eau sont aussi impliquées dans une liaison hydrogène avec les cations organiques $\text{C14-H14}\dots\text{Ow1} = 3.298(4)$ Å.

L'ensemble des liaisons hydrogènes sont reportées dans le tableau 7.4.

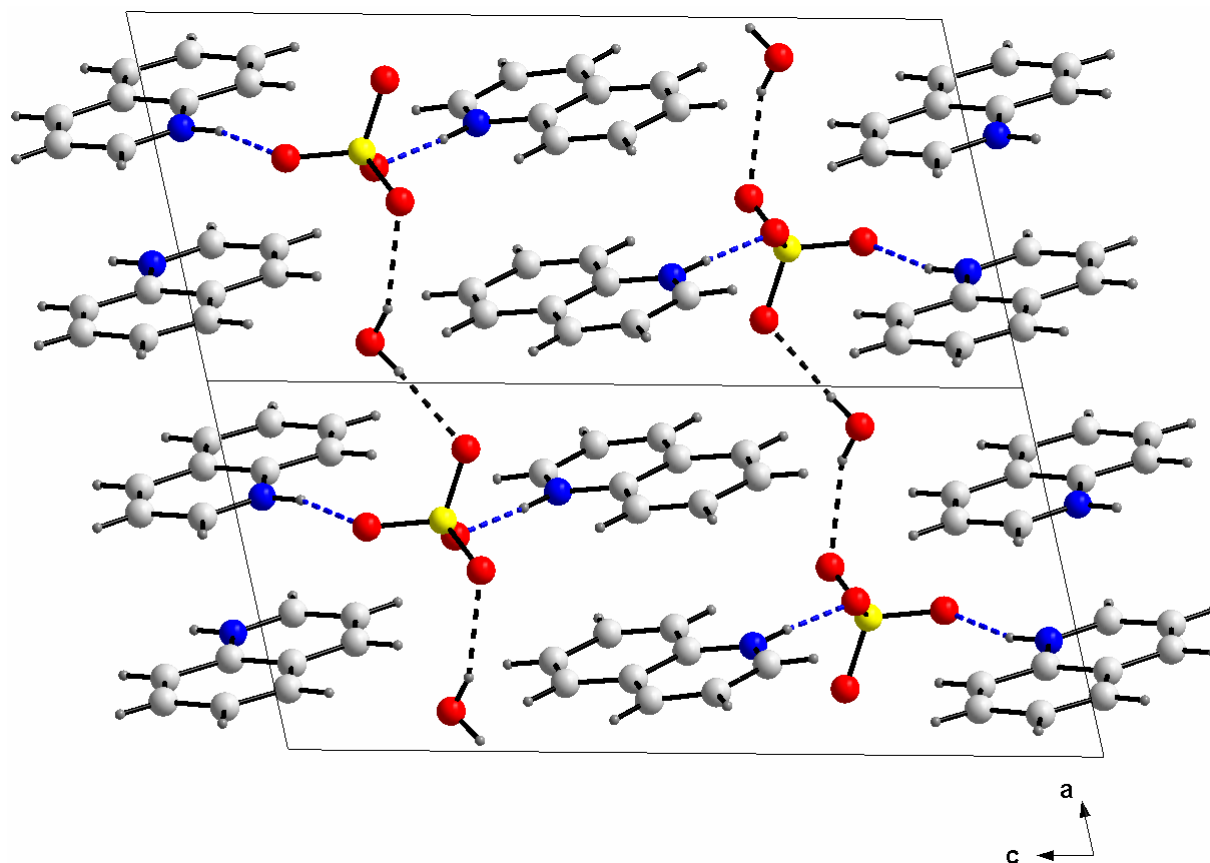


Figure 7.6. Réseau de liaisons hydrogène dans BIQUISW

Tableau 7.4. La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N1-H1N...O2	0.88	1.67	2.551(3)	175
OW1-H1W...O1	0.84	2.11	2.874(3)	153
N2-H2N...O4	0.88	1.77	2.628(3)	164
OW1-H2W...O3	0.84	2.01	2.837(3)	172
C2-H2...O3	0.95	2.58	3.233(4)	126
C3-H3...O3	0.95	2.47	3.348(3)	154
C7-H7...O1	0.95	2.58	3.229(4)	126
C10-H10...O4	0.95	2.35	3.106(4)	136
C11-H11...O1	0.95	2.56	3.457(3)	157
C12-H12...O2	0.95	2.54	3.125(3)	120
C14-H14...OW1	0.95	2.41	3.298(4)	156
C17-H17...O2	0.95	2.55	3.381(3)	146

8. Structure cristalline de p-Nitroanilinium bisulfate : P-NITANIS

8.1. Introduction

Des cristaux du nouveau composé **P-NITANIS** $C_6H_8N_2O_6S$ de couleur jaune sous forme de bâtonnet sont obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse p-nitroaniline et d'acide sulfurique.

La structure cristalline du **P-NITANIS** cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique $P2_12_12_1$ du système orthorhombique, de formule $[C_6H_7N_2O_2^+ \cdot HSO_4^-]$ formée d'un cation p-nitroanilinium et d'un anion bisulfate. Le groupement nitro est coplanaire au groupements aryles. L'anion HSO_4^- a une géométrie tétraédrique.

8.2. Enregistrement des intensités

La collection des données a été réalisée sur un monocristal de dimensions 0.10 x 0.15 x 0.2 mm à 298 K sur un diffractomètre KappaCCD utilisant la radiation monochromatique K_α du molybdène ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$).

Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont présentés dans le tableau 8.1.

8.3. Résolution et affinement de la structure

La structure est résolue par les méthodes directes dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ du système orthorhombique en utilisant le programme SHELXS-97.

L'affinement final en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotrope a conduit aux facteurs de reliabilité non pondérés et pondérés suivants : $R = 0.057$, $R_w = 0.131$ et avec une estimée de la variance $GOF = 1.02$.

Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées à partir des sections de série de Fourier différence.

A ce stade d'affinement une Fourier différence ne révèle aucun pic significatif ($\Delta\rho_{\max} = 0.33 \text{ e \AA}^{-3}$).

Tableau 8.1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques :

$C_6H_7N_2O_2^+ \cdot HSO_4^-$	$Z = 4$
$M_r = 236.20$	$D_x = 1.717 \text{ mg m}^{-3}$
Orthorhombique	radiation $K\alpha$ du Mo
$P2_12_12_1$	
$a = 6.7037(3) \text{ \AA}$	$\mu = 0.36 \text{ mm}^{-1}$
$b = 9.1978(2) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$c = 14.8209(3) \text{ \AA}$	bâtonnet, jaune
$V = 913.85 (5) \text{ \AA}^3$	$0.10 \times 0.15 \times 0.20 \text{ mm}$

Condition d'enregistrement :

Diffractomètre KappaCCD	$R_{int} = 0.061$
φ scans	$\theta = 3.53\text{-}27.50^\circ$
4820 réflexions mesurées	$h = -7 \rightarrow 8$
2004 réflexions indépendantes	$k = -11 \rightarrow 11$
1214 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$l = -19 \rightarrow 13$

Affinement :

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.057$	$\Delta\rho_{max} = 0.33 \text{ e\AA}^{-3}$
$\omega R(F^2) = 0.13$	$\Delta\rho_{min} = -0.33 \text{ e\AA}^{-3}$
$S = 1.02$	structure absolue : Flack (1983)
2004 réflexions	Paramètre de Flack = 0.04 (11)
139 paramètres	

8.4. Description de la structure

La figure 8.1 montre la structure moléculaire du composé p-nitroanilinium sulfate $[(C_6H_7N_2O_2)^+, HSO_4^-]$ formé d'un cation p-nitroanilinium $C_6H_7N_2O_2^+$ et un groupement bisulfate HSO_4^- .

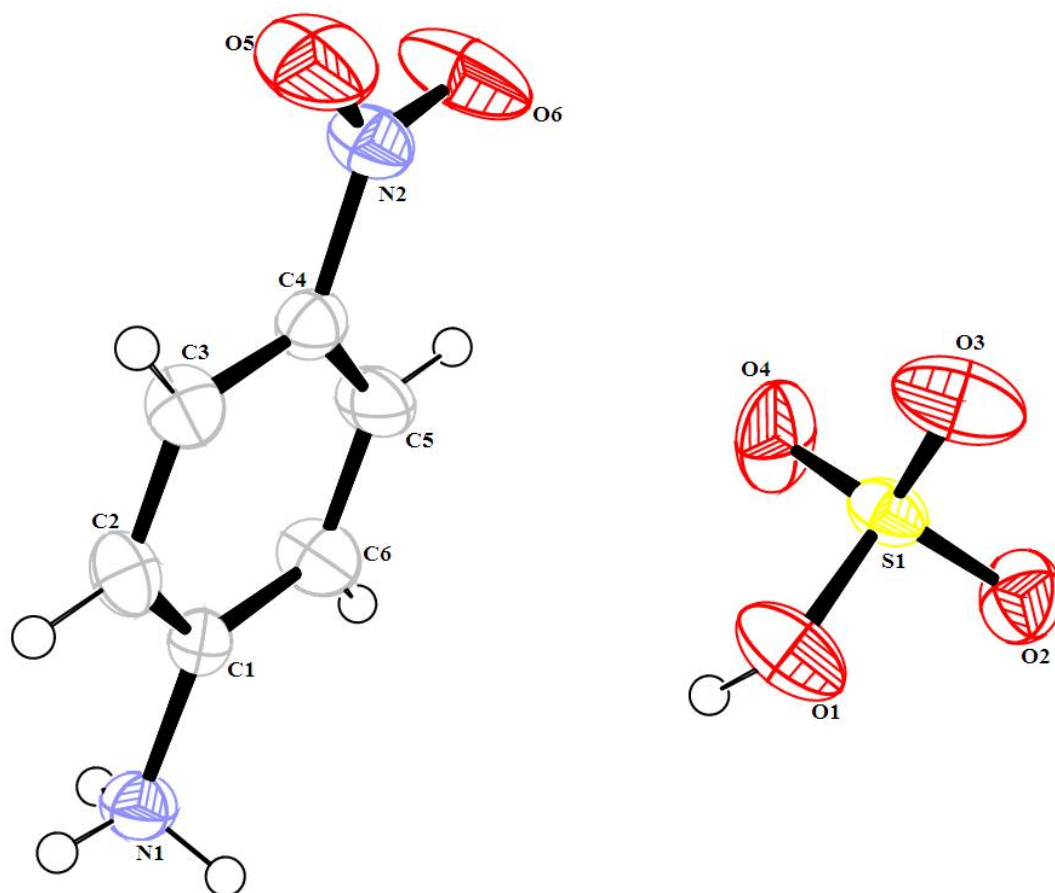


Figure 8.1. Unité asymétrique du P-NITANIS

La projection de la structure suivant l'axe b montre que celle-ci est formée de couches dont l'orientation est celle de la direction a. Ces couches sont constituées par les cations organiques $NH_3C_6H_4NO_2^+$ entre lesquels se situent les anions minéraux bisulfates HSO_4^- . Ces ions sont liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes.

La cohésion de la structure est assurée par un réseau de liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O.

Un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène assure la cohésion et la stabilité de la structure.

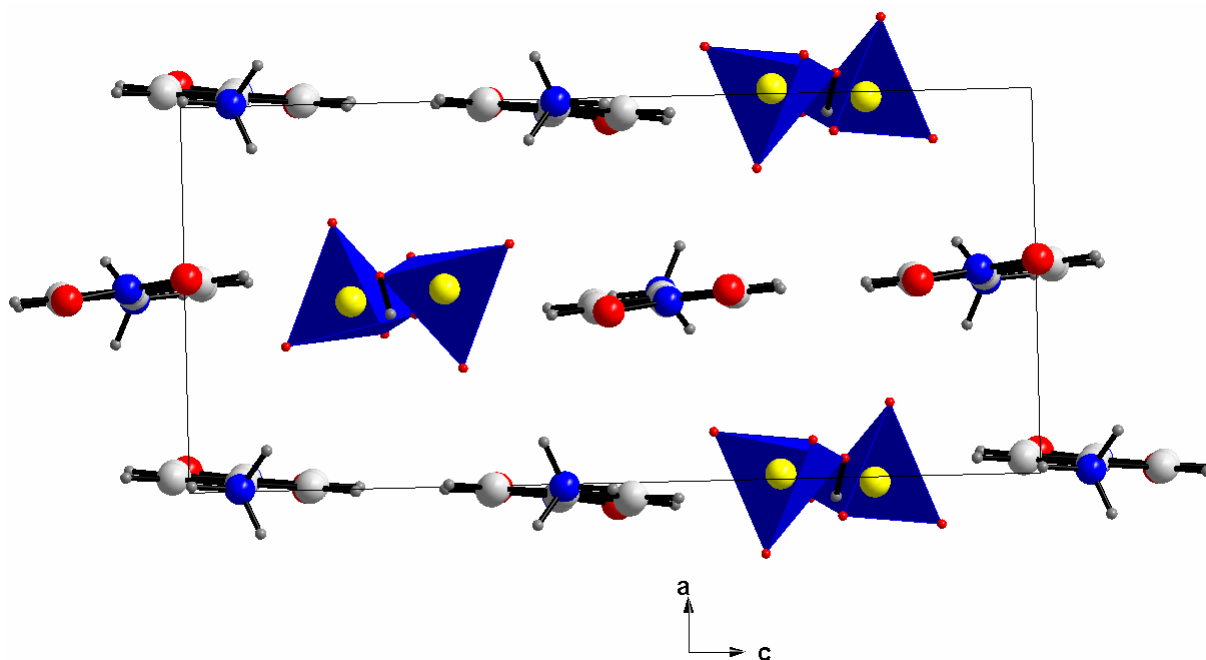


Figure 8.2. Projection de la structure suivant la direction b

8.4.a. L'anion bisulfate

L'atome de soufre S de coordination tétraédrique quasi-régulier se trouve en position générale et forme des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène. Les tétraèdres HSO_4^- sont caractérisés par deux types de liaisons S-O :

- Une liaison courte S-O(D) [$\text{S1-O1} = 1.54(3) \text{ \AA}$] correspond aux atomes d'oxygène donneur.
- Trois liaisons longues S-O(A) [$\text{S1-O2} = 1.446(3) \text{ \AA}$, $\text{S1-O3} = 1.445(3) \text{ \AA}$, $\text{S1-O4} = 1.414(3) \text{ \AA}$] correspondent aux atomes d'oxygènes accepteur.

Deux types d'angles de liaisons O-S-O sont observés dans le tétraèdre HSO_4^- (tableau 8.2), les valeurs maximales sont observées pour les atomes d'oxygène accepteurs. Les valeurs moyennes sont observées entre les atomes d'oxygènes accepteurs et donneurs.

Tableau 8.2. Distance (\AA) et angle ($^\circ$) de liaisons caractéristiques de l'ion bisulfate HSO_4^-

S1	O1	O2	O3	O4
O1	1.540(3)	2.397(3)	2.312(3)	2.413(3)
O2	106.80(19)	1.446(3)	2.383(3)	2.361(3)
O3	101.5(2)	111.0(2)	1.445(3)	2.424(3)
O4	109.5(2)	111.3(2)	115.9(2)	1.414(3)

La projection de la partie anionique HSO_4^- sur le plan (a,b) montre que cette dernière se développe en chaîne suivant les deux directions a et b.

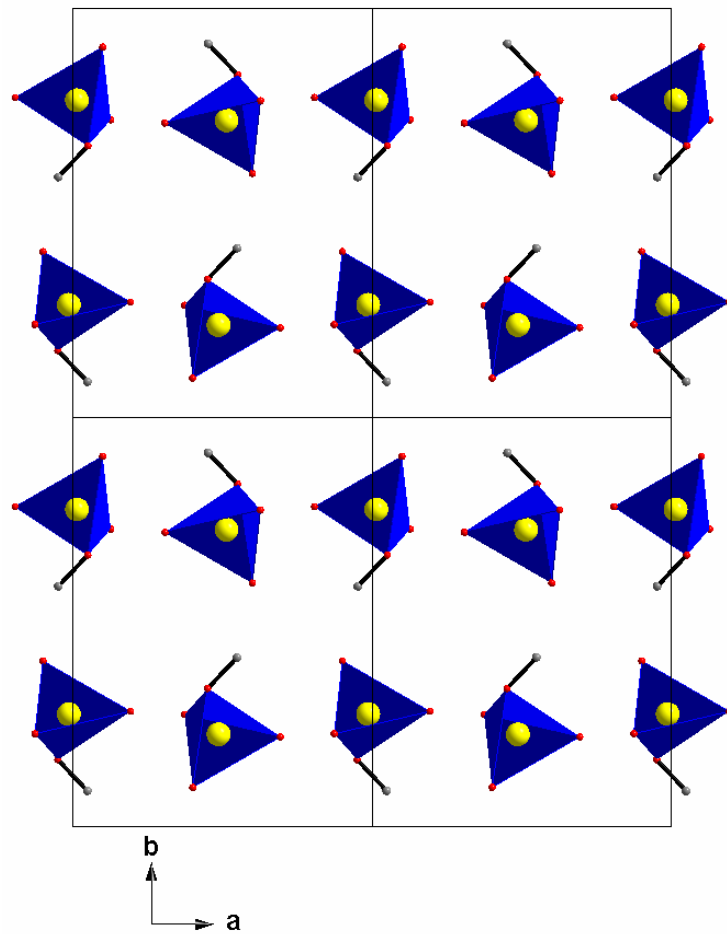


Figure 8.3. Projection des anions sulfates sur le plan (ab)

8.4.b. Le cation organique $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$

Le groupement aryl possède une géométrie plane disubstitué en positions C1 et C4.

- Un groupement Nitro ($-\text{NO}_2$) coplanaire aux groupements aryles sur l'atome C4.
- Un groupement ammonium ($-\text{NH}_3$) sur l'atome C1.

L'entité cationique se développe en chaîne de couches parallèlement à la direction [100]. La projection sur le plan (a,c) montre la formation des couches cationiques.

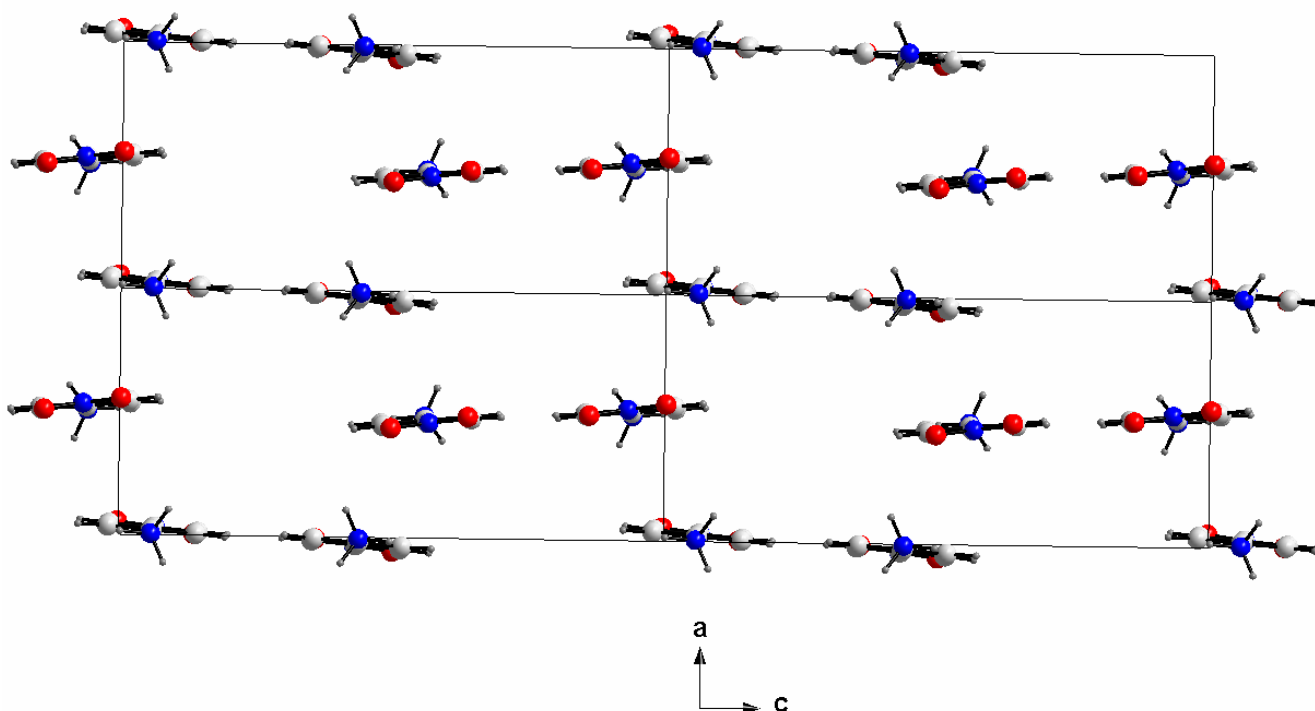


Figure 8.4. Projection des cations sur le plan (ac)

Les longueurs de liaison C-C du groupement aryl sont comparables aux résultats trouvés dans la littérature [80-86] avec une moyenne $\langle C-C \rangle$ de 1.375 Å et une moyenne d'angle de liaison de 120°. Ces angles diffèrent d'un atome de carbone à un autre en fonction de son environnement

L'atome d'azote N2 du groupement nitro a une hybridation Sp^2 et forme deux liaisons covalentes avec les atomes d'oxygènes O5 et O6 avec une longueur de liaison de 1.20 Å et un angle de liaison 122.8(4).

L'environnement de l'atome d'azote du groupement ammonium est constitué par un tétraèdre régulier.

8.4.c. Liaisons Hydrogène

Les cations organiques et les anions minéraux sont liés entre eux par des interactions très fortes de type N-H...O et O-H...O donnant naissance à un réseau tridimensionnel de liaison hydrogène.

Trois types de liaisons hydrogène sont observés dans **P-NITANIS** :

1- Des liaisons hydrogène de type S-O-H...O-S observées entre les groupements bisulfates HSO_4^- via l'interaction O(1)-H(1)...O(3) [2.582(5) Å] le long de l'axe b (figure 8.5).

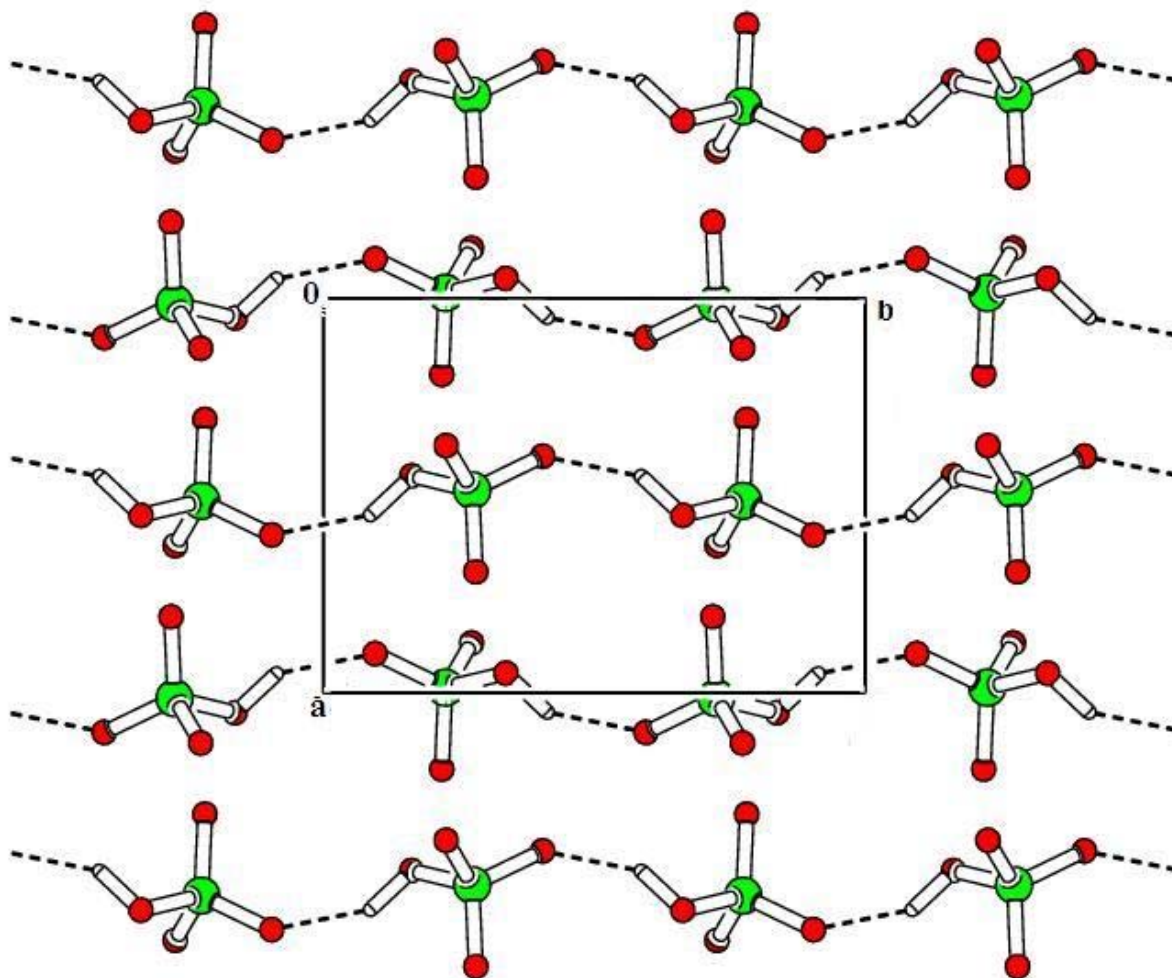


Figure 8.5. Liaisons hydrogène de type anion-anion

2- Quatre interactions anion-cation sont observées d'une part entre les trois hydrogènes du groupement ammonium et les atomes d'oxygène du groupement bisulfate ($N1-H11 \dots O4 = 2.786(5) \text{ \AA}$, $N1-H12 \dots O3 = 2.840(5) \text{ \AA}$ et $N1-H13 \dots O2 = 2.851(4) \text{ \AA}$), et d'autre part, entre l'atome de carbone C3 et le groupement bisulfate ($C3-H3 \dots O1 = 3.293(5) \text{ \AA}$) (figure 8.6).

3- Les cations organiques sont liés entre eux par une liaison hydrogène via l'atome d'hydrogène lié au carbone C6 et l'atome d'oxygène O6 du groupement nitro [$C6-H6 \dots O6 = 3.288(5) \text{ \AA}$].

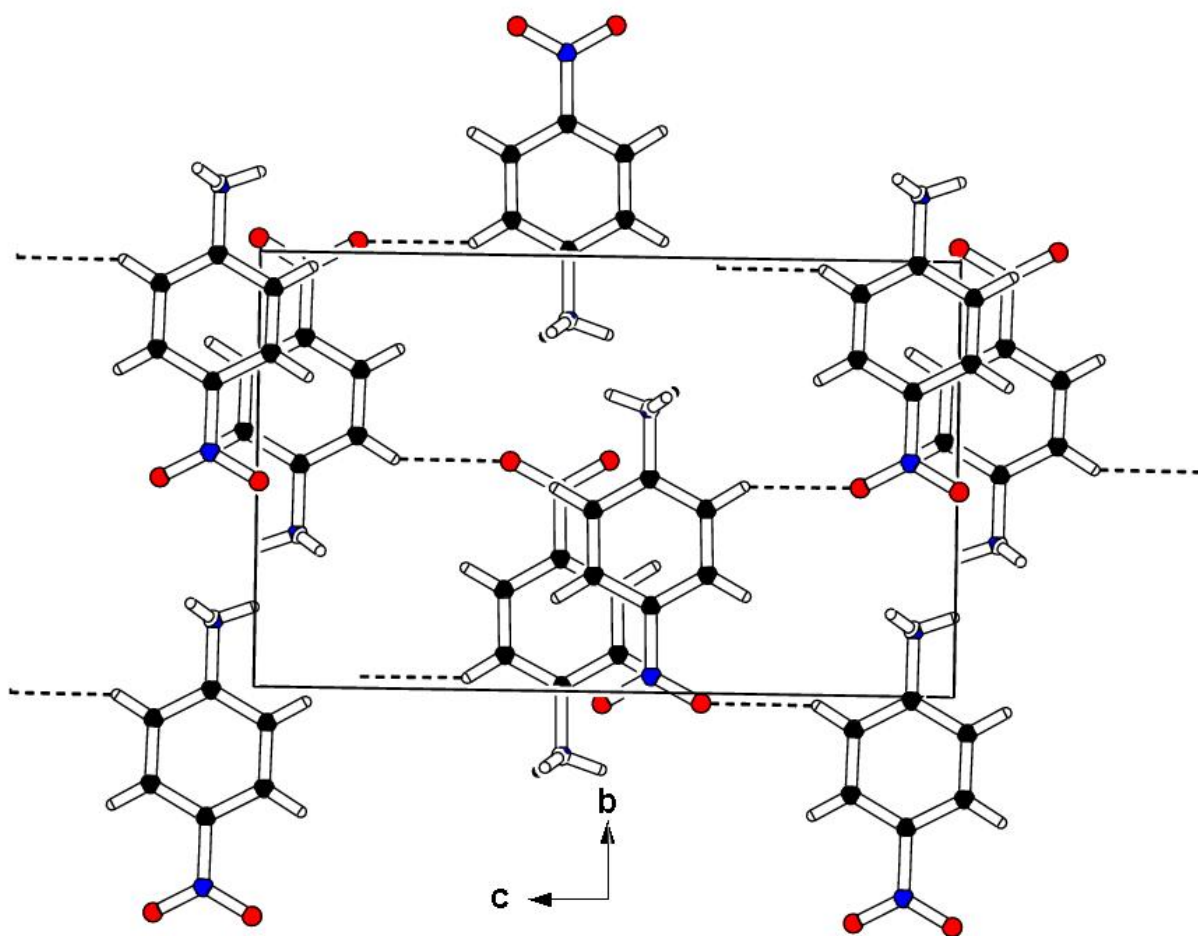


Figure 8.6. Liaisons hydrogène de type cation-cation

L'ensemble des liaisons hydrogènes est reporté dans le tableau 8.3.

Tableau 8.3. La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
O1-H(1)..O(3)	0.98(5)	1.72(6)	2.582(5)	146
N1-H(11)...O(4)	0.89	1.94	2.786(5)	158
N1-H(12)...O(2)	0.89	2.00	2.840(5)	158
N1-H(13)...O(2)	0.89	2.06	2.851(4)	148
C3-H(3)...O(1)	0.93	2.41	3.293(5)	158
C6-H(6)...O(6)	0.93	2.46	3.288(5)	148

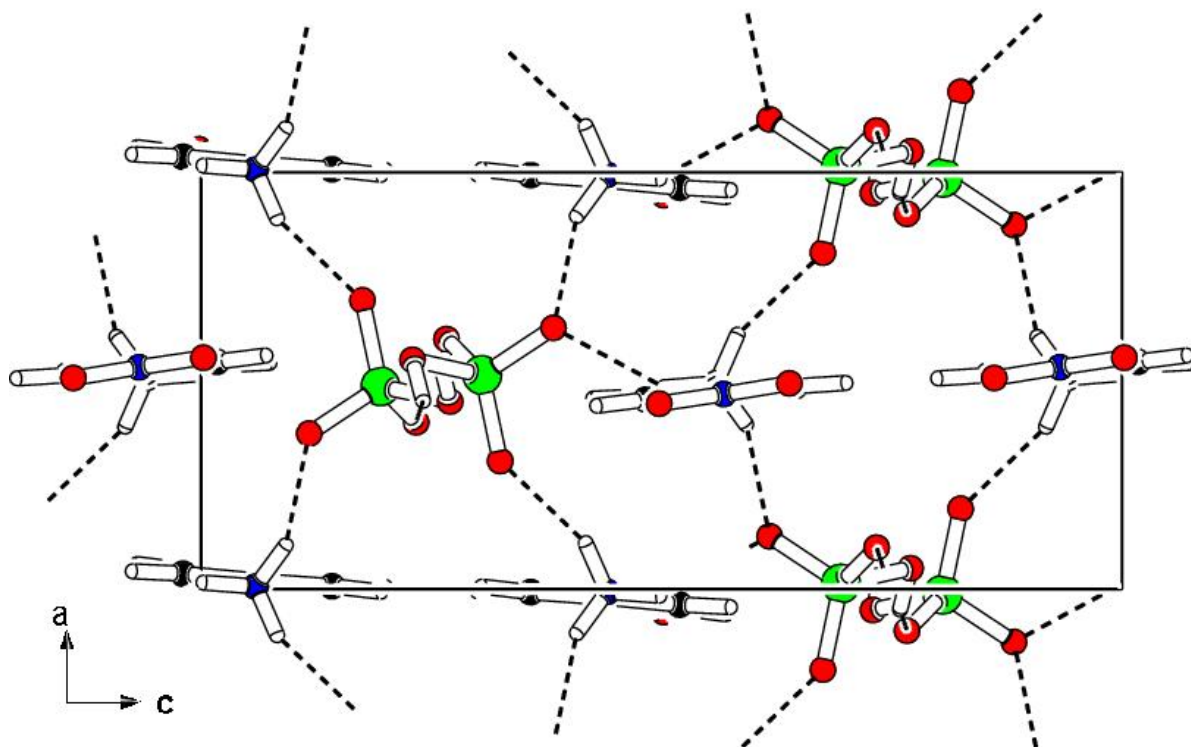


Figure 8.7. Réseau de liaisons hydrogène dans le composé P-NITANIS

9. Conclusion

Nous avons présentés dans cette partie, le travail de synthèse de sept nouveaux composés semi-organiques. Nous avons également étudié les structures cristallines de ces derniers à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristaux à basse température et à température ambiante. Les sept composés cristallisent dans différents systèmes cristallins. La cohésion et la stabilité des structures sont assurées par des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène. Pour les composés semi-organiques à base de nitrate, seulement deux types de liaisons hydrogène sont observés contre trois pour les deux autres composés à base de sulfate.

Chapitre 2

Généralités sur l'optique non linéaire

1. Approche théorique

1.1. Introduction

Les phénomènes optiques que nous percevons dans notre vie quotidienne - transparence ou absorption d'un matériau, ou encore indice de réfraction - relèvent d'interactions linéaires entre la lumière et la matière. Une onde électromagnétique pénétrant dans un milieu linéaire peut ainsi être transmise ou absorbée sur une gamme spécifique de fréquences optiques sans altération de la fréquence de l'onde incidente ni de l'indice de réfraction du milieu traversé.

Afin de déterminer les propriétés optiques linéaires des matériaux, nous sommes amenés à mesurer la réponse des matériaux à une faible excitation lumineuse. Lorsqu'on excite un matériau semi-conducteur ou organique avec une telle source, il se produit un phénomène d'absorption optique de l'énergie incidente. L'étude de ce phénomène peut être effectuée par l'examen du faisceau transmis ou réfléchi. Dans ce rapport, nous examinons la transmission ainsi que la réflexion des cristaux en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Nous rappellerons ainsi quelques concepts de base de l'optique, ne serait-ce que pour préciser les notations.

Dans cette partie nous présentons d'abord le processus de mélange quatre ondes dégénéré. Le modèle exposé pour le calcul de la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre tient compte de l'absorption linéaire et non linéaire. Pour compléter l'approche théorique présentée une étude des limites de validité de ce modèle est réalisée.

1.2. Mélange quatre ondes dégénéré et applications de la conjugaison de phase

Ce processus permet de mesurer la susceptibilité du troisième ordre, $\chi^{(3)}$ d'un milieu non linéaire [87].

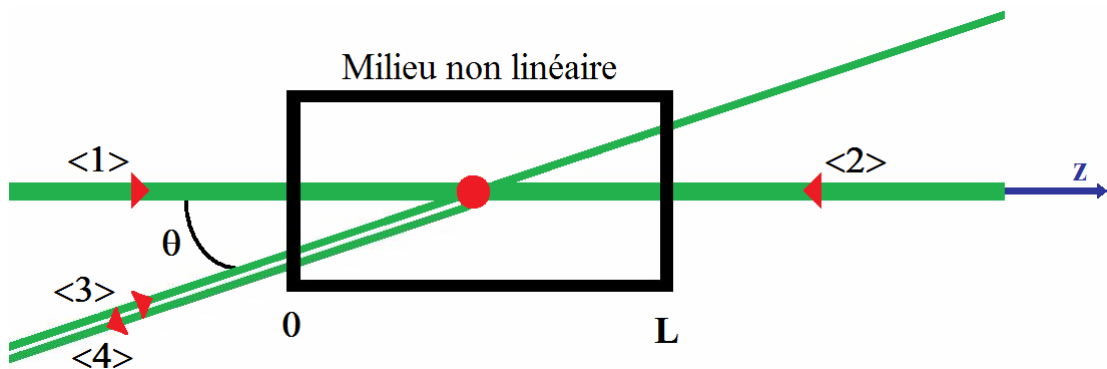


Figure 1 : Schéma de principe du mélange quatre ondes dégénéré

Le principe est le suivant :

Il s'agit de faire interagir trois ondes de même pulsation ω entre elles dans un milieu non linéaire (figure 1). Deux ondes pompes $\langle 1 \rangle$ et $\langle 2 \rangle$ de champs électriques respectifs $E^{\langle 1 \rangle}$ et $E^{\langle 2 \rangle}$, conjuguées l'une de l'autre et se propageant en sens opposés sur un même axe. Une troisième onde sonde $\langle 3 \rangle$ de champ électrique $E^{\langle 3 \rangle}$ faisant un faible angle avec l'axe des deux premières. En présence de cette interaction, le milieu se polarise. La polarisation non linéaire du troisième ordre induite donne naissance à une quatrième onde $\langle 4 \rangle$ de champ électrique $E^{\langle 4 \rangle}$ conjuguée de l'onde $\langle 3 \rangle$ et de même pulsation ω . Ainsi, les trois faisceaux incidents et le faisceau induit ont la même pulsation, c'est-à-dire la même longueur d'onde. Le mélange quatre ondes est alors qualifié de "mélange dégénéré".

Il existe un autre type de montage où la fréquence du faisceau sonde est légèrement différente de la fréquence des deux ondes pompes. Ce mélange est dit "quasi-dégénéré". L'onde $\langle 4 \rangle$ est identique à l'onde sonde $\langle 3 \rangle$ et refait exactement le trajet inverse de $\langle 3 \rangle$. Tout se passe comme si $\langle 4 \rangle$ retraçait l'histoire de $\langle 3 \rangle$. Le mélange quatre ondes dégénéré se comporte donc comme un véritable miroir mais pour lequel le faisceau sonde incident et le faisceau réfléchi ont exactement les mêmes surfaces d'onde : C'est un miroir à conjugaison de phase.

L'apparition de la quatrième onde $\langle 4 \rangle$ peut être interprétée de trois manières différentes :

- Les deux ondes pompes $\langle 1 \rangle$ et $\langle 2 \rangle$ interagissent avec le milieu et créent un réseau sur lequel vient se diffracter l'onde sonde $\langle 3 \rangle$ donnant ainsi naissance à la quatrième onde $\langle 4 \rangle$.

- Les étapes de production du quatrième faisceau sont analogues à celles de la production d'un hologramme (l'holographie se fait en deux étapes, l'inscription de l'hologramme à l'aide d'une onde de référence et de l'onde émise par l'objet, et la reconstruction à l'aide d'une seconde onde de référence qui vient lire l'hologramme inscrit) : deux des trois ondes incidentes interfèrent et créent un réseau d'illumination qui engendre dans le milieu non linéaire un réseau d'indice de réfraction non linéaire et/ou un réseau d'absorption. La troisième onde est diffractée par le réseau et sa diffraction détermine la création de la quatrième onde.

- L'interaction de l'onde sonde avec l'une des ondes pompes produit une figure d'interférences qui est un hologramme. La quatrième onde se forme lorsque l'autre onde pompe qui se propage en sens inverse de la première onde pompe vient lire l'hologramme. En fait les deux ondes pompes, forment chacun un hologramme avec le faisceau objet et ce sont deux ondes $E^{\langle 4 \rangle}$ et $E^{\langle 4 \rangle}$, confondues qui sont émises.

Lors de l'interaction des ondes <1>, <2> et <3> dans un milieu non linéaire, le milieu se polarise. La description de cette interaction par les équations de Maxwell montre que la polarisation non linéaire est la source de la quatrième onde. C'est sous ce dernier point de vue que sera étudié le mélange quatre ondes dégénéré dans la suite. Cette étude permettra de mesurer la susceptibilité non linéaire du troisième ordre des milieux non linéaires.

2. Approche théorique

2.1. Mélange quatre ondes dégénéré sans absorption

Le mélange quatre ondes dégénéré (MQOD) est un processus qui permet de mesurer la susceptibilité $\chi^{<3>}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$. Il est dit dégénéré dans le sens où toutes les ondes interagissant dans un milieu non linéaire sont à la même fréquence ν .

Considérons trois ondes électromagnétiques cohérentes : <1> et <2> qui sont des ondes pompes, qui se propagent en sens opposé sur l'axe Oz, et l'onde <3> nommée onde sonde ou signal d'incidence θ par rapport à l'axe z (Fig.1). Les trois ondes coïncident temporellement et spatialement dans le milieu. Leurs vecteurs d'ondes $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$ respectifs choisis pour permettre la génération d'une quatrième onde, vérifient :

$$\begin{cases} \vec{k}_4 = -\vec{k}_3 \text{ et } \vec{k}_1 = -\vec{k}_2 \\ \omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 \end{cases} \quad \text{avec} \quad \omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega$$

Ce sont les conditions d'accord de phase correspondants aux deux principes de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie.

Les ondes considérées peuvent s'écrire sous la forme

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_i(\vec{r})e^{-i\omega t} + \text{cc} = \vec{A}_i(\vec{r})e^{i(\vec{k}_i\vec{r} - \omega t)} + \text{cc} \quad \text{avec } i = 1, 2 \text{ et } 3.$$

Le champ total au sein du milieu non linéaire est la somme des quatre champs, soit

$$\vec{E} = \sum_{i=1}^4 \vec{E}^{<i>}$$

L'interaction des ondes dans le milieu engendre une polarisation non linéaire du troisième ordre de forme générale : $P^{(3)}(t) = \chi^{<3>} : E^3$. Plus particulièrement, nous nous intéressons au terme

$$P = 3\chi^{<3>} : (\omega, \omega, \omega, -\omega) E^2 E^*$$

Le produit $E^2 E^*$ contient un grand nombre de termes avec des dépendances spatiales différentes. Les termes de la polarisation, dont les dépendances spatiales sont de la forme $e^{i(\vec{k}, \vec{r})}$ où $i = 1, 2, 3$ et 4 , sont particulièrement importantes parce qu'ils agissent comme des termes sources pour les ondes respectives $\langle 1 \rangle$, $\langle 2 \rangle$, $\langle 3 \rangle$ et $\langle 4 \rangle$ en réalisant les conditions d'accord de phase :

$$\begin{aligned} P^{\langle 1 \rangle}(\omega_1) &= 3\chi^{\langle 3 \rangle} : (E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 1 \rangle*} + 2E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 2 \rangle*} + 2E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 3 \rangle} E^{\langle 3 \rangle*} + 2E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 4 \rangle} E^{\langle 4 \rangle*} + 2E^{\langle 3 \rangle} E^{\langle 4 \rangle} E^{\langle 2 \rangle*}) \\ P^{\langle 2 \rangle}(\omega_2) &= 3\chi^{\langle 3 \rangle} : (E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 2 \rangle*} + 2E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 1 \rangle*} + 2E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 3 \rangle} E^{\langle 3 \rangle*} + 2E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 4 \rangle} E^{\langle 4 \rangle*} + 2E^{\langle 3 \rangle} E^{\langle 4 \rangle} E^{\langle 1 \rangle*}) \\ P^{\langle 3 \rangle}(\omega_3) &= 3\chi^{\langle 3 \rangle} : (E^{\langle 3 \rangle} E^{\langle 3 \rangle} E^{\langle 3 \rangle*} + 2E^{\langle 3 \rangle} E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 1 \rangle*} + 2E^{\langle 3 \rangle} E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 2 \rangle*} + 2E^{\langle 3 \rangle} E^{\langle 4 \rangle} E^{\langle 4 \rangle*} + 2E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 4 \rangle*}) \\ P^{\langle 4 \rangle}(\omega_4) &= 3\chi^{\langle 3 \rangle} : (E^{\langle 4 \rangle} E^{\langle 4 \rangle} E^{\langle 4 \rangle*} + 2E^{\langle 4 \rangle} E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 1 \rangle*} + 2E^{\langle 4 \rangle} E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 2 \rangle*} + 2E^{\langle 4 \rangle} E^{\langle 3 \rangle} E^{\langle 3 \rangle*} + 2E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 3 \rangle*}) \end{aligned}$$

Si les champs $E^{\langle 3 \rangle}$ et $E^{\langle 4 \rangle}$ sont faibles devant $E^{\langle 1 \rangle}$ et $E^{\langle 2 \rangle}$, on peut négliger les termes qui contiennent plus d'un champ faible (en pratique l'expérience impose cette condition). Les expressions des diverses polarisations se simplifient alors :

$$\begin{aligned} P^{\langle 1 \rangle}(\omega_1) &= 3\chi^{\langle 3 \rangle} : (E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 1 \rangle*} + 2E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 2 \rangle*}) E^{\langle 1 \rangle} \\ P^{\langle 2 \rangle}(\omega_2) &= 3\chi^{\langle 3 \rangle} : (E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 2 \rangle*} + 2E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 1 \rangle*}) E^{\langle 2 \rangle} \\ P^{\langle 3 \rangle}(\omega_3) &= 3\chi^{\langle 3 \rangle} : (2E^{\langle 3 \rangle} E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 1 \rangle*} + 2E^{\langle 3 \rangle} E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 2 \rangle*} + 2E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 4 \rangle*}) \\ P^{\langle 4 \rangle}(\omega_4) &= 3\chi^{\langle 3 \rangle} : (2E^{\langle 4 \rangle} E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 1 \rangle*} + 2E^{\langle 4 \rangle} E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 2 \rangle*} + 2E^{\langle 1 \rangle} E^{\langle 2 \rangle} E^{\langle 3 \rangle*}) \end{aligned}$$

On peut donc noter que les polarisations $P^{\langle 3 \rangle}$ et $P^{\langle 4 \rangle}$ dépendent des amplitudes des champs des quatre ondes $E^{\langle 1 \rangle}$, $E^{\langle 2 \rangle}$, $E^{\langle 3 \rangle}$ et $E^{\langle 4 \rangle}$, tandis que les polarisations $P^{\langle 1 \rangle}$ et $P^{\langle 2 \rangle}$ ne dépendent que des amplitudes des champs $E^{\langle 1 \rangle}$ et $E^{\langle 2 \rangle}$. La polarisation non linéaire $P^{\langle 4 \rangle}$ va rayonner un champ dans la direction $-\vec{k}_3$ qui sera le conjugué en phase de l'onde sonde. Il est bon de remarquer que le mélange quatre ondes est une technique dans laquelle la condition d'adaptation de phase est réalisée automatiquement.

Chaque onde $\langle i \rangle$ considérée obéit à l'équation d'onde (E 2.1):

$$\nabla \times \nabla \times E^{\langle i \rangle} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E^{\langle i \rangle}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P^{\langle i \rangle}}{\partial t^2} \quad (\text{E 2.1})$$

En appliquant l'approximation des enveloppes lentement variables ($k^i A \gg \left| k \frac{\partial A}{\partial z} \right| \gg k \frac{\partial^2 A}{\partial z^2}$) et en absence d'absorptions et de diffusions, nous obtenons le système suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial A_i^{<1>}}{\partial z} = 6i \frac{\pi\omega}{nc} \chi_{ijkl}^{<3>} (A_k^{<1>} A_l^{<1>*} + 2A_k^{<2>} A_l^{<2>*}) A_j^{<1>} \\ \frac{\partial A_i^{<2>}}{\partial z} = -6i \frac{\pi\omega}{nc} \chi_{ijkl}^{<3>} (A_k^{<2>} A_l^{<2>*} + 2A_k^{<1>} A_l^{<1>*}) A_j^{<2>} \\ \frac{\partial A_i^{<3>}}{\partial z} = 12i \frac{\pi\omega}{nc} \chi_{ijkl}^{<3>} [(A_k^{<1>} A_l^{<1>*} + A_k^{<2>} A_l^{<2>*}) A_j^{<3>} + A_j^{<1>} A_k^{<2>} A_l^{<4>*}] \\ \frac{\partial A_i^{<4>}}{\partial z} = -12i \frac{\pi\omega}{nc} \chi_{ijkl}^{<3>} [(A_k^{<1>} A_l^{<1>*} + A_k^{<2>} A_l^{<2>*}) A_j^{<4>} + A_j^{<1>} A_k^{<2>} A_l^{<3>*}] \end{cases} \quad (\text{E 2. 2})$$

Pour obtenir les différentes composantes du tenseur de susceptibilité $\chi^{<3>}$, il suffit d'appliquer des champs qui ont une polarisation rectiligne selon des axes bien définis. Par exemple, pour calculer la composante $\chi_{xyyx}^{<3>}$, il faut des ondes qui ont les polarisations suivantes :

$$A^{<1>} = (0, A_y^{<1>}, 0)$$

$$A^{<2>} = (0, A_y^{<2>}, 0) .$$

$$A^{<3>} = (A_x^{<3>}, 0, 0)$$

En effet, si l'on applique des champs dont la polarisation est rectiligne, le système (E 2. 2) se simplifie. On suppose que la composante recherchée est $\chi_{xxxx}^{<3>}$, c'est-à-dire toutes les ondes ont la même polarisation. Dans ce qui suit, on notera $A_x^{<1>} = A_i$ et $\chi_{xxxx}^{<3>} = \chi^{<3>}$.

Supposons que les intensités des ondes pompes sont égales et vérifient $(A_3, A_4) \ll A_1$. En tenant compte de ces conditions initiales des quatre ondes, les solutions du système (E 2. 2) obtenues sont décrites par la relation (E 2. 3) :

$$\begin{cases} A_4(0) = -i \frac{\xi}{|\xi|} \mathbf{tg}|\xi| \ell A_3^*(0) \\ A_3^*(\ell) = \frac{A_3^*(0)}{\mathbf{cos}|\xi| \ell} \end{cases} \quad \text{où} \quad \xi = \frac{12\pi\omega}{nc} \chi^{<3>} A_1 A_2 \quad (\text{E 2. 3})$$

où c est la vitesse de la lumière, n est l'indice de réfraction linéaire du milieu étudié et ℓ son épaisseur.

Le rendement du mélange quatre ondes est alors définie de la façon suivante :

$$R = \frac{I_4}{I_3} = \frac{A_4'(0) A_4'^*(0)}{A_3'^*(0) A_3'(0)} \quad (\text{E 2. 4})$$

où l'intensité d'une onde est donnée par $I_i = \frac{nc}{2\pi} A_i A_i^*$ (CGS : Système d'unité de Gauss)

En substituant les équations (E 2. 3) dans la formule (E 2. 4) on obtient :

$$R = \operatorname{tg}^2 |\xi| \ell \quad (\text{E 2. 5})$$

Il faut souligner que l'expression (E 2. 5) n'est valable que dans les cas où le milieu est non-absorbant. De la formule (E 2. 5) on peut conclure que le rendement R peut devenir très grand si $|\xi| \ell = \pi/2$. Les pertes omises dans les calculs limitent en réalité R; néanmoins des valeurs de R supérieures à 1 ont été obtenues.

A partir de la réflectivité R on peut calculer le module de la susceptibilité $\chi^{<3>}$:

$$|\chi^{<3>}| = \frac{n \operatorname{ctg} \sqrt{\frac{I_4}{I_3}}}{12\pi\omega\sqrt{I_1 I_2}} \quad (\text{E 2. 6})$$

2.2. Mélange quatre ondes dégénéré avec absorption

En tenant compte des absorptions linéaire et non linéaire, les équations de Maxwell conduisent au système suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial A_i^{<1>}}{\partial z} = -\frac{\alpha}{2} A_i^{<1>} + iH\chi_{ijkl}^{<3>} (A_k^{<1>} A_l^{<1>*} + 2A_k^{<2>} A_l^{<2>*}) A_j^{<1>} \\ \frac{\partial A_i^{<2>}}{\partial z} = \frac{\alpha}{2} A_i^{<2>} - iH\chi_{ijkl}^{<3>} (2A_k^{<1>} A_l^{<1>*} + A_k^{<2>} A_l^{<2>*}) A_j^{<2>} \\ \frac{\partial A_i^{<3>}}{\partial z} = -\frac{\alpha}{2} A_i^{<3>} + 2iH\chi_{ijkl}^{<3>} (A_j^{<1>} A_k^{<2>} A_l^{<4>*} + A_j^{<3>} A_k^{<1>} A_l^{<1>*} + A_j^{<3>} A_k^{<2>} A_l^{<2>*}) \\ \frac{\partial A_i^{<4>}}{\partial z} = \frac{\alpha}{2} A_i^{<4>} - 2iH\chi_{ijkl}^{<3>} (A_j^{<1>} A_k^{<2>} A_l^{<3>*} + A_j^{<4>} A_k^{<1>} A_l^{<1>*} + A_j^{<4>} A_k^{<2>} A_l^{<2>*}) \end{cases} \quad (\text{E 2. 7})$$

où $H = \frac{12\pi^2}{n\lambda}$ et α est le coefficient d'absorption linéaire.

En absence d'absorption non linéaire, le tenseur de susceptibilité d'ordre trois est une grandeur réelle. Dans ce cas, si l'absorption linéaire existe mais est faible. En supposant que les ondes ont les mêmes polarisations rectilignes et que $I_3 \ll I_1$, $I_4 \ll I_1$ et $I_1(0) = I_2(\ell)$, on obtient alors :

$$R = \frac{p^2 + \frac{\alpha^2}{4}}{\left[p(\operatorname{ctg}(p\ell) + \frac{\alpha}{2}) \right]^2} \quad (\text{E 2. 8})$$

où $p^2 = \left(\frac{48\pi^3}{n^2 c \lambda} \chi^{<3>} \right)^2 I_1(0)^2 \exp(-\alpha\ell) - \frac{\alpha^2}{4}$ et $p^2 \geq 0$

Dans le cas d'une absorption linéaire relativement forte ($p^2 < 0$), la solution du système (E 2. 7) est donnée par :

$$R = \frac{p^2 + \frac{\alpha^2}{4}}{\left[q(\text{ctgh}(q\ell) + \frac{\alpha}{2}) \right]^2} \quad \text{où } q = ip \quad (\text{E 2. 9})$$

Supposons maintenant que le milieu étudié est caractérisé par un coefficient d'absorption linéaire α et un coefficient d'absorption non linéaire β . En présence de l'absorption non linéaire, $\chi^{<3>}$ est une grandeur complexe. La partie imaginaire $\chi''^{<3>}$ de la susceptibilité $\chi^{<3>}$ est liée au coefficient d'absorption non linéaire par la relation (E 2. 10) :

$$\beta = 24 \frac{\omega \pi^2}{n^2 c^2} \chi''^{<3>} \quad (\text{E 2. 10})$$

Une transformation du système (E 2. 7) conduit aux équations (E 2. 11) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial A_1}{\partial z} = -\frac{\alpha}{2} A_1 + iH\chi^{<3>} (A_1 A_1^* + 2A_2 A_2^*) A_1 \\ \frac{\partial A_2}{\partial z} = \frac{\alpha}{2} A_2 - iH\chi^{<3>} (2A_1 A_1^* + A_2 A_2^*) A_2 \\ \frac{\partial A_3}{\partial z} = -\Phi A_3 + 2iH\chi^{<3>} A_1 A_2 A_4^* \\ \frac{\partial A_4}{\partial z} = \Phi A_4 - 2iH\chi^{<3>} A_1 A_2 A_3^* \end{array} \right. \quad (\text{E 2. 11})$$

$$\text{où } \chi^{<3>} = \chi' + i\chi'' \quad \text{et} \quad \Phi = \frac{\alpha}{2} - 2iH\chi^{<3>} (A_1 A_1^* + A_2 A_2^*)$$

Le système (E 2.11) peut être résolu analytiquement, si les grandeurs $I_1 \cdot I_2$ et $I_1 + I_2$ sont considérées comme des constantes.

$$\text{Soit} \quad K^2 = \left(\frac{4\pi H}{nc} \right)^2 (\chi'^2 + \chi''^2) I_1(0) I_2(0)$$

$$\text{et} \quad \Psi = -(\Phi + \Phi^*) = -\alpha - 2\beta(I_1(0) + I_2(0))$$

- Si $\Psi^2 - 4K^2 < 0$, c'est-à-dire si l'absorption est relativement faible par rapport au changement d'indice de réfraction, le réflectivité R du mélange quatre ondes dégénéré peut être exprimée sous la forme (E 2. 12) :

$$R = \frac{K^2}{\left[p \text{ctg}(p\ell) - \Psi / 2 \right]^2} \quad (\text{E 2. 12})$$

$$\text{où } p^2 = K^2 - (\Psi / 2)^2$$

- Si $\Psi^2 - 4K^2 > 0$, le système (E 2. 11) conduit à la relation :

$$R = \frac{K^2}{[q \operatorname{ctgh}(q\ell) - \Psi / 2]^2} \quad (\text{E 2. 13})$$

Où $q^2 = (\Psi / 2)^2 - K^2$

Puisque la valeur du χ'' peut être déterminée par la mesure de l'absorption non linéaire, le seul paramètre inconnu dans les équations (E 2. 12 et E 2. 13) est la partie réelle χ' de la susceptibilité. Comme χ' apparaît dans ces formules par son carré, la valeur absolue de χ' peut être déduite de la mesure MQOD. Pour déterminer le signe de la partie réelle du $\chi^{(3)}$, il faut effectuer une expérience complémentaire (un test d'autofocalisation ou de Z-scan par exemple).

3. Étude expérimentale

3.1. Introduction

Le disulfure de carbone (CS_2) est un milieu quasi transparent à la longueur d'onde $\lambda = 532\text{nm}$ qui présente une absorption linéaire dans la gamme spectrale 320 à 400 nm. Le CS_2 est un milieu très étudié car il est complexe et sert de référence pour le mélange quatre ondes dégénérées. D'où l'intérêt de l'étude des molécules semi-organiques.

3.2. Étude de l'absorption avec un milieu absorbant linéaire

Un schéma du montage de transmission optique est présenté sur la figure 2. On considère un milieu avec absorption linéaire

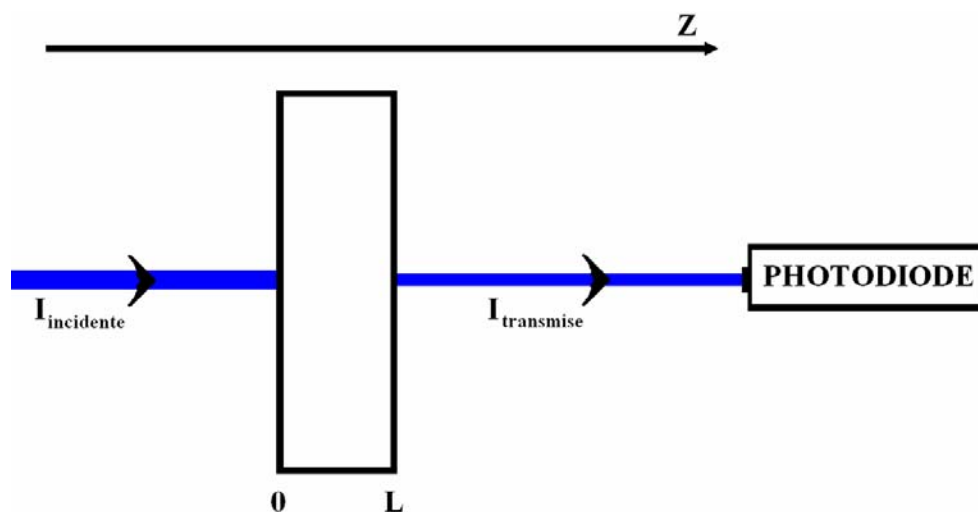


Figure 2 : Montage de la transmission

Soit une onde électromagnétique se propageant le long de l'axe z à travers un milieu d'épaisseur L et qui subit une absorption linéaire. Cette onde est prise sous la forme suivante :

$$\tilde{\vec{E}}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_i(\vec{r})e^{-i\omega t} + cc = \vec{A}_i(\vec{r})e^{i(\vec{k}_i\vec{r} - \omega t)} + cc \quad \text{avec } i = 1, 2 \text{ et } 3$$

L'intensité du rayonnement obéit la loi de Beer-Lambert (E 2. 14) :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I \quad (\text{E 2. 14})$$

où α est le coefficient d'absorption linéaire du milieu.

Dans le système des unités de Gauss on a $I = (n_0 c / 2\pi) |E|^2$

Si $\alpha > 0$, on a une atténuation de l'onde incidente.

Si $\alpha < 0$, on a une amplification de l'onde incidente.

Si $\alpha = 0$ le matériau est dit transparent à la longueur d'onde donnée.

Pour une longueur d'onde donnée et pour un milieu donné, α est constante.

La transmission du milieu est donnée par la relation (E 2. 15) :

$$T = \frac{I(L)}{I(0)} = e^{-\alpha L} \quad (\text{E 2. 15})$$

Pour une longueur donnée L du milieu, la transmission est constante, le milieu est dit absorbant linéaire. $I(L) = I(0)\exp(-\alpha L)$ avec $\exp(-\alpha L) = \text{constante}$. Le graphe de l'intensité transmise en fonction de l'intensité d'entrée est une droite de pente $\exp(-\alpha L)$. En pratique on se sert de ce résultat pour déterminer le α d'un milieu.

3.3. Étude de l'absorption avec un milieu absorbant non linéaire

Soit une onde se propageant le long de l'axe z à travers un milieu d'épaisseur L et présentant une absorption non linéaire. L'intensité du rayonnement obéit à l'équation (E 2. 16) :

$$\frac{dI}{dz} = -(\beta I^2) \quad (\text{E 2. 16})$$

où β est le coefficient d'absorption non linéaire du milieu qui est lié à la partie imaginaire du $\chi^{(3)}$ par la (E 2. 10). Dans ce cas, la transmission du milieu est donnée par la relation (E 2. 17) :

$$T = \frac{I(L)}{I(0)} = \frac{1}{\beta L I(0) + 1} \quad (\text{E 2. 17})$$

Cette transmission est fonction de l'intensité incidente, le milieu est dit absorbant non linéaire. Au fur et à mesure que l'intensité incidente augmente, l'intensité transmise augmente. Elle reste cependant inférieure à $I(0)$.

Lorsque l'intensité incidente tend vers l'infini, l'intensité transmise tend vers une limite $(1/\beta L)$. En pratique il est impossible d'appliquer une intensité infinie, cela veut dire qu'au bout d'une certaine valeur de $I(0)$, un phénomène de saturation apparaît.

3.4. Étude de l'absorption avec un milieu absorbant linéaire et non linéaire

En présence de l'absorption linéaire et non linéaire dans un milieu, la variation de l'intensité de l'onde incidente selon l'axe z est donnée par la relation (E 2. 18).

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha + \beta I)I \quad (\text{E 2. 18})$$

La résolution de l'équation (E 2. 18) conduit à la solution (E 2. 19).

$$I(\ell) = \frac{I(0) \cdot \alpha \exp(-\alpha \ell)}{\alpha + \beta I(0) (1 - \exp(-\alpha \ell))} \quad (\text{E 2. 19})$$

A partir des intensités en $I(\ell)$ et en $I(0)$, on peut facilement déduire l'expression de la transmission T :

$$T = \frac{I(\ell)}{I(0)} = \frac{\alpha \exp(-\alpha \ell)}{\alpha + \beta I(0) (1 - \exp(-\alpha \ell))} \quad (\text{E 2. 20})$$

4. Technique de la génération d'harmoniques

4.1. Génération du Troisième Harmonique

La génération du troisième harmonique ou THG (*Third Harmonic Generation*) est une mesure directe de la contribution électronique de la partie réelle de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre $\chi^{<3>}$ [88-90].

Soit $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega t)$ un champ électrique monochromatique incident sur un milieu non linéaire. La polarisation non linéaire qui apparaît dans le milieu peut se mettre sous la forme (E 2. 21).

$$\vec{P}^{<3>}(t) = \chi^{<3>} \cdot \vec{E}^3(t) = \chi^{<3>} \cdot \vec{E}_0^3 \cos^3(\omega t)$$

La linéarisation de la fonction cosinus laisse apparaître une composante à 3ω dans l'expression de la polarisation comme le montre la relation (E 2. 21) :

$$\vec{P}^{<3>}(t) = \frac{1}{4} \cdot \chi^{<3>} \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cdot \chi^{<3>} \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{E 2. 21})$$

Le premier terme décrit une réponse à la pulsation 3ω causée par le champ incident appliqué à la pulsation ω . Ce terme conduit à la génération du troisième harmonique.

Le second terme décrit une contribution non linéaire de la polarisation à la fréquence du champ incident qui correspond à une dépendance avec l'indice de réfraction du milieu.

Dans cette expérience, la silice (SiO_2) est utilisée comme matériau de référence. La génération du troisième harmonique est une interaction optique au cours de laquelle trois photons d'énergie $\hbar\omega$ interagissent avec un photon d'énergie $3\hbar\omega$.

Dans la technique de THG illustrée par la figure 3, on utilise les franges de Maker qui caractérise une variation de la longueur du chemin optique dans l'échantillon lorsqu'il subit un mouvement rotationnel. On peut alors observer le signal de l'intensité du troisième harmonique en fonction de l'angle d'incidence θ_i . La longueur du chemin optique L dans l'échantillon est donnée par la relation (E 2. 22)

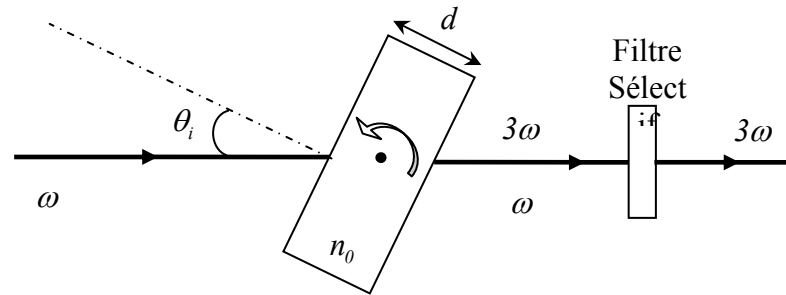


Figure 3 : Schéma de principe de la technique de THG

$$L = \frac{d}{\cos \theta_i} \quad (\text{E 2. 22}) \quad \text{avec} \quad \theta_i = \arcsin \left[\frac{\sin \theta_i}{n_0} \right] \quad (\text{E 2. 23})$$

où d désigne l'épaisseur de l'échantillon et n_0 l'indice de réfraction linéaire de ce dernier.

En l'absence d'absorption et de diffusion, l'intensité du troisième harmonique obtenue pour un échantillon dépend du déphasage $\Delta\Psi$ entre les deux ondes :

$$\Delta\Psi = \Delta k \cdot L = \left(\frac{6 \cdot \pi \cdot \Delta n}{\lambda_\omega} \right) \cdot L = \left(\frac{\pi}{L_c} \right) \cdot L \quad (\text{E 2. 24})$$

avec
$$\Delta n = |n_{3\omega} - n_{\omega}| \quad (\text{E 2. 25})$$

où λ_{ω} désigne la longueur d'onde fondamentale et L_c la longueur de cohérence égale à la distance selon laquelle l'onde limite et l'onde libre du troisième harmonique accumulent un déphasage égal à π . La longueur de cohérence est égale à la différence entre deux chemins optiques correspondant à un maximum et un minimum consécutifs de l'intensité du troisième harmonique.

L'intensité du troisième harmonique obtenue pour un échantillon transparent (tel qu'un échantillon de silice SiO_2 : matériau de référence) est donnée par la relation (E 2. 26).

$$I_{3\omega} = \frac{576 \cdot \pi^6}{n_{3\omega} \cdot n_{\omega}^3 \cdot \lambda_{\omega}^2 \cdot c^2} \cdot (\chi^{<3>})^2 \cdot I_{\omega}^3 \cdot L^2 \cdot \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi \cdot L}{2 \cdot L_c}\right)}{\frac{\pi \cdot L}{2 \cdot L_c}} \right)^2 \quad (\text{E 2. 26})$$

Les résultats expérimentaux obtenus se présentent sous forme de franges de Maker.

4.2. Génération du second Harmonique

Nous nous intéresserons par la suite, essentiellement aux processus associés à l'existence d'une susceptibilité optique non linéaire du second ordre ($\chi^{(2)}$). La polarisation est alors proportionnelle au produit des amplitudes de deux champs. Dans ce cas, l'addition et la différence de fréquences sont les mélanges les plus usuels. Par souci de clarté, une brève description est donnée ci-après des effets impliquant une, puis deux ondes laser.

Au sein d'un système constitué d'un cristal de longueur L , de susceptibilité optique non linéaire du second ordre $\chi^{(2)}$, et d'un faisceau laser pompe d'amplitude de champ $E(\omega)$ (Fig. 3), la présence de deux composantes de la polarisation du second ordre sont à noter.

- l'une de *fréquence nulle* donnée par (E 2. 27).

$$P^{(2)}(0) = \varepsilon_0 \chi^2(0; \omega, -\omega) |E(\omega)|^2. \quad (\text{E 2. 27})$$

Une polarisation permanente apparaît dans le milieu. Des charges électriques sont ainsi concentrées sur les faces du cristal perpendiculaires à la direction de polarisation de l'onde pompe. En résumé, un champ électrique *statique* est créé : c'est le principe de la *rectification optique*.

- l'autre de fréquence 2ω donnée par (E 2. 28):

$$P^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi^2(2\omega; \omega, \omega) |E(\omega)|^2. \quad (\text{E 2. 28})$$

Son rayonnement est appelé *second harmonique* par analogie avec le même phénomène mais acoustique.

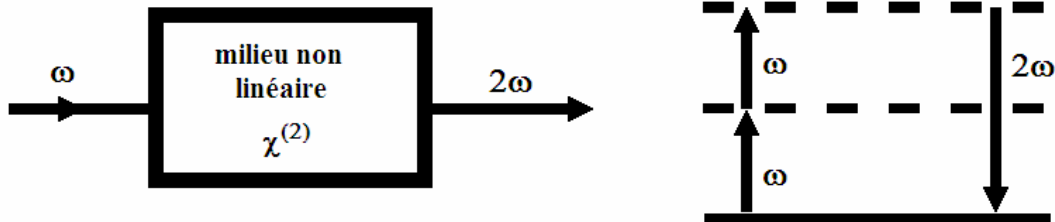


Figure 4 : Schéma de principe du doublage de fréquence

Les états excités concernés sont des états virtuels par lesquels passeraient des électrons (Fig. 4). Les ondes mises en jeu sont couplées par les susceptibilités présentées précédemment.

La visualisation des processus non linéaires en termes d'excitation et de désexcitation entre des niveaux virtuels sera employée par la suite. La virtualité de ces niveaux s'explique par le fait que les "molécules" ne peuvent rester sur ces niveaux qu'un temps limité par le principe d'incertitude d'Heisenberg. D'après la largeur spectrale ($\Delta\nu \sim 10^{15}$ Hz) entre deux états impliqués dans les processus non linéaires du milieu, la durée de vie des états "excités" est de l'ordre de la femtoseconde, *i.e.* quasi instantanée comparée aux rayonnements visibles.

Initialement, le champ électrique incident sur le cristal prend la forme (E 2. 29):

$$E(z, t) = E(\omega) \exp(-i\omega t + ik_{\omega} z) + c.c. \quad (\text{E 2. 29})$$

où le vecteur d'onde de la pompe s'exprime par : $k_{\omega} = \frac{n(\omega) \cdot \omega}{c}$

Émettons l'hypothèse que l'amplitude de ce champ reste invariable en traversant le cristal (*i.e.* la pompe est suffisamment intense et le doublage de fréquence est relativement peu efficace). L'approximation de l'enveloppe lentement variable, à laquelle le lecteur pourra se reporter, permet aisément la résolution de l'équation d'onde non linéaire (E 2. 1). L'amplitude du nouveau faisceau à la fréquence double à $z = l$ est donnée par la relation (E 2. 30).

$$E(2\omega) = \left(\frac{2\omega}{c} \right)^2 \frac{\chi^{(2)} E(\omega)^2}{2k_{2\omega} (k_{\omega} - k_{2\omega})} \{ \exp[i(k_{\omega} - k_{2\omega})L] - 1 \}. \quad (\text{E 2. 30})$$

Le flux du vecteur de Poynting à travers la surface S , éclairée par le faisceau laser représente la puissance moyenne. Elle dépend notamment du carré de l'amplitude du champ à cette fréquence. Dans notre cas, celle-ci devient:

$$\Pi(2\omega) = \frac{4(\chi^{(2)})^2 \omega^5 \sin^2[(k_{\omega} - k_{2\omega})L/2]}{\varepsilon_0 c^6 S k_{\omega}^2 k_{2\omega} [(k_{\omega} - k_{2\omega})L/2]^2} \Pi(\omega)^2 L^2, \quad (\text{E 2. 31})$$

où $\Delta kl = (k_{\omega} - k_{2\omega})L$ représente le déphasage entre la polarisation non linéaire et le champ rayonné. L'expression (E 2. 32) donne l'intensité de cet harmonique [91,92].

$$I(2\omega) = \frac{4(\chi^{(2)})^2 \omega^2 \sin^2(\Delta kL/2)}{\varepsilon_0 c^2 n_{\omega}^2 n_{2\omega} (\Delta kL/2)^2} I(\omega)^2 L^2 \quad (\text{E 2. 32})$$

4.3. La méthode de mesures de franges de Maker

La méthode consiste à faire varier l'angle d'incidente θ de l'onde fondamentale sur l'échantillon. Cela permet de faire varier la longueur effective L parcourue par cette onde à travers l'échantillon.

L'intensité de la seconde harmonique $I(2\omega)$ s'écrit :

$$I(2\omega) \propto [I(\omega)]^2 (\chi^{(2)})^2 L^2 \frac{\sin^2 \Delta kL/2}{(\Delta kL/2)} \quad (\text{E 2. 33})$$

où $\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega)$ est la différence entre les vecteur d'onde de l'onde fondamentale et de l'onde doublée.

Le terme en sinus procure un caractère oscillatoire à l'intensité générée à 2ω :

Pour $\frac{\Delta kL}{2} = p\pi$ on a $\sin \frac{\Delta kL}{2} = 0$ et $I(2\omega) = 0$, donc $I(2\omega)$ présente un minimum (sauf en 0).

Pour $\frac{\Delta kL}{2} = (2p+1)\frac{\pi}{2}$ on a $\sin \frac{\Delta kL}{2} = 1$ et $I(2\omega)$ présente un maximum.

Où p est entier quelconque.

Chaque minimum est donc obtenu pour une longueur L égale à :

$$L = (2p + 1) \frac{\pi}{\Delta k} \quad (\text{E 2. 34})$$

Et chaque minimum est obtenu pour une longueur L égale à :

$$L = 2p \frac{\pi}{\Delta k} \quad (\text{E 2. 35})$$

On peut ainsi définir la longueur de cohérence du matériau :

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} \quad (\text{E 2. 36})$$

La longueur de cohérence dépend donc de la fréquence de l'onde qui traverse l'échantillon et des indices de réfractifs de l'échantillon aux fréquences fondamentale et doublée ($\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega)$ et $k(\omega) = n_\omega \omega / c$).

On peut alors réécrire les conditions :

$$L = (2n + 1)L_c \quad \text{pour le maxima}$$

$$L = 2nL_c \quad \text{pour le minima}$$

Pour le résumer, lorsqu'on fait varier la longueur effective L du milieu non linéaire traversé par l'onde fondamentale en changeant continuellement l'angle d'incidence θ , l'intensité $I(2\omega)$ transmise présente une suite alternée de maxima et de minima formant ce qu'on nomme des franges de Maker. L'enveloppe des oscillations correspond à une fonction de transmission de $I(2\omega)$.

Les franges de Maker s'obtiennent seulement si la longueur traversée du milieu non linéaire est supérieure à la longueur de cohérence L_c . Si cette condition n'est pas vérifiée, on obtient un seul maximum en correspondance de la valeur d'angle qui correspond à l'accord de phase : pour les valeurs de $\Delta kL/2$ petits, on a $\sin \Delta kL/2 \approx \Delta kL/2$ et l'intensité de seconde harmonique perd son caractère oscillatoire.

L'évaluation de l'épaisseur de la région non linéaire L est possible à partir des franges de Maker grâce à la relation [Nasu 1995] :

$$L = \frac{\lambda}{2} \Delta m [\Delta n(\theta_i) - \Delta n(\theta_j)] \quad (\text{E 2. 37})$$

$$\Delta n(\theta) = n_{2\omega} \theta' - n_\omega \cos \theta' = (n_{2\omega}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} - (n_\omega^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (\text{E 2. 38})$$

Où $\Delta m = j - i$, i et j représentent les nombres des franges, n_ω et $n_{2\omega}$ les indices de réfraction du matériau aux fréquences ω et 2ω respectivement, θ_i et θ_j sont les angles d'incidence correspondants aux franges i et j et θ' est dérivé de la relation de Snell-Descartes $\sin \theta = (\sin \theta') / n$.

Chapitre 3

Montages expérimentaux

1. Techniques expérimentales

1.1. Description du montage du mélange quatre ondes dégénéré

Comme tout montage optique, Le montage de mélange quatre ondes dégénéré représenté par la Figure 1 est composé de trois parties principales :

- un laser Nd :YAG qui constitue la source ;
- un montage optique pour la réalisation des expériences ;
- un photomultiplicateur correspondant au système de détection.

La source utilisée est un laser Quantel de modèle YG 472 qui délivre des impulsions de quelques mJ à la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm. Les durées des impulsions sont de l'ordre de 30 ps avec des fréquences de tirs variant de 1 à 10 Hz.

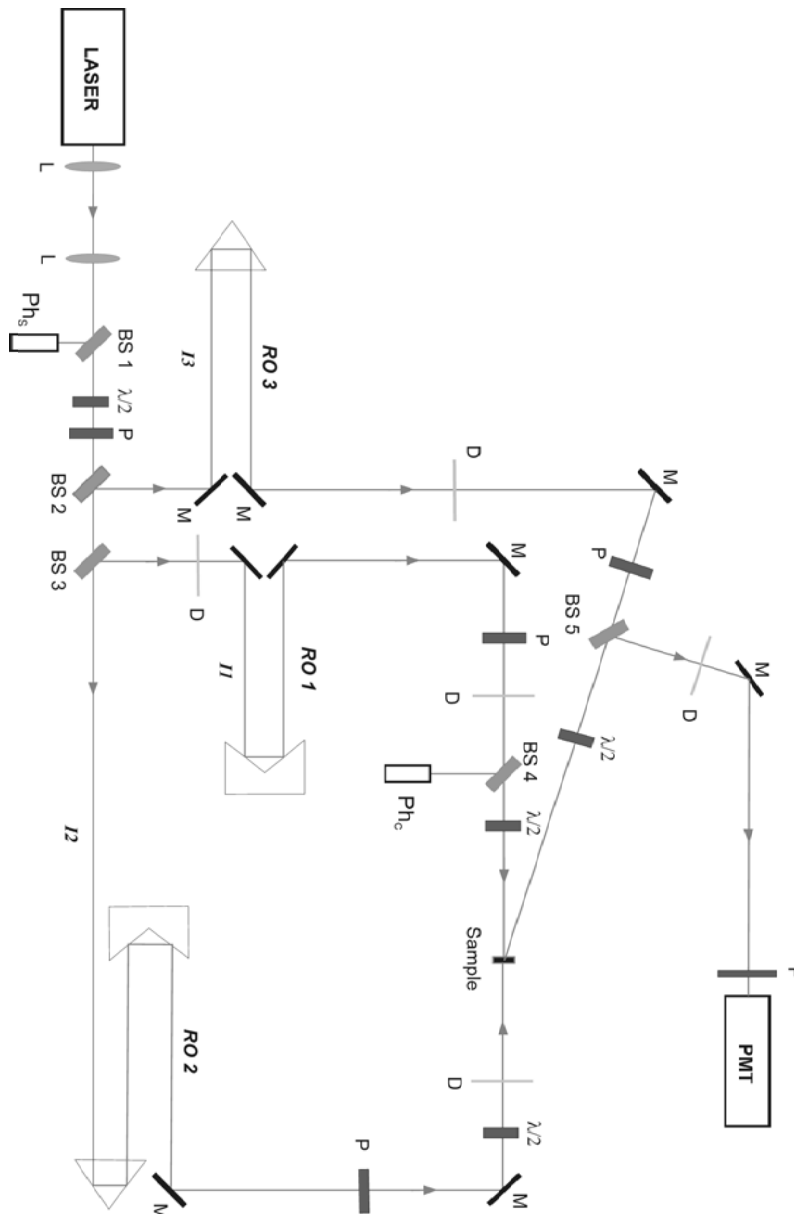


Figure 1. Montage expérimental du mélange quatre ondes dégénéré. $\langle 1 \rangle$ et $\langle 2 \rangle$: ondes pompes ; $\langle 3 \rangle$: onde sonde ; $\langle 4 \rangle$: quatrième onde ; RO : ligne de retard optique ; G : polariseur de glan ; BS : séparatrice ; $\lambda/2$: lame demi-onde ; Ph_C : photodiode de contrôle ; Ph_S : photodiode de synchronisation, PM : photomultiplicateur, M : miroir, D : diaphragme, S-A : système afocal, F : filtre, P : prisme.

L'ensemble du dispositif expérimental repose sur une table de granit. Les réglages nécessaires en picoseconde sont d'une grande finesse: il faut que les faisceaux incidents coïncident temporellement et spatialement dans le milieu non linéaire. Ces ondes créent dans le milieu une polarisation non linéaire du troisième ordre qui constitue la source de la quatrième onde $\langle 4 \rangle$. Cette dernière, de même pulsation que les 3 autres ondes et conjuguée en phase avec l'onde $\langle 3 \rangle$, se propage en sens opposé de celle-ci.

Le faisceau lumineux provient du laser Nd : YAG. Sa section est d'abord réduite par le système afocal (S-A). Une lame séparatrice (BS_1) prélève ensuite une partie du faisceau qui est dirigée sur la photodiode de synchronisation (Ph_S) pour commander la centrale d'acquisition des mesures. Le système formé d'une lame demi-onde ($\lambda/2$) et d'un polariseur de Glan (G) permet de régler en continu l'énergie du faisceau laser utilisé. Le faisceau transmis est ensuite découpé en trois faisceaux pour constituer les trois ondes qui vont interagir. Une partie de ce faisceau, environ de 6%, prélevée par la 2^e lame séparatrice BS_2 , joue le rôle de faisceau sonde ($\langle 3 \rangle$). En transmission de BS_2 , la lame séparatrice BS_3 effectue une division du faisceau à raison de 50% - 50%. Ces derniers vont constituer les ondes pompes $\langle 1 \rangle$ et $\langle 2 \rangle$. Ces ondes-pompes de même énergie se propagent en sens opposé. L'angle entre les deux faisceaux $\langle 1 \rangle$ et $\langle 3 \rangle$ est de l'ordre de 12° . Des polariseurs de Glan (G), chacun suivi d'une lame demi-onde ($\lambda/2$), sont utilisés afin d'assurer une polarisation soit verticale, soit horizontale des trois faisceaux incidents sur l'échantillon. Les retards optiques (RO) installés sur le trajet des faisceaux $\langle 1 \rangle$, $\langle 2 \rangle$ et $\langle 3 \rangle$ sont ajustés de façon à ce que ceux-ci se recouvrent temporellement au niveau de l'échantillon. Ils sont aussi nécessaires pour réaliser des expériences résolues en temps. Ils permettent de retarder l'une des impulsions-pompes par rapport à l'autre, mais aussi par rapport à la sonde. L'énergie du faisceau $\langle 1 \rangle$ est contrôlée, tir à tir par la photodiode de contrôle (Ph_c). La 4^e onde, de même polarisation linéaire que celle de l'onde $\langle 3 \rangle$ voit sa polarisation tournée de 90° après son retour à travers la lame ($\lambda/2$) puis elle est renvoyée par le prisme de glan (BS_5) vers le photomultiplicateur (PM) Hamamatsu H 1949. Les bruits étant de polarisation quelconque sont coupés par le (BS_5). Le signal détecté par le photomultiplicateur peut être suivi grâce à un oscilloscope rapide - Tektronix TDS 3054 Digital Phosphor Oscilloscope (voir Figure 4.5). Pour assurer une bonne prise de mesures sur l'oscilloscope, il est nécessaire de régler une bonne synchronisation entre la réponse au signal provenant du photomultiplicateur (Canal 1) et la réponse au signal rectangulaire de référence interne de l'oscilloscope (Canal 2).

Pour chaque échantillon, les mesures de l'énergie de la 4^e onde en fonction de l'énergie de l'onde pompe s'effectuent en général sur un total de 200 impulsions lasers par cas en faisant varier l'énergie de cette dernière par palier toutes les 20 impulsions.

1.2. La Génération du Troisième Harmonique

Nous avons étudiés les propriétés de la génération du troisième harmonique à l'aide d'un laser Nd-YAG Q-Switch (Model : Continuum). Ce laser délivre une énergie de 1,6 mJ par impulsion à une cadence de 10 Hz et à une longueur d'onde de 1.064 μm . La durée des pulses est d'environ 15 ps. Le laser est naturellement polarisé verticalement, soit dans le plan d'incidence de l'échantillon (polarisation P). La direction de la polarisation ayant une influence sur les propriétés non-linéaires, il est nécessaire de pouvoir ajuster la polarisation incidente sur l'échantillon. Nous avons donc inséré, avant l'échantillon, une lame demi-onde en quartz (haute résistance au flux). La polarisation après l'échantillon est sélectionnée par un polariseur conventionnel. Le rapport entre le signal de troisième harmonique généré par notre échantillon et l'intensité du fondamental nous impose une grande dynamique dans le filtrage. L'ensemble filtrant permettant de couper l'IR et de sélectionner le signal harmonique est constitué d'un filtre interférentiel, et de filtres de densité et d'un filtre KG3 ce qui permet d'obtenir une grande dynamique d'atténuation avec un rapport de 10^{-9} entre la transmission de la l'onde fondamentale et celle du signal du troisième harmonique. La détection est assurée par un photomultiplicateur à tube (Model : Hamamatsu) connecté à un oscilloscope numérique synchronisé avec le laser. L'oscilloscope réalise une mesure crête à crête de la tension des pulses de THG puis mesure une valeur moyenne sur un nombre prédéfini de pulses. Le montage utilisé pour les expériences de franges de Maker est schématisé sur la figure 1.2.

Comme nous l'avons vu précédemment, la mesure de franges de Maker nécessite la mesure de l'intensité de la THG en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental. Nous avons adapté un moteur électrique à courant continu, muni d'un réducteur, à une platine de rotation. L'alimentation du moteur par une faible tension, permet une rotation lente de l'échantillon. La collecte des données issues de l'oscilloscope se fait par port série via un programme développé par nos soins sous Labview. La mesure se fait en lançant l'acquisition des données et la rotation de l'échantillon initialement en incidence normale. Nous arrêtons l'acquisition lorsque l'échantillon a tourné de 90° . Il nous est ensuite possible de tracer le signal de THG en fonction de l'angle. La précision angulaire dépend du temps entre deux mesures (la vitesse de rotation étant constante) et donc du nombre de pulses choisi pour le moyennage. Ce montage à première vue très simple, s'est avéré précis et efficace. Une solution interfacée utilisant un moteur pas à pas est à l'étude.

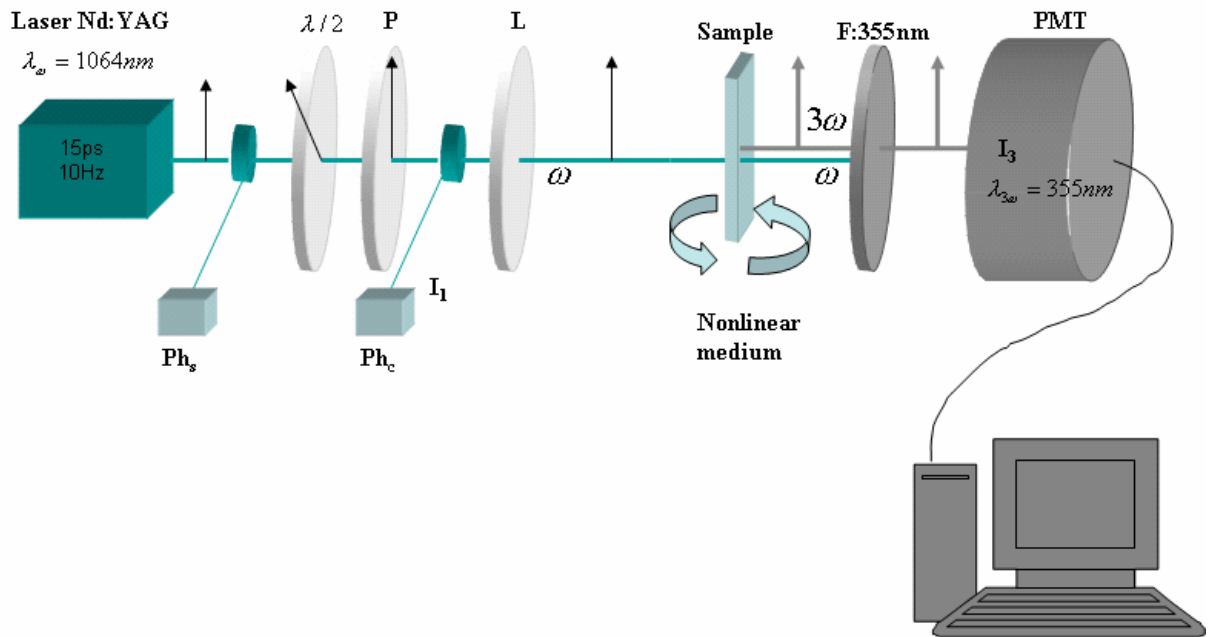


Figure 2. Schéma du montage expérimental du troisième harmonique

1.3. La Génération du second Harmonique

La mesure de génération de seconde harmonique, réalisée sur des échantillons sous forme de poudre, est basée sur le travail de Kurtz et Perry. Le montage expérimental utilisé est présenté Figure 2. en utilisant dans ce cas un filtre sélectif

La source est un laser Nd-YAG fournissant un faisceau fondamental de longueur d'onde 1064 nm polarisé verticalement. La fréquence des impulsions est de 10 Hz et leurs largeurs de 15 ps avec une puissance moyenne de 1,6 mW. Une lame séparatrice à la sortie du laser permet de mesurer l'intensité de l'onde fondamentale par l'intermédiaire d'une photodiode. L'onde incidente est focalisée à l'aide d'une lentille dans le but d'irradier l'échantillon avec un faisceau de 1 mm de diamètre. L'orientation des grains étant aléatoire, ce diamètre de faisceau permet de sonder une large zone et de s'assurer que le nombre de grains impliqués dans la mesure est suffisant pour détecter correctement le signal diffusé. La seconde harmonique générée est collectée par une unité de détection constituée de plusieurs éléments : deux filtres vitreux colorés BG-18 pour l'absorption de l'onde fondamentale, un filtre interférentiel de bande passante centrée sur la longueur d'onde 532 nm avec une largeur à mi-hauteur de 10 nm et un photomultiplicateur à tube (Model : Hamamatsu) de sensibilité maximale maximum dans la région verte du spectre.

Les poudres sont placées entre deux lames de verre munies d'un intercaler (scotch) pour obtenir une épaisseur quasi identique entre tous les échantillons. Le signal de seconde

harmonique est comparé ensuite à celui mesuré sur un échantillon de POM (3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxide), très souvent utilisé comme référence.

2. Techniques d'élaboration de couches minces utilisées

2.1. Evaporation par effet Joule

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 keV ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure I-1. L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent : il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à 10^{-6} torr pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires. Cependant elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels nous devons faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur la quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

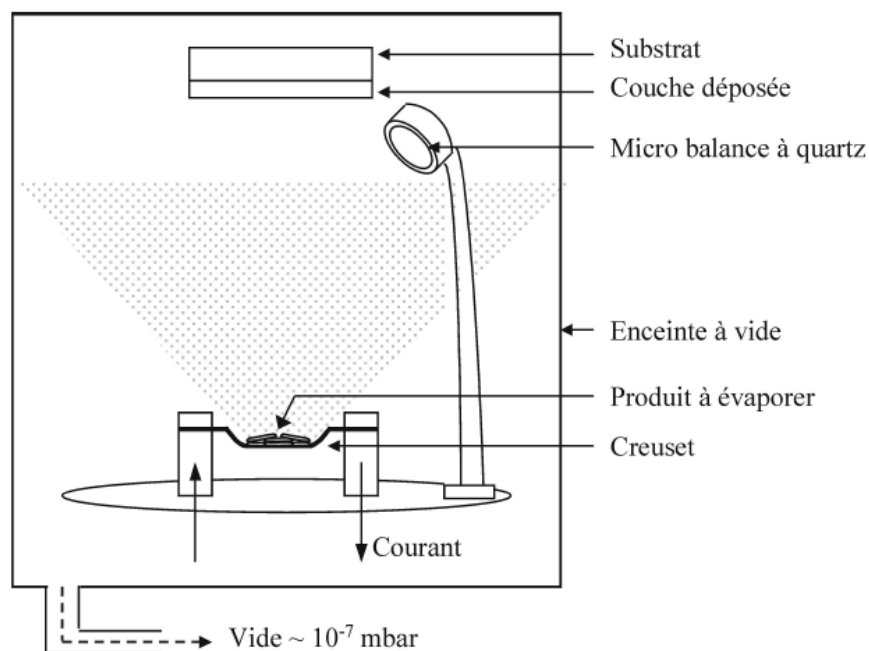


Figure 3. Schéma du bâti d'évaporation sous vide

2.2. Dépôt a la tournette

La technique du dépôt à la tournette, également connue sous le terme anglais de « spin-coating », est une méthode adaptée à la réalisation de couches minces. Elle consiste à étaler une goutte de solution liquide par rotation du substrat. L'épaisseur de la couche obtenue est uniforme et reproductible.

Le substrat est centré sur une platine de rotation et est maintenu en place par un système d'aspiration. La solution est déposée sur toute la surface de la lame de verre à l'aide d'une pipette Pasteur. On lance sans attendre la rotation du substrat : le chloroforme servant de solvant s'évapore rapidement. En cas d'attente prolongée, la viscosité initiale, et donc l'épaisseur, risquent d'être modifiées. Différent modèles ont été élaborés afin de prévoir

l'épaisseur finale de la couche [93-95]. De manière empirique, il a été démontré que l'épaisseur varie en fonction de la vitesse de rotation et la concentration de la solution et donc de la force centrifuge. Les couches des matériaux types sont de 200 nm d'épaisseur pour une vitesse de rotation de 800 tours/min pendant 120 secondes. Les mesures d'épaisseur sont réalisées par profilométrie (Dektak).

Chapitre 4

Résultats expérimentales sur les propriétés ONL

1. Résultats sur le Mélange Quatre Ondes Dégénéré (DFWM)

1.1. Introduction

L'optique non linéaire (ONL) a connu de grande avancée au cours de ces dernières années. Les effets non linéaires en optique sont à la base d'un grand nombre d'applications : spectroscopie [96,97], métrologie [98], traitement d'images [99-101], ... Dans ce chapitre, nous allons étudier en particulier les susceptibilités électriques non linéaires du troisième ordre ($\chi^{<3>}$), les hyperpolarisabilités non linéaires du deuxième ordre (γ) et les facteurs de mérite ($\chi^{<3>}/\alpha$) d'une nouvelle famille de molécules semi-organiques (organiques-inorganiques). Les composés ont été caractérisés sous forme de cristaux. La susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre ($\chi^{<3>}$) a été déduite de l'expérience du mélange quatre ondes dégénéré (DFWM) à 532 nm et en régime picoseconde en utilisant le modèle théorique présenté au précédent chapitre. Cette étude a été réalisée dans le but de déterminer les relations entre la structure moléculaire et les non-linéarités de cette nouvelle famille de matériaux.

1.2. Les composés semi-organiques à base de p-nitroaniline

La molécule p-nitroaniline (voir structures chimiques des molécules **A-D** étudiées sur la figure 1.2.1) possède des groupements donneur et accepteur reliés par un noyau aromatique. Cette molécule présente une importante sensibilité au solvant (solvatochromisme) [102,103] et de fortes propriétés ONL [104,105]. Plus généralement, leurs propriétés physiques et chimiques ont récemment fait l'objet de multiples investigations [106-110].

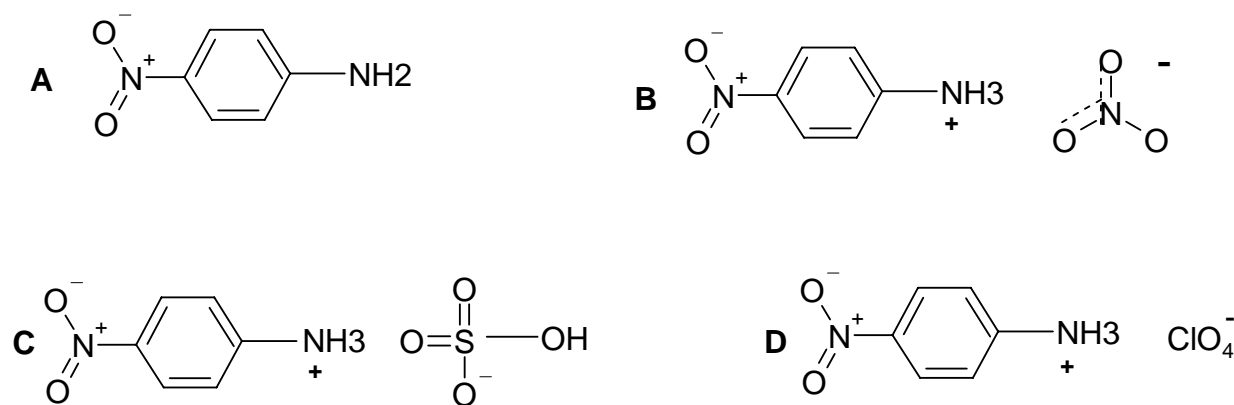


Figure 1.2.1. Structures chimiques des molécules A-D

Les spectres d'absorption UV-visible des molécules A-D (concentration dans l'eau distillée de 0,5 g/L) réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Perkin-Elmer sont reportés sur la figure 1.2.2.

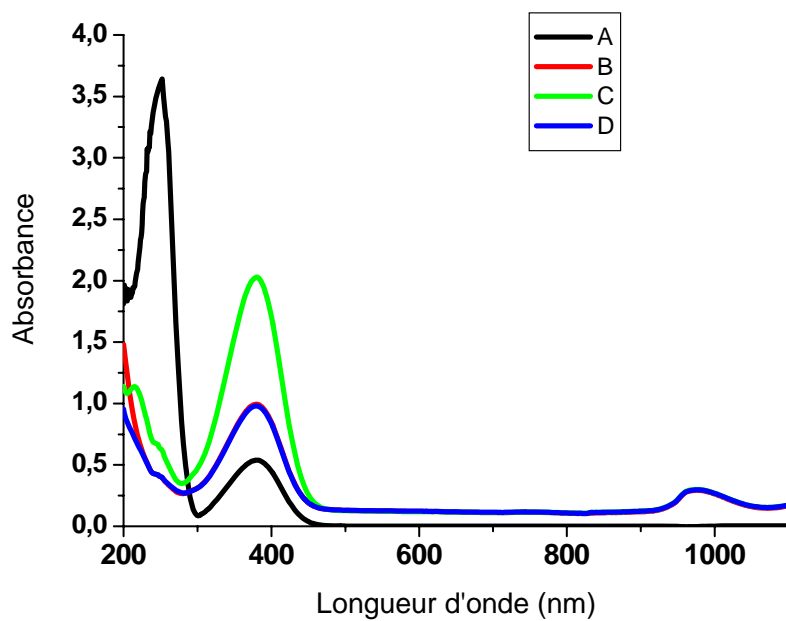


Figure 1.2.2. Spectres UV-visible des composés A-D

Le maximum d'absorption pour les composés **A-D** se situe à environ 380 nm correspondant à la transition $n-\pi$ (l'absorption à la longueur d'onde de 532 nm étant considérée négligeable). D'autre part, en comparant les spectres des molécules **A-D**, un déplacement des bandes d'absorption vers les plus courtes longueurs d'ondes (*blue-shift*) a été observé.

Afin de s'assurer du bon fonctionnement du montage expérimental, un calibrage a été systématiquement effectué en utilisant le disulfure de carbone (CS_2) comme matériau de référence. Le CS_2 est transparent à 532 nm. La figure 1.2.3 présente la transmission de la lumière en fonction de l'intensité de pompe I_l pour les composés **A-D** (les points représentent les données expérimentales et chaque point correspond à la moyenne obtenue sur 30 impulsions laser) permettant de déduire le coefficient d'absorption linéaire α de ces composés.

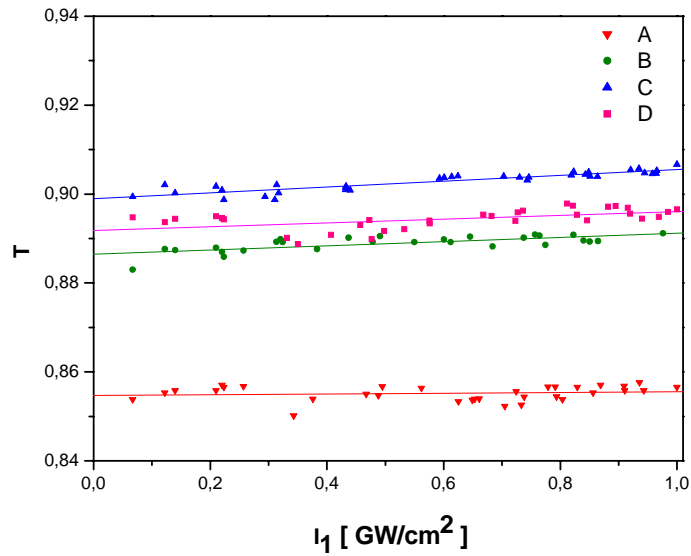


Figure 1.2.3. Transmission en fonction de l'intensité incidente (I_1) pour les composés A-D

La figure 1.2.4 présente les courbes du rendement du mélange quatre ondes dégénéré en fonction de l'intensité du faisceau pompe $\langle 1 \rangle$. On observe un bon accord entre les résultats expérimentaux et les courbes théoriques. Les relations présentées dans le précédent chapitre ont été utilisées pour déterminer la valeur de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$.

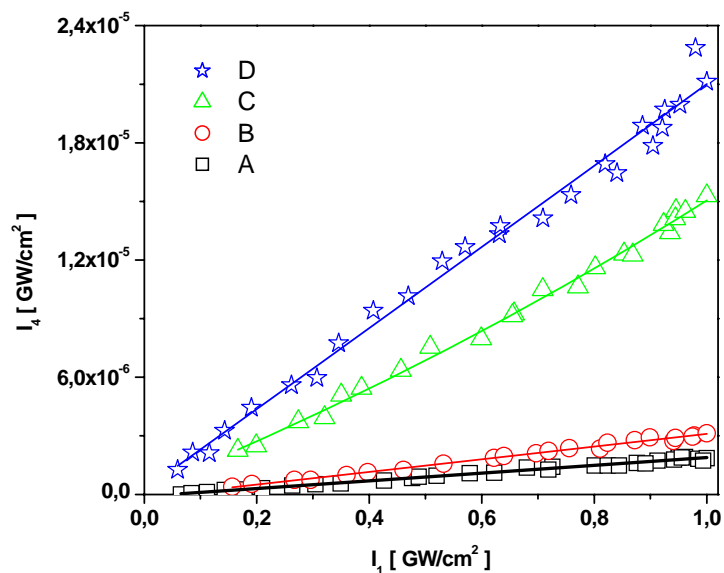


Figure 1.2.4. Rendement du mélange quatre ondes dégénéré en fonction de l'intensité de l'onde pompe $\langle 1 \rangle$ pour les composés A-D

Le mélange quatre ondes dégénéré permet de mesurer les différentes composantes du tenseur de susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre et d'isoler ses contributions électroniques, moléculaires et thermiques. L'ensemble des résultats expérimentaux est résumé sur le tableau 1.2.1.

Tableau 1.2.1. Paramètres présentés : M : masse molaire, α : coefficient d'absorption linéaire, $\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>}$: susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre, γ_{exp} : hyperpolarisabilité non linéaire du deuxième ordre, et $\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>} / \alpha$: facteur de mérite.

Composés	M [g/mol]	α [cm ⁻¹]	$\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>}$ [m ² V ⁻²] 10 ²⁰	γ_{exp} [m ⁵ V ⁻²] 10 ⁴³	$\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>} / \alpha$ 10 ²¹ [u.a]
A	138,10	1,51	0,29	1,06	1,92
B	201,15	1,63	0,31	1,64	1,90
C	236,20	1,86	0,36	2,24	1,93
D	238,56	1,98	0,78	4,91	3,94
CS₂	76,10	~ 0	1,94	4,71	-

Les valeurs de $\chi^{<3>}$ des molécules **A-D** sont du même ordre de grandeur que celle du CS₂ (matériau de référence). La plus grande valeur est observée pour la molécule **D** (p-nitroanilinium perchlorate) : $\chi^{<3>} = 0,78 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$. D'autre part, ces valeurs sont comparables à celles observées par d'autres travaux publiés récemment [111-114]. Par ailleurs, l'hyperpolarisabilité non linéaire du deuxième ordre de ces molécules est comparable à celle des composés organiques et des polymères reportés dans la référence [115-120].

Les résultats obtenus confirment que la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre n'est pas liée seulement au nombre de liaisons π -conjuguées des molécules mais aussi aux facteurs suivants :

- les interactions solvant-molécules,
- la forte polarité du solvant (eau distillée),
- la présence de liaisons hydrogène générant des charges partielles sur les atomes d'hydrogènes qui augmentent le moment dipolaire des molécules.

1.3. Les composés semi-organiques à base de quinoléine

Constitués d'une alternance de liaisons σ et de liaisons π , les matériaux organiques conjugués ont fait l'objet de nombreux efforts de recherche tant du point de vue de leur synthèse que de

l'étude de leurs propriétés. Ces dernières années, la chimie des matériaux organiques conjugués s'est illustrée dans différents domaines touchant aux matériaux à propriétés spécifiques telles que les propriétés optiques, électriques et magnétiques. Nous pouvons citer par exemple la réalisation de matériaux pour l'étude de l'organisation supramoléculaire, la réalisation de matériaux ONL ou électroluminescents. Depuis l'avènement des lasers, les phénomènes ONL de nombreux matériaux organiques ou inorganiques ont pu être mis en évidence. En particulier, la quinoléine est un composé organique aromatique hétérocyclique présentant des propriétés ONL intéressantes. Dans ce travail, nous avons synthétisé deux nouveaux composés semi-organiques (voir figure 1.3.1) à base de quinoléine.

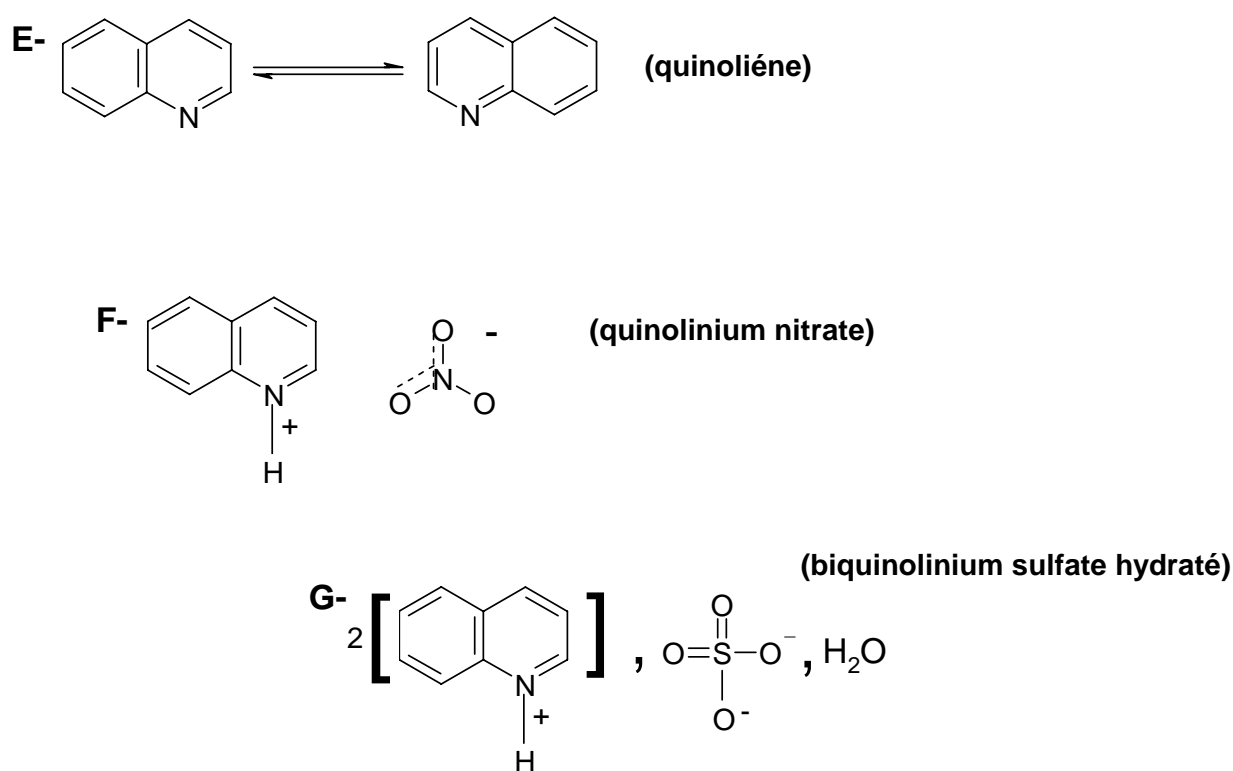


Figure 1.3.1. Structures chimiques des molécules E-G

Pour déterminer les paramètres ONL du troisième ordre, nous avons caractérisé ces composés par la technique DFWM. Les échantillons ont été étudiés en solution dans le dichloroéthane de concentration 5 g/L et leurs spectres UV-visible (voir figure 1.3.2) ont été effectués avec des concentrations de 10^{-4} mol/L.

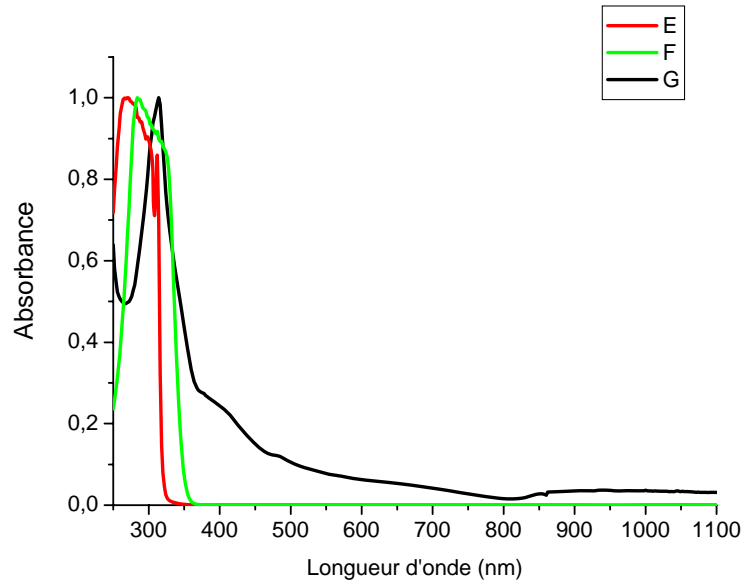


Figure 1.3.2. Spectres UV-visible des composés E-G

Le maximum d'absorption pour le composé **G** se situe à 313 nm, quant aux composés **E** et **F**, on trouve deux bandes d'absorption comprises respectivement entre 270 et 312 nm, et entre 285 et 325 nm.

La figure 1.3.3 illustre la transmission de la lumière en fonction de l'intensité du faisceau pompe I_1 pour les trois composés étudiés. La valeur α déduite de ces mesures correspond bien à la valeur calculée par la loi de Beer-Lambert.

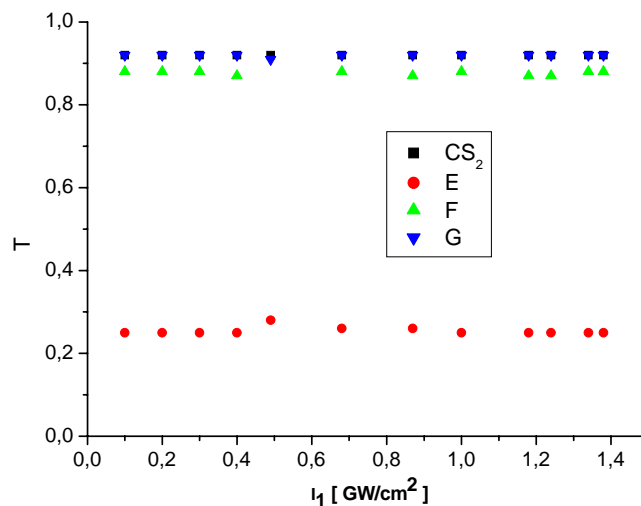


Figure 1.3.3. Transmission en fonction de l'intensité incidente (I_1) pour les composés E-G et le CS_2

Sur la figure 1.3.3, on peut observer que la valeur de la transmission des composés **E-G** étudiés est quasi-constante. Il faut noter que le composé **E** a été étudié sous forme pure (sans ajout de solvant), ce qui explique la différence entre le spectre d'absorption et le diagramme de transmission obtenus.

La figure 1.3.4 illustre la relation entre le rendement du mélange quatre ondes en fonction de l'intensité du faisceau pompe. On observe un bon accord entre les résultats expérimentaux et les courbes théoriques.

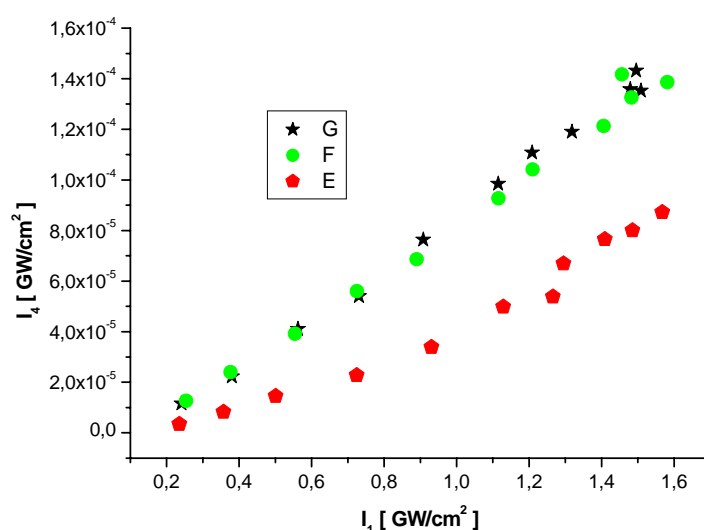


Figure 1.3.4. Rendement du mélange quatre ondes dégénéré en fonction de l'intensité de l'onde pompe <1> pour les composés E-G

L'ensemble des résultats expérimentaux est résumé dans le tableau 1.3.1.

Tableau 1.3.1. Paramètres présentés: α : coefficient d'absorption linéaire, $\chi_{\text{exp}}^{\langle \text{xxxx} \rangle}$: susceptibilité non linéaire du troisième ordre, γ_{exp} : hyperpolarisabilité non linéaire du second ordre, $\chi_{\text{exp}}^{\langle \text{xxxx} \rangle} / \alpha$: facteur de mérite.

Composés	M [g/mol]	α [cm ⁻¹]	$\chi_{\text{exp}}^{\langle \text{xxxx} \rangle}$ [m ² V ⁻²] 10 ²⁰	γ_{exp} [m ⁵ V ⁻²] 10 ⁴³	$\chi_{\text{exp}}^{\langle \text{xxxx} \rangle} / \alpha$ 10 ²¹ [u.a]
E	129,16	10,832	0,56	0,95	0,51
F	192,17	0,472	0,71	1,80	15,04
G	374,40	0,250	0,98	4,85	39,23

Les valeurs de $\chi^{\langle 3 \rangle}$ des composés **E-G** sont comparables à celle du CS₂ et plus fortes que celle du solvant. D'autre part, nous constatons d'après le tableau 1.3.1 que la valeur de $\chi^{\langle 3 \rangle}$

varie en fonction de l'anion minéral de $0,56$ à $0,98 \times 10^{-20} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$, ce qui confirme les conclusions sur l'origine des non-linéarités données pour la première série de composés **A-D** étudiés (composés semi-organiques à base de p-nitroaniline).

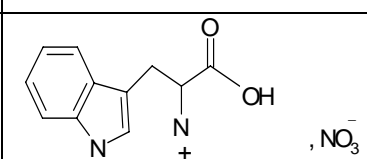
La plus grande valeur calculée de l'hyperpolarisabilité non linéaire du second ordre est observée pour le chromophore **G** (biquinolinium sulfate hydraté) : $4,85 \times 10^{-43} \text{ m}^5\text{V}^{-2}$. Le facteur de mérite ($\chi^{<3>}/\alpha$) est également particulièrement important pour le composé **G** en raison de son très faible coefficient d'absorption linéaire.

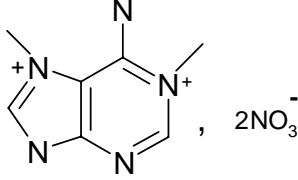
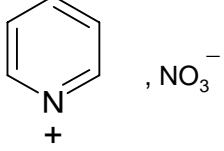
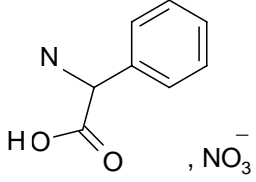
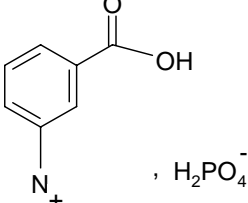
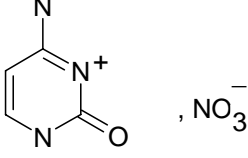
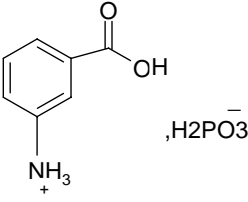
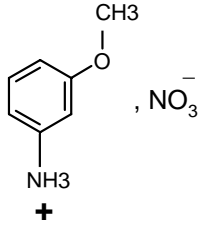
1.4. Les composés semi-organiques mixtes

Dans cette partie, nous allons étudier une série de composés semi-organiques constitués d'une base azotée, d'un acide aminé et d'un hétérocycle. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à leurs non-linéarités du troisième ordre. Une comparaison de la structure chimique de ces composés et de leurs non-linéarités avec celles des molécules déjà étudiées dans la première partie sera également présentée.

L'étude des composés semi-organiques (à matrice organique et anions minéraux) connaît un intérêt grandissant depuis quelques années. Outre leur intérêt fondamental pour la nature des liaisons intervenant entre les anions minéraux et les cations organiques, ces composés présentent également des propriétés physico-chimiques et optiques remarquables. Les composés semi-organiques jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire ; ils interviennent dans le transfert d'énergie du fait de leur richesse en liaisons hydrogènes. Les interactions inter-ioniques à travers les ponts hydrogènes présentes dans ce type de composés semi-organiques peuvent servir de mimes expliquant certains mécanismes bio-inorganiques. L'étude des propriétés structurales et fonctionnelles des macromolécules biologiques, établie par des méthodes de choix telles que le bio-mimétisme, renseigne sur le comportement que peuvent avoir ces molécules en interagissant les unes avec les autres par l'intermédiaire de liaisons ioniques, liaisons hydrogènes ou autres interactions.

Tableau 1.4.1. Formules chimiques et longueurs d'onde à l'absorption maximale (λ_{max})

Composés	Formule chimique	Structure chimique	λ_{max} (nm)
H-Tryptophan Nitrate	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$		220

I-Adeninium Dinitrate	$C_5H_6N_7O_6$		210
J-Pyridinium Nitrate	$C_5H_6N_2O_3$		206
K-Phenylglycinium Nitrate	$C_8H_{10}N_2O_5$		225
L-m-Carboxyphenyl ammonium dihydrogenomonophosphate	$C_7H_{10}O_6NP$		222
M- Cytosinium Nitrate	$C_4H_6O_4N_4$		230
N-m-Carboxyphenyl ammonium dihydrogenomonophosphite	$C_7H_{10}O_5NP$		225
O-2-Methoxyanilinium Nitrate	$C_7H_{10}N_2O_4$		265

Nous rappelons que les mesures d'absorption ont été réalisées dans des cuves de 1 cm d'épaisseur à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} mol/L. Nous observons que toutes les molécules citées dans le tableau 1.4.1 absorbent dans l'UV.

Les mesures de $\chi^{<3>}$ pour les composés **H-O** ont été réalisées de la même manière que les deux premières séries de molécules étudiées. Les composés **H-O** étudiés présentent le même

comportement et la figure 1.4.1 illustre un exemple de ces résultats pour le composé **O** (2-méthoxyanilinium nitrate).

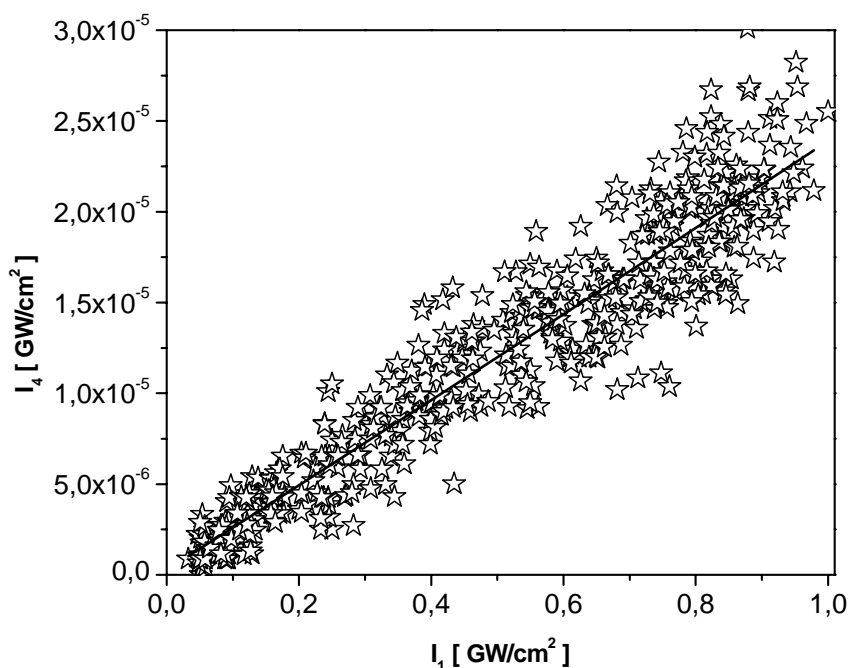


Figure 1.4.1. Rendement du mélange quatre ondes dégénéré en fonction de l'intensité de l'onde pompe <1> pour le composé O

Nous avons observé un bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique détaillé dans le précédent chapitre. L'ensemble des résultats expérimentaux est résumé dans le tableau 1.4.2.

Tableau 1.4.2. Paramètres présentés: M : masse molaire, α : coefficient d'absorption linéaire, $\chi_{\text{exp}}^{\langle \text{xxxx} \rangle}$: susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre, γ_{exp} : hyperpolarisabilité non linéaire du second ordre, et $\chi_{\text{exp}}^{\langle \text{xxxx} \rangle} / \alpha$: facteur de mérite.

Composés	M [g/mol]	α [cm ⁻¹]	$\chi_{\text{exp}}^{\langle \text{xxxx} \rangle}$ [m ² V ⁻²] 10 ²⁰	γ_{exp} [m ⁵ V ⁻²] 10 ⁴³	$\chi_{\text{exp}}^{\langle \text{xxxx} \rangle} / \alpha$ 10 ²¹ [u.a]
H	267,23	11,1	0,80	0,29	0,72
I	260,14	~ 0	0,04	0,02	-
J	142,11	~ 0	0,28	0,05	-
K	214,18	~ 0	0,73	0,22	-
L	235,13	24,5	5,84	1,81	2,38
M	174,13	~ 0	0,07	0,02	-
N	219,14	51,7	82,13	23,77	15,88
H₂O	18,00	~ 0	0,29		-

Dans le tableau 1.4.2, nous observons que les valeurs de $\chi^{<3>}$ les plus faibles sont observées pour les composés semi-organiques possédant une base azotée. Cela est lié à l'effet de la protonation qui perturbe la conjugaison électronique. Le composé **N** présente la plus grande valeur de $\chi^{<3>}$ ($\chi^{<3>} = 8,21 \times 10^{-19} [\text{m}^2 \text{V}^{-2}]$) soit près de 40 fois plus que celle du CS₂). Cela peut être expliqué par sa forte absorption linéaire ($\alpha = 51,7 \text{ cm}^{-1}$).

Le composé **O** présente une absorption non linéaire et l'ensemble de ces résultats sont reportés dans le tableau 1.4.3.

Tableau 1.4.3. Paramètres présentés : α : coefficient d'absorption linéaire, β : coefficient d'absorption non linéaire, $\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>}$: susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre et $\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>} / \alpha$: facteur de mérite.

Composé	α [cm ⁻¹]	β $\left[\frac{\text{cm}}{\text{GW}} \right]$	$\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>}$ [m ² V ⁻²] 10^{20}	Im $\chi^{<3>}$ [m ² V ⁻²] 10^{20}	$\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>} / \alpha$ 10^{20} [u.a]
O	0,18	~1	4,05	0,27	22,50

Dans cette partie, nous avons étudié les non-linéarités des composés semi-organiques par la technique DFWM et plusieurs observations peuvent être faites :

- La valeur de $\chi^{<3>}$ n'est pas liée seulement au nombre de liaisons π -conjuguées,
- les composés semi-organiques riches en liaisons hydrogènes présentent les plus fortes non-linéarités,
- la protonation réduit la mobilité des électrons dans les parties conjuguées conduisant ainsi à une diminution de la valeur de $\chi^{<3>}$,
- l'ajout de groupements de plus en plus électronégatifs induit un accroissement de la valeur de $\chi^{<3>}$.

2. Résultats sur la Génération de Second Harmonique (GSH)

2.1. Molécules pour l'ONL quadratique

Les molécules types présentant des propriétés ONL quadratiques sont des molécules avec des électrons facilement polarisables c'est-à-dire des électrons π . Elles se composent généralement de groupe(s) donneur(s), de pont(s) conjugué(s) et de groupe(s) accepteur(s).

En effet Davydov [121] a montré que les propriétés ONL moléculaires provenaient des interactions donneur-accepteur. De nombreuses études ont été menées pour optimiser la conception de molécules pour l'ONL [122-124]. Il a par exemple été montré que dans la majorité des cas la double liaison C=C est un groupement plus efficace que la triple liaison C≡C pour transmettre les effets électroniques dans un pont conjugué. Les thiophènes sont aussi apparus meilleurs que leurs homologues benzéniques [125]. Marder a introduit un paramètre appelé BLA (Bond Length Alternation) qui rend compte des différences de propriétés ONL entre différentes molécules à ponts conjugués et groupes donneurs et accepteurs divers [126-128]. Ce paramètre représente la différence de longueurs moyennes des simples et doubles liaisons du pont conjugué.

2.1.1. Molécules à caractère dipolaire

Les molécules dipolaires « push-pull » représentent la première famille de molécules qui présentent de fortes propriétés ONL quadratiques [129-133]. Ce sont en fait des molécules constituées d'un groupe électro-accepteur (A) et d'un groupe électro-donneur (D) reliés par un pont π -conjugué polarisable. La figure 2.1.1 présente le schéma classique des molécules push-pull avec des exemples de groupes (D,A) et de ponts conjugués. Les propriétés ONL de ce type de molécule sont caractérisées par un fort transfert de charge intramoléculaire (TCI) de faible énergie. Ces molécules sont également appelées molécules en forme de bâtonnet, fortement unidimensionnelles et dipolaires moléculaires.

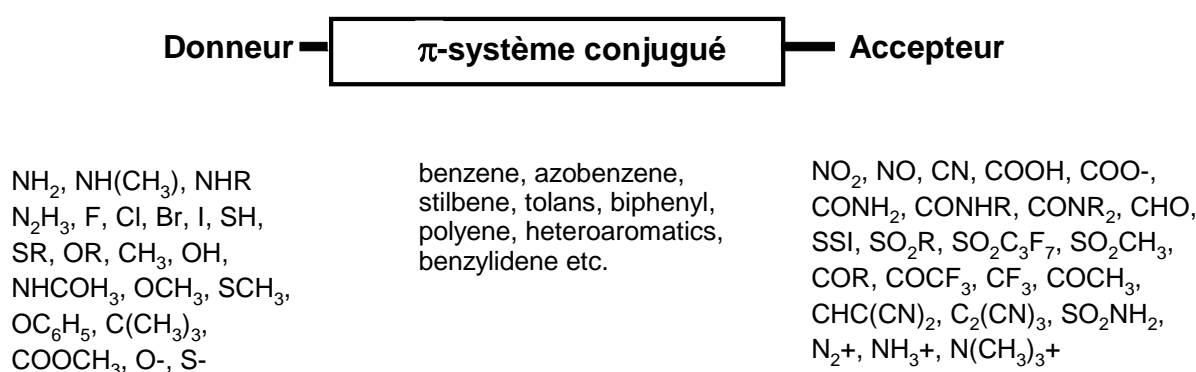


Figure 2.1.1. Représentation schématique de molécules à caractère dipolaire

2.1.2. Molécules à caractère octupolaire

Dans les années 1990, J. Zyss a développé des molécules octupolaires [134-137] pour l'ONL (figure 2.1.2). Ces molécules se caractérisent par une structure non-centrosymétrique tout en

présentant un moment dipolaire nul à l'état fondamental et à l'état excité. Leurs principaux avantages sont leur facilité à cristalliser dans des configurations non-centrosymétriques ainsi que leur absence d'interaction dipolaire évitant ainsi la formation d'agrégats. Leur structure peut être à une, deux ou trois dimensions. Du fait de l'absence de moment dipolaire, l'orientation des chromophores par application d'un champ électrique statique n'est pas possible. La méthode utilisée est alors celle de l'orientation tout-optique [138, 139]. Cette orientation par voie optique consiste à illuminer à l'aide d'un laser à impulsion courte (une dizaine de picosecondes ou moins) un chromophore azoïque ou de type octupolaire par la superposition de deux ondes : l'une fondamentale et l'autre de second harmonique. Cette technique s'applique particulièrement aux matériaux ne présentant pas d'absorption aux fréquences excitatrices. L'orientation des chromophores se fait par excitation sélective de la polarisation [140].

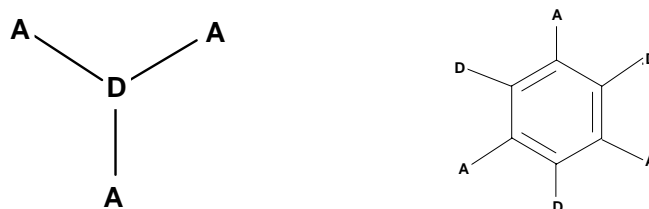


Figure. 2.1.2. Représentation schématique de molécules à caractère octupolaire
(A : accepteur, D : donneur)

2.1.3. Molécules semi-organiques

Récemment, la variété des cristaux semi-organiques a été développée pour des applications ONL. La combinaison des composés organiques, plus particulièrement les acides aminés avec les acides minéraux, donne naissance à de nouveaux cristaux semi-organiques présentant de fortes propriétés ONL pour les raisons suivantes :

- Chiralité (la plupart des acides aminés sont chiraux) qui favorise la cristallisation dans des groupes non-centrosymétriques,
- l'absence de la forte conjugaison électronique menant à une large transparence dans la région visible,
- la forme zwitterion de la molécule qui favorise sa stabilité physico-chimique. En outre, les acides aminés peuvent être employés comme base pour synthétiser des composés semi-organiques.

2.2. Calibrage

Les premières mesures pour caractériser la GSH à l'état cristallin sont réalisées sur la poudre polycristalline. Les produits synthétisés ont été broyés dans un mortier et la taille des grains a été calibrée par passage à travers des tamis. Les grains (80-120 μm) ont été comprimés entre deux lames de verre et la mesure de la GSH a été réalisée à 1064 nm en régime picoseconde. L'étalonnage a été réalisé en utilisant un échantillon de POM (3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxide) de 0,3 mm d'épaisseur. En effet, le POM est considéré comme un matériau de référence pour la technique GSH ($\chi_{eff}^{(2)} = 12 \text{ pm/V}$ à 1064 nm [141-143]).

Les valeurs de susceptibilité effective non linéaire du deuxième ordre $\chi_{eff}^{(2)}$ ont été calculées par l'équation (E2.32) du précédent chapitre. La courbe continue de la figure 2.2.1 montre l'intensité du second harmonique en fonction de l'angle d'incidence obtenue de manière expérimentale.

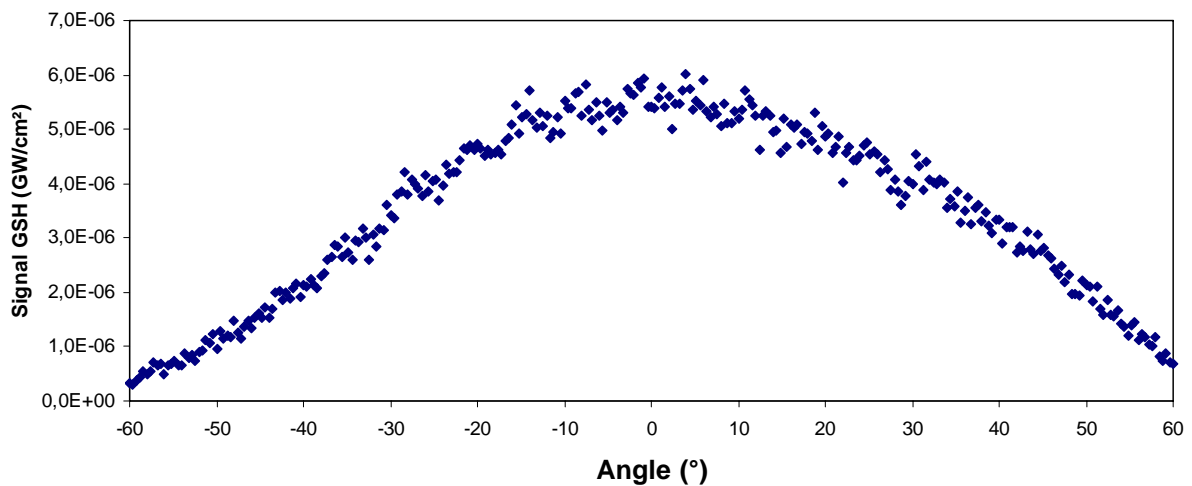


Figure 2.2.1. Intensité GSH en fonction de l'angle d'incidence pour le POM

2.3. Composés semi-organiques à base d'acide aminé

Les molécules étudiées et citées dans le tableau 2.3.1 cristallisent dans des groupes d'espaces non-centrosymétriques, ce qui conduit à une réponse GSH non nulle à l'état solide. Son efficacité en GSH a été déterminée par le modèle de Kurtz-Perry [144]. Les composés présentent une efficacité en GSH du même ordre de grandeur que celle de l'urée et plus faible que celle du POM.

Tableau 2.3.1. Données cristallographiques.

Composés	Système cristallin	Groupe d'espace
P -Tryptophan hydrochloride	Monoclinique	P2 ₁ Z= 2
Q -D-Phenylglycinium nitrate	Monoclinique	P2 ₁ Z= 2
R -Adeninium dinitrate	Orthorhombique	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Z= 4
S -L-alaninium nitrate	Orthorhombique	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Z= 4
T -DL2-Ammoniumbutyric nitrate	Orthorhombique	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Z= 4

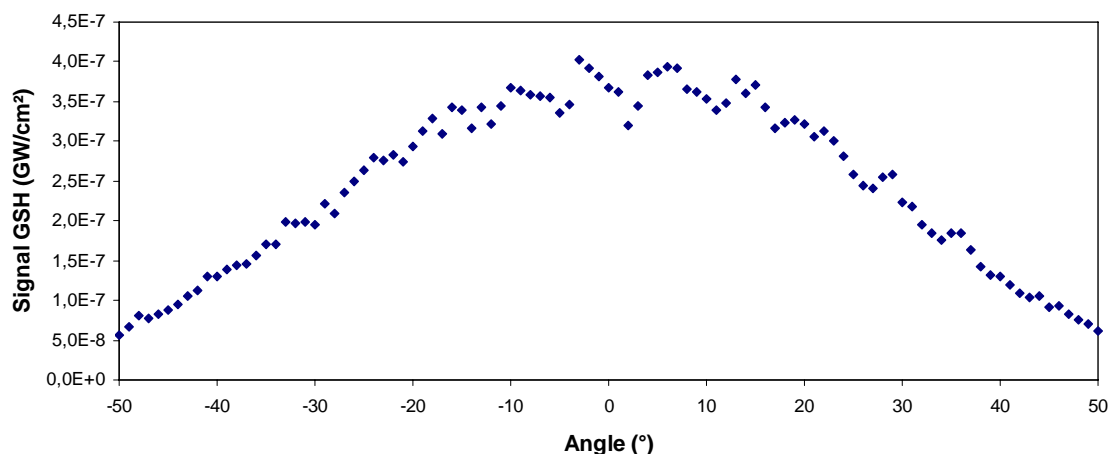


Figure 2.3.1. Intensité du signal GSH en fonction de l'angle d'incidence sur l'échantillon Q. Il apparaît clairement que le composé **2** présente la plus forte non-linéarité du second ordre.

Tableau 2.3.2: Test de poudre pour les composés P-T

	P	Q	R	S	T	Urée
GSH à 1064 nm/POM	0,08	0,11	0,05	0,06	0,05	0,10
GSH à 1064 nm/urée	0,80	1,10	0,50	0,60	0,50	1

On peut estimer que la susceptibilité effective non linéaire du deuxième ordre $\chi_{eff}^{(2)}$ du composé **Q** (environ 1,32 pm/V à 1064 nm) est la plus importante par rapport aux autres composés. Il faut préciser que toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante. Tous les composés étudiés présentent un seuil de dommage très élevé (de l'ordre de 12 GW/cm²).

La figure 2.3.2 présente l'intensité du signal GSH en fonction de la température sur la poudre de l'échantillon **Q**. On peut observer que l'intensité du signal GSH est quasi-constante.

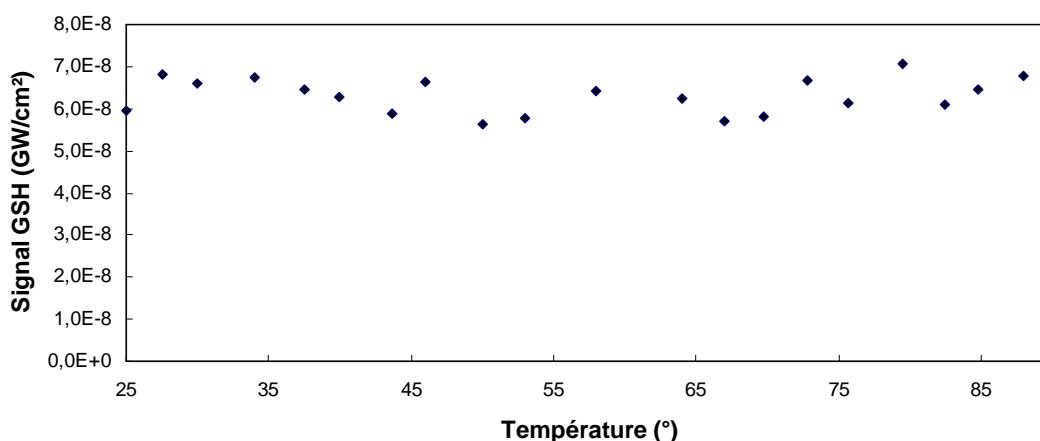


Figure 2.3.2. Intensité du signal GSH en fonction de la température sur l'échantillon Q

Les résultats de GSH en fonction de la température pour les composés semi-organiques à base de nitrate sont similaires aux résultats obtenus pour le composé **Q**. On peut ainsi conclure qu'il n'y a pas de transition de phase sur cette série de composés. Les variations observées sur le signal GSH sont dues aux fluctuations du laser en énergie.

Une étude est actuellement en cours pour développer un système de chauffage automatisé pour pouvoir atteindre une température de 200°C.

2.4. p-nitroanilinium bisulfate

La combinaison des composés organiques avec des acides minéraux donne naissance à de nouveaux cristaux semi-organiques présentant de fortes propriétés ONL. Les cristaux du composé p-nitroanilinium bisulfate $[(C_6H_7N_2O_2^+), HSO_4^-]$ ont été obtenus par refroidissement d'une solution aqueuse 1:1 de p-nitroaniline ($C_6H_6N_2O_2$) et d'acide sulfurique (H_2SO_4).

Le composé cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_12_12_1$ du système orthorhombique, ce qui conduit à une réponse ONL quadratique.

Les mesures de la susceptibilité effective non linéaire du deuxième ordre ont été réalisées de la même manière que pour la première série de molécules étudiées (composés semi-organiques à base de nitrate).

On observe sur la figure 2.4.1 que l'intensité du signal GSH en fonction de l'angle d'incidence présente le même comportement que celle de la poudre de référence. Le maximum d'intensité se trouve pour tous les matériaux étudiés à la position 0° soit la position de l'échantillon placé perpendiculairement au faisceau fondamental.

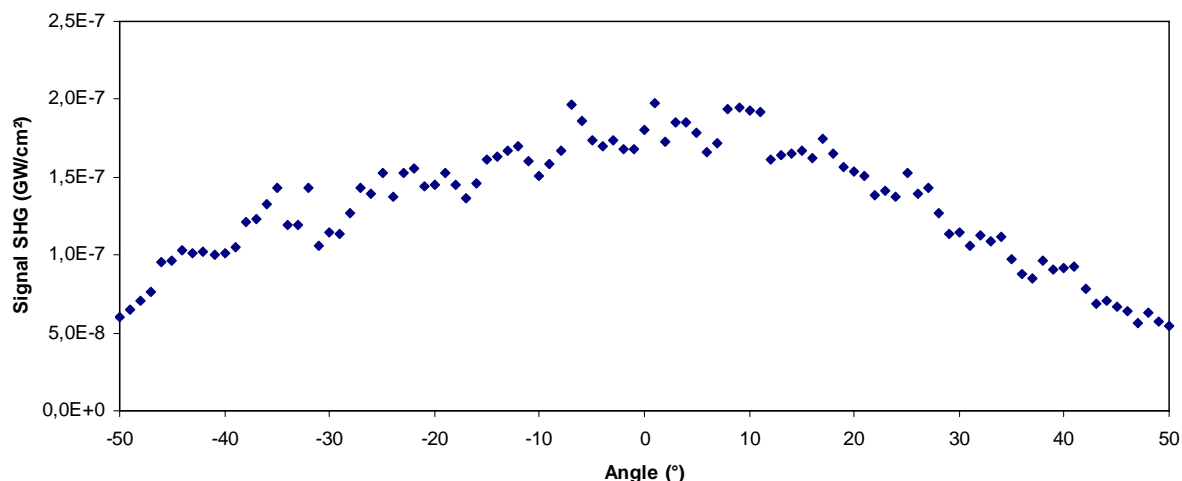


Figure 2.4.1. Intensité du signal GSH en fonction de l'angle d'incidence pour le composé p-nitroanilinium bisulfate

La valeur de $\chi_{eff}^{(2)}$ du p-nitroanilinium bisulfate obtenue est de 1,15 pm/V soit près de 10% de celle du POM avec un seuil de dommage d'environ 12 GW/cm².

La figure 2.4.2 présente le diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une poudre de l'échantillon étudié. La comparaison de ce diagramme expérimental avec le diagramme calculé à partir du modèle structural obtenu par diffraction des rayons X sur monocristal, permet d'illustrer la pureté du composé p-nitroanilinium bisulfate.

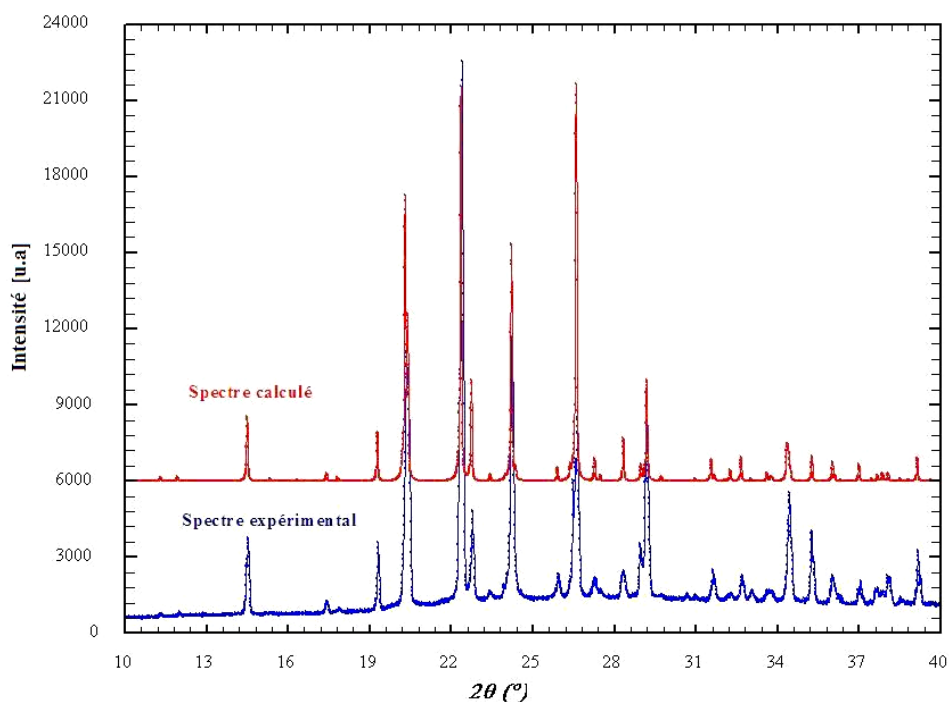


Figure 2.4.2. Comparaison des diagrammes de poudre calculé et expérimental

2.4.2. Analyse thermique différentielle (DSC)

L'analyse DSC, effectuée sur un appareil calorimétrique NETZSCH ATD-DSC 404S, a été réalisée dans la gamme de température 0-300 °C sous un flux continu d'argon avec une vitesse de 10 °/min. La courbe DSC est représentée sur la figure 2.4.3. Elle montre à 60 °C un pic exothermique correspondant à une transition de phase *non-centro/centro*. La décomposition totale du produit s'effectue à 220 °C.

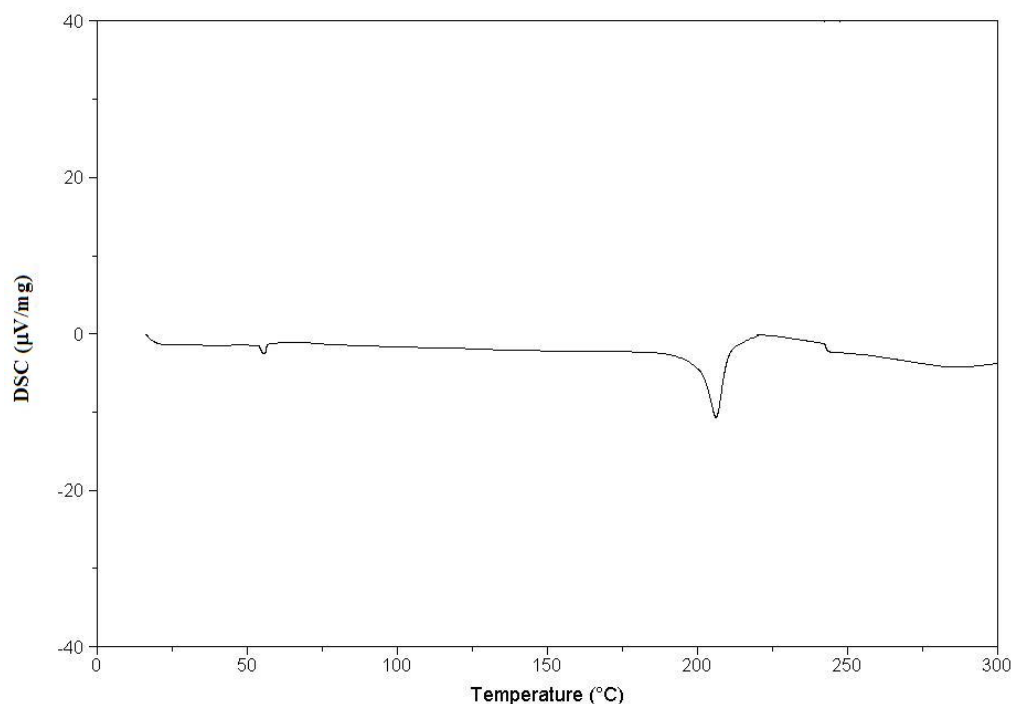


Figure 2.4.3. Courbe DSC du p-nitroanilinium bisulfate

Les mesures du signal GSH en fonction de la température ont été réalisées sur la gamme 20-80 °C avec une vitesse de 3 °C/min. La courbe GSH en fonction de la température est représentée sur la figure 2.4.4. Elle montre que notre signal diminue de 25 à 40 °C puis reste constant de 40 à 50 °C puis diminue à nouveau au-dessus de 50 °C jusqu'à atteindre un signal GSH nul vers 70 °C. Ceci s'explique par le passage d'un groupe d'espace non-centrosymétrique à un groupe d'espace centrosymétrique en passant par un groupe d'espace non-centrosymétrique intermédiaire entre 40 et 50 °C.

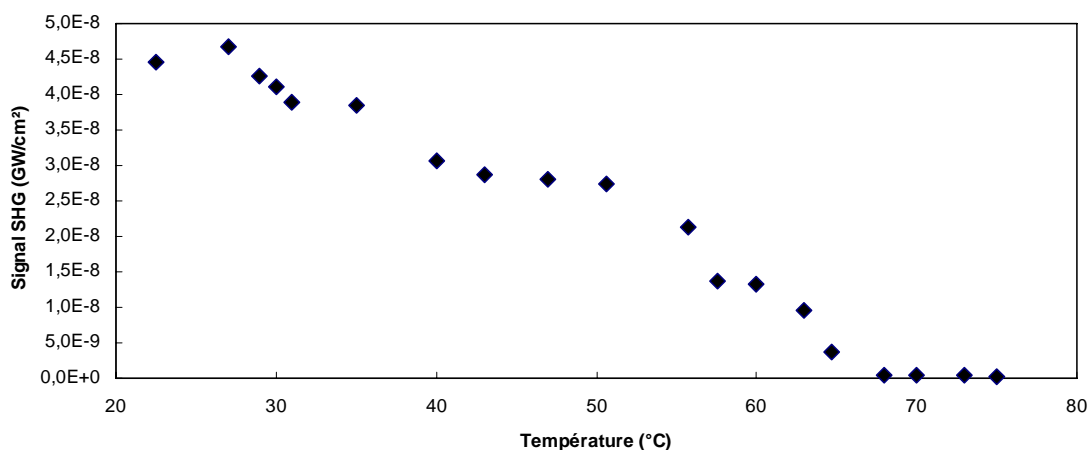


Figure 2.4.4. Intensité du signal GSH en fonction de la température pour la poudre du composé p-nitroanilinium bisulfate

3. Résultats de la Génération de Troisième Harmonique (GTH)

La mesure des susceptibilités électriques non linéaires du troisième ordre a été effectuée pour les composés **A-G** et **O** par la technique de Génération du Troisième Harmonique (GTH). Dans ce cas, l'intensité du troisième harmonique dépend de quatre paramètres : l'indice de réfraction du milieu, la susceptibilité non linéaire du troisième ordre, l'angle d'incidence du faisceau laser et l'intensité du faisceau fondamental. La valeur de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre d'un échantillon est calculée par comparaison avec les résultats obtenus sur une lame de verre (silice) placée dans les mêmes conditions d'expérimentation. La susceptibilité cubique de la silice est de $2,0 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ à 1064 nm [145,146].

La rotation de l'échantillon est assurée par une platine de rotation dont le pas est de $0,5^\circ$. En fixant pour convention une incidence normale du faisceau fondamental sur l'échantillon, le balayage angulaire est compris entre -60 et 60° . Chaque point mesuré, correspond à la moyenne de 40 impulsions successives.

3.1. Echantillon à base de p-Nitroaniline

Les couches minces des molécules organiques-inorganiques **A-D** reportées dans la première partie du chapitre 4 ont été réalisés par évaporation (effet Joule) sous un vide de 10^{-7} mbar sur des lames de verre. La vitesse moyenne de dépôt a été réglée sur 0,4 nm/s. L'épaisseur des films varient entre 120 et 160 nm.

3.2. Echantillon à base de quinoléine

Les échantillons **E-G** présentés dans la première partie ont été préparés à partir de solutions de PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) et de la poudre des matériaux **E-G** dans le dichloréthane. Ces solutions ont été mélangées de manière à obtenir une solution de 40% en masse de PMMA. Cette solution a été déposée sur la lame verre puis une phase d'accélération d'une dizaine de secondes a été appliquée avant d'atteindre une vitesse maximale constante de 800 tr/min. La durée totale du dépôt a été d'environ 100 secondes. L'épaisseur des films a été caractérisée par profilométrie. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3.2.1.

La figure 3.2.2 présente l'intensité du signal GTH en fonction de l'angle d'incidence, elle présente le même comportement que la silice. Les mesures pour le composé **O** ont été réalisées sur un cristal de dimension 4×9×0,5 mm. Le maximum d'intensité se trouve pour tous les matériaux étudiés à la position 0°.

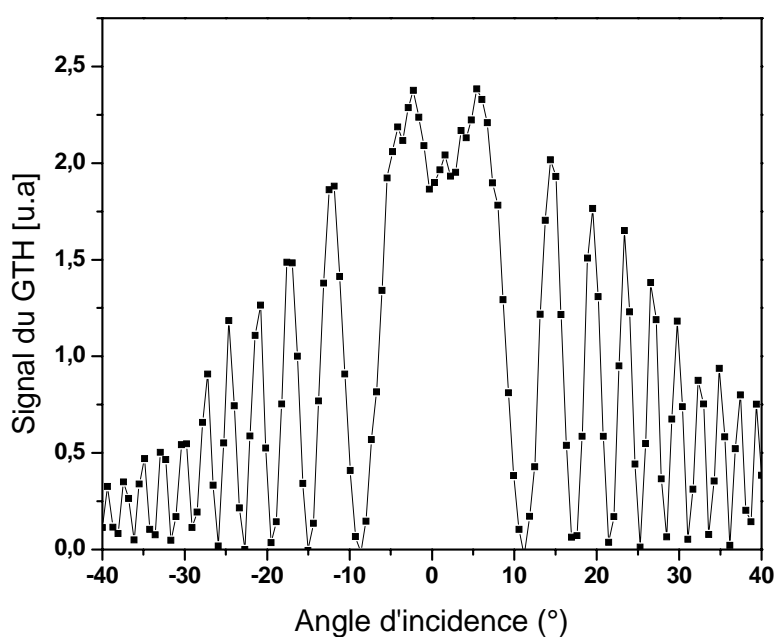


Figure 3.2.1. Intensité du troisième harmonique pour l'échantillon O

L'analyse des données expérimentales a été réalisée en utilisant le modèle théorique de Reintjes sous le programme Matlab. Les valeurs de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ ont été calculées par l'équation (E2.26) du précédent chapitre.

L'analyse de ces résultats montre qu'une forte intensité du troisième harmonique est enregistrée pour l'échantillon **O** (cristal du 2-méthoxyanilinium nitrate).

L'ensemble des résultats expérimentaux est détaillé dans le tableau 3.2.1.

Tableau 3.2.1. Epaisseur des couches minces (L), susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre $\chi_{THG}^{<3>}$.

Composés	L [nm]	$\chi_{THG}^{<3>}$ [m ² V ⁻²] 10 ²⁰
A	120	0,78
B	140	0,81
C	130	0,88
D	160	1,34
E	200	0,50
F	200	0,56
G	200	1,68
O	-	2,34
Silice	-	0,02

D'après le tableau 3.2.1, on peut remarquer que les valeurs de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre $\chi_{THG}^{<3>}$ des composés étudiés sont plus fortes que celle de la silice (matériau de référence). La plus grande valeur est observée pour le composé **O** (2-méthoxyanilinium nitrate), $\chi_{THG}^{<3>} = 2,34 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ en raison de la présence du groupement méthoxy (O-CH₃) et à la forme de l'échantillon (cristal). Par ailleurs, les valeurs obtenues pour les autres composés **A-G** sont comparables à celles observées par d'autres travaux déjà publiés sur d'autres types de matériaux organiques [147-155].

4. Conclusion

Nous avons étudiés dans cette partie les non-linéarités optiques d'une nouvelle famille de composés semi-organiques par trois différentes techniques :

- La première technique a été consacrée à la détermination des susceptibilités électriques non linéaires du troisième ordre ($\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>}$), des hyperpolarisabilités non linéaires du deuxième ordre (γ) ainsi que des facteurs de mérite ($\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>} / \alpha$) de ces matériaux.

Nous avons observé que la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre ($\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>}$) n'est pas liée seulement aux nombres de liaisons π -conjuguées, mais également aux liaisons hydrogène. Nous avons aussi montré dans les composés à base de nitroaniline et quinoléine que l'ajout de groupements de plus en plus électronégatifs induit un accroissement de la valeur de $\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>}$.

La plus grande valeur est observée pour la molécule **N** pour laquelle $\chi_{\text{exp}}^{<xxxx>} = 8,21 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{V}^{-2}$, soit 40 fois plus que la valeur du CS_2 .

- La deuxième partie a consisté en l'étude à 1064 nm de la contribution électronique de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre ($\chi_{\text{THG}}^{<3>}$) sur des couches minces d'une épaisseur variant entre 120 et 200 nm élaborées par deux différentes méthodes (évaporation thermique et spin-coating), ainsi que sur un cristal du 2-méthoxyanilinium nitrate (**O**) à 1064 nm. Les valeurs $\chi_{\text{THG}}^{<3>}$ des substrats étudiés sont plus larges que celle de la silice, et la plus grande valeur est observée pour le composé **O** : $\chi_{\text{THG}}^{<3>} = 2,34 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

- La troisième étude a été consacrée à la détermination des susceptibilités effectives non linéaires du second ordre ($\chi_{\text{eff}}^{<2>}$) des matériaux (**P-T**) sur la poudre polycristalline en fonction de la température. La plus grande valeur est observée pour le composé (**Q**) pour lequel $\chi_{\text{eff}}^{<2>} \approx 1,32 \text{ pm/V}$ soit environ 13% du POM. Tous les composés étudiés présentent un seuil de dommage élevé ($12 \text{ GW}/\text{cm}^2$). Les résultats de GSH en fonction de la température pour les composés **P-T** sont stables et confirment l'absence de transition de phase jusqu'à 90 °C. Les mesures du signal GSH en fonction de la température pour le composé p-nitroanilinium bisulfate ont été réalisées sur l'intervalle 20-80 °C et montre que notre signal diminue de 25 à 40 °C puis reste constant de 40 à 50 °C puis diminue à nouveau au-dessus de 50 °C jusqu'à atteindre un signal GSH nul vers 70 °C. Ceci s'explique par le passage d'un groupe d'espace non-centrosymétrique à un groupe d'espace centrosymétrique en passant par un groupe d'espace non-centrosymétrique intermédiaire entre 40 et 50 °C.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration et de travaux menés sur une période de trois ans (de 2005 à 2008) entre deux universités : l'Université d'Angers en France au laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications (POMA) et l'Université des Frères Mentouri à Constantine, en Algérie. L'objectif de cette thèse est la recherche de l'origine des non-linéarités optiques du deuxième et troisième ordre dans des composés semi-organiques nouvellement synthétisés avec des propriétés physiques prometteuses.

La première partie de notre travail a été consacrée à la synthèse de 7 nouveaux composés semi-organiques. Ces matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal à basse température. Nous avons montré que ces composés cristallisent dans différents systèmes cristallins et présentent des arrangements moléculaires différents dont la cohésion et la stabilité sont assurées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Pour les composés semi-organiques à base nitrate (D-Phénylglycinium Nitrate, 2-Méthoxyanilinium Nitrate, Quinolinium Nitrate, Guaninium Dinitrate hydrate et Cytosinium Nitrate), seulement deux types de liaisons hydrogène sont observés contre trois pour les deux autres composés à base de sulfate (Quinolinium Bisulfate Hydraté et p-Nitroanilinium Bisulfate).

La deuxième partie de notre travail a été consacrée aux modèles théoriques utilisés pour le calcul des différentes susceptibilités non linéaires ($\chi_{DFWM}^{<3>}$, $\chi_{THG}^{<3>}$ et $\chi_{eff}^{<2>}$), ainsi que la description des montages des trois techniques expérimentales (DFWM, SHG et THG) utilisées pour caractériser les propriétés ONL des composés étudiés.

La dernière partie de cette étude a été architecturée suivant trois axes :

- Le premier axe a été dédié à la détermination des susceptibilités électriques non linéaires du troisième ordre ($\chi^{<3>}$), des hyperpolarisabilités non linéaires du deuxième ordre (γ) ainsi que des facteurs de mérite ($\chi^{<3>}/\alpha$). Les composés ont été étudiés sous forme de cristaux dissous dans l'eau distillée. Afin de comprendre l'origine de la réponse non linéaire du troisième ordre, nous avons effectué des mesures sur trois séries de molécules. Dans la

première et la deuxième série de molécules possédant un cation organique commun et une partie anionique différente.

Les résultats obtenus confirment que la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre ($\chi^{<3>}$) n'est pas seulement liée aux nombres de liaisons π -conjuguées mais également à l'effet du solvant, au moment dipolaire et aux liaisons hydrogène. La plus grande valeur a été observée pour la molécule **G** (Bisquinolinium Sulfate Hydraté). La troisième série de mesures ($\chi_{DFWM}^{<3>}$) a été effectuée sur des composés semi-organiques mixtes. Le composé **N** présente une large non-linéarité cubique.

Le deuxième axe a consisté en l'étude à 1064 nm de la susceptibilité électronique non linéaire du troisième ordre ($\chi_{elect}^{<3>}$) sur des couches minces d'une épaisseur variant entre 120 et 200 nm élaborées par deux différentes méthodes (évaporation thermique et spin-coating) ainsi que sur un cristal de 2-méthoxyanilinium nitrate. Les valeurs de $\chi_{THG}^{<3>}$ des substrats étudiés sont plus larges que celle de la silice, et la plus grande valeur a été observé pour le composé **O**.

Le troisième axe a été consacré aux mesures de la susceptibilité effective non linéaire de second ordre ($\chi_{eff}^{<2>}$) sur la poudre polycristalline en fonction de la température. La plus grande valeur est observée pour le composé (**Q**). Tous les composés étudiés présentent un seuil de dommage très élevé. Les résultats du GSH en fonction de la température pour les composés **P-T** sont stables et confirment l'absence de transition de phase jusqu'au 90 °C. Les mesures du signal GSH en fonction de la température pour le composé p-Nitroanilinium bisulfate ont été réalisé sur l'intervalle 20-80 °C.

Dans la continuité de cette étude, nous envisageons d'effectuer des analyses précises de la structure cristalline de p-nitroanilinium bisulfate par diffraction des rayons X en fonction de la température afin de localiser cette transition de phase. Nous envisageons aussi de réaliser des mesures ONL en fonction de la température à des températures plus élevées comprises entre 30 et 200° C.

Références

Références

- [1] Franken, P.A., Hill, A.E., Peters, C.W., Weinreich, G. *Physical Review Letters* 7 (4), pp. 118-119 (1961)
- [2] Zyss, J., Chemla, D. S., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press: Orlando, FL, 1987.
- [3] Zyss, J., *Molecular Nonlinear Optics*. Academic Press: San Diego, CA, 1994.
- [4] Nalwa, H. S., Miyata, S., *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press: Boca Raton, FL, 1996.
- [5] Numéro Spécial "Optical Nonlinearities in Chemistry". *Chem. Rev.* 1994, 94, (1).
- [6] Harper, P.; Wherrett, B., *Nonlinear Optics*. Academic Press: New York, 1977.
- [7] Saleh, B. E. A.; Teich, M. C., *Fundamentals of Photonics*. Wiley: New York, 1991.
- [8] Cheng, L. T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R., *Journal of Physical Chemistry* 95 (26), pp. 10631-10643(1991)
- [9] Bousseksou, A.; Molnár, G.; Matouzenko, G., *European Journal of Inorganic Chemistry* (22), pp. 4353-4369(2004)
- [10] Lacroix, P. G., *Chemistry of Materials* 13 (10), pp. 3495-3506 (2001)
- [11] Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*. VCH: Weinheim, 1995.
- [12] Coe, B. J., *Chemistry - A European Journal* 5 (9), pp. 2464-2471(1999)
- [13] Coe, B. J., *Accounts of Chemical Research* 39 (6), pp. 383-393(2006)
- [14] Ward, M. D., *Chemical Society Reviews* 24 (2), pp. 121-134(1995)
- [15] Mathivanan, V., Raghavalu, T., Kovendhan, M., Gokul Raj, S., Ramesh Kumar, G., Mohan, R., Suriya Kumar, K. *Crystal Research and Technology* 42 (9), pp. 895-898(2007)
- [16] Rajendran, V., Shyamala, D., Loganayaki, M., Ramasamy, P. *Materials Letters* 61 (16), pp. 3477-3479(2007)
- [17] Aruna, S., Bhagavannarayana, G., Sagayaraj, P. *Journal of Crystal Growth* 304 (1), pp. 184-190(2007)
- [18] Raj, S.G., Kumar, G.R., Mohan, R., Jayavel, R., Varghese, B. *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 244 (2), pp. 558-568(2007)
- [19] Aruna, S., Vimalan, M., Thomas, P.C., Thamizharasan, K., Ambujam, K., Madhavan, J., Sagayaraj, P. *Crystal Research and Technology* 42 (2), pp. 180-185(2007)
- [20] Raj, S.G., Kumar, G.R., Raghavalu, T., Kumar, P., Mohan, R., Jayavel, R. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 65 (5), pp. 1021-1024(2006)
- [21] Madhavan, J., Aruna, S., Ambujam, K., Pragasam, A.J.A., Ravikumar, S.M., Mohamed, M.G., Sagayaraj, P. *Crystal Research and Technology* 41 (10), pp. 997-1001(2006)
- [22] de Matos Gomes, E., Rodrigues, V.H., Costa, M.M.R., Belsley, M.S., Cardoso, P.J.M., Goncalves, C.F., Proença, F. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (8), pp. 2521-2528(2006)
- [23] Ramajothi, J., Dhanuskodi, S. *Journal of Crystal Growth* 289 (1), pp. 217-223(2006)
- [24] Ittyachan, R., Raja, S.X.J., Rajasekar, S.A., Sagayaraj, P. *Materials Chemistry and Physics* 90 (1), pp. 10-15(2005)
- [25] Marchewka, M.K., Debrus, S., Pietraszko, A., Barnes, A.J., Ratajczak, H. *Journal of Molecular Structure* 656 (1-3), pp. 265-273(2003)
- [26] H.A. Petrosyan, H.A. Karapetyan, M.Yu. Antipin, A.M. Petrosyan, *Journal of Crystal Growth* 275 (1-2), pp. e1919-e1925(2005)
- [27] 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)
- [28] E. de Matos gomes, V.H. Rodrigues, M.M.R. Costa, M.S. Belsley, P.J.M. Cardoso, C.F. Goncalves, F. Proença, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (8), pp. 2521-2528(2006)

- [29] S. Gokul Raj, G. Ramesh Kumar, R. Mohan, B. Vaghese, R. Jayavel, *Journal of Molecular Structure* 825 (1-3), pp. 158-164(2006)
- [30] S. Gokul Raj, G.R. Kumar, R. Mohan, R. Jayavel, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 62 (5), pp. o1704-o1706(2006)
- [31] A. Altomare; G. Cascarano, C. Giacovazzo, & A. Guagliardi. SIR92, A program for crystal structure solution, *J. Appl. Crystallogr.*, 26, 343-350(1993)
- [32] G.M. Sheldrick. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany(1998)
- [33] L. J. Farrugia. WINGX version 1.64. 036, *J. Appl. Cryst* 32, 837-838(1999)
- [34] J. Farrugia. ORTEP3 for Windows, *J. Appl. Cryst.* 30, 565(1997)
- [35] Kolev, T. *Journal of Molecular Structure* 846 (1-3), pp. 139-146(2007)
- [36] Anitha, K., Rajaram, R.K. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 61 (3), pp. o589-o591(2006)
- [37] Rajagopal, K., Krishnakumar, R.V., Natarajan, S. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 61 (2), pp. o203-o205(2005)
- [38] Ramaswamy, S., Rajaram, R.K., Ramakrishnan, V. *Journal of Raman Spectroscopy* 33 (9), pp. 689-698(2002)
- [39] Cram, D.J., de Graaff, R.A., Knobler, C.B., Lingenfelter, D.S., Maverick, E.F., Trueblood, K.N. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 55 (3), pp. 432-440 (1999)
- [40] Nazhaoui, M., Joly, J.-P., Kitane, S., Berrada, M. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* (22), pp. 3845-3850(1998)
- [41] Angelova, O., Petrova, R., Radomirska, V., Kolev, T. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 52 (9), pp. 2218-2220(1996)
- [42] Görbitz, C.H., Etter, M.C. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* 48, pp. Pt 7(1992)
- [43] N. Benali-Cherif., A. Cherouana, L. Bendjeddou, H. Merazig, L. Bendheif. & K. Bouchouit . *Acta Crystallographica*. E58, o156–o157(2002)
- [44] Berrah, F., Lamraoui, H., Benali-Cherif, N. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 61 (2), pp. o210-o212(2005)
- [45] Berrah, F., Benali-Cherif, N., Lamraoui, H. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 61 (5), pp. o1517-o1519(2005)
- [46] Benali-Cherif, N., Boussekine, H., Boutobba, Z., Kateb, A. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 63 (7), pp. o3287(2007)
- [47] Smith, G., Wermuth, U.D., Healy, P.C. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 62 (6), pp. o2313-o2315(2006)
- [48] Wang, Y.J., Li, H.H., Chen, Z.R., Huang, C.C., Liu, J.B. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 63 (11), pp. m2736(2007)
- [49] Ukrainets, I.V., Berezhnyakova, N.L., Parshikov, V.A., Turov, A.V. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 43 (10), pp. 1269-1274(2007)
- [50] Gelmboldt, V.O., Ganin, E.V., Domasevitch, K.V. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 63 (9), pp. o530-o534(2007)
- [51] Smith, G., Wermuth, U.D., White, J.M. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 63 (6), pp. o2890(2007)
- [52] Yamada, S., Inoue, M. *Organic Letters* 9 (8), pp. 1477-1480(2007)
- [53] Dianxiang, X., Yuxiang, B., Xuejie, T. *Journal of Physical Chemistry A* 112 (1), pp. 106-116(2008)
- [54] Lewis, T.C., Tocher, D.A. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 61 (4), pp. o1023-o1025(2005)
- [55] Vanotti, E., Bargiotti, A., Biancardi, R., Pinciroli, V., Ermoli, A., Menichincheri, M., Tibolla, M. *Tetrahedron* 58 (17), pp. 3361-3370(2002)

- [56] Matkovic-Calogovic, D., Sanković, K. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 55 (3), pp. 467-469(1999)
- [57] Kitade, Y., Takeda, Y., Hirota, K., Maki, Y. *Tetrahedron Letters* 36 (15), pp. 2633-2636(1995)
- [58] Florián, J., Baumruk, V. *Journal of Physical Chemistry* 96 (23), pp. 9283-9287(1992)
- [59] Drake, R.F., Crawford, H.V., Laney, N.W., Hatfield, W.E. *Inorganic Chemistry* 13 (5), pp. 1246-1249(1974)
- [60] Bendeif, E.-E., Dahaoui, S., Benali-Cherif, N., Lecomte, C. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 63 (3), pp. 448-458(2007)
- [61] Bendheif, L., Bouchouit, K., Benali-Cherif, N. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 59 (9), pp. o1407-o1409(2003)
- [62] Aravindan, A., Srinivasan, P., Vijayan, N., Gopalakrishnan, R., Ramasamy, P. *Crystal Research and Technology* 42 (11), pp. 1097-1103(2007)
- [63] Ali Jinnah, M.M., Umadevi, M., Ramakrishnan, V. *Journal of Raman Spectroscopy* 35 (11), pp. 956-960(2004)
- [64] Silva, M.R., Paixão, J.A., Beja, A.M., Da Veiga, L.A. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 57 (7), pp. 838-840(2001)
- [65] Němec, I., Gyepes, R., Míčka, Z. *Journal of Molecular Structure* 476 (1-3), pp. 203-213(2001)
- [66] Gotoh, K., Ishikawa, R., Ishida, H. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 62 (10), pp. o4738-o4740(2006)
- [67] Bouchouit, K., Benali-Cherif, N., Dahaoui, S., Bendeif, E.I.-E., Lecomte, C. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 61 (8), pp. o2755-o2757(2005)
- [68] Smith, G., Wermuth, U.D., Healy, P.C. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 61 (3), pp. o746-o748(2005)
- [69] Gilski, M., Jaskólski, M. *Acta Biochimica Polonica* 45 (4), pp. 917-928(1998)
- [70] Räsänen, M.T., Klinga, M., Leskelä, M., Repo, T. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 63 (4), pp. o1926-o1927(2007)
- [71] Chantrapromma, S., Choto, P., Ruanwas, P., Rosli, M.M., Fun, H.-K. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 63 (4), pp. o1733-o1735(2007)
- [72] Zhang, X.-L., Yan, Y.-P., Wu, W.-H., Luo, L.-T. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 63 (1), pp. o167-o168(2007)
- [73] Liu, M., Ni, C., Yang, L. *Journal of Coordination Chemistry* 59 (18), pp. 2143-2151(2006)
- [74] Honciuc, A., Otsuka, A., Wang, Y.-H., McElwee, S.K., Woski, S.A., Saito, G., Metzger, R.M. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (31), pp. 15085-15093(2006)
- [75] Fun, H.-K., Rodwatcharapiban, P., Jindawong, B., Chantrapromma, S. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 62 (7), pp. o2725-o2727(2006)
- [76] Wyrzykowski, D., Pattek-Janczyk, A., Maniecki, T., Zaremba, K., Warnke, Z. *Thermochimica Acta* 443 (1), pp. 72-77(2006)
- [77] Tajbakhsh, M., Alimohammadi, K., Ramzani-Lehmali, F., Barghamadi, M., Shakeri, A. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* 180 (11), pp. 2587-2591(2005)
- [78] Pan, T.-T., Xu, D.-J. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 60 (1), pp. m56-m58(2004)
- [79] Medien, H.A.A. *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences* 58 (12), pp. 1201-1205(2003)
- [80] Gel'mbol'dt, V.O., Minacheva, L.Kh., Ganin, E.V., Sergienko, V.S. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 51 (10), pp. 1561-1564(2006)
- [81] Bao, F., Chen, Y., Ng, S.W. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 62 (9), pp. o4186-o4187(2006)

- [82] Lemmerer, A., Billing, D.G. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 62 (5), pp. o271-o273(2006)
- [83] Perpétue, G.J., Janczak, J. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 60 (10), pp. o768-o770(2004)
- [84] Marchewka, M.K., Drozd, M., Pietraszko, A. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 100 (3), pp. 225-233(2003)
- [85] Azumi, R., Honda, K., Goto, M., Akimoto, J., Oosawa, Y., Tachibana, H., Tanaka, M., Matsumoto, M. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 52 (3), pp. 588-591(1996)
- [86] Kundu, K.K., De, A.L., Das, M.N. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (14), pp. 2063-2069(1972)
- [87] B. Sahraoui, G. Rivoire, *Optics Communications* 138 (1-3), pp. 109-112(1997)
- [88] F. Kajzar, Messier, *Review of Scientific Instruments* 58 (11), pp. 2081-2085(1987)
- [89] W. Kautek, J. Kruger, M. Lenzner, S. Srtania, C. Spielmann, F. Krausz, *Applied Physics Letters* 69 (21), pp. 3146-3148(1996)
- [90] J.F. Reintjes, *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases*, Academic, Orlando (1984)
- [91] W. N. Herman, L. M. Hayden, *J. Opt. Soc. Am. B* **1995**, 12, 416.
- [92] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic, New York Second Edition 2003
- [93] D. Bornside, C. Macosko et L. Scriven, *Journal of Applied Physics* 66 (11), pp. 5185-5193(1989)
- [94] A. Emslie, F. Bonner et L. Peck, *Journal of Applied Physics* 29 (5), pp. 858-862(1958)
- [95] D. Meyerhofer, *Journal of Applied Physics* 49 (7), pp. 3993-3997(1978)
- [96] T.R.Gilson, P.J. Henora. *Laser Raman Spectroscopy*. John Wiley and sons Ltd(1970)
- [97] R.R. Alfano. *Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Academic Presse Inc (1984)
- [98] J. Petykiewicz. *Podstawy fizyczne optyki scalonej*, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1989)
- [99] K. Gniadek. *Optyczne przetwarzanie informacji*, Wydawnictwo Naukowe PWN (1992)
- [100] J. Dakin and B. Clushow. *Optical fiber sensors. Principles and components*; Artech Hause Inc (1988)
- [101] Xuan, Ng.Phu, Ferrier, J.L., Gazengel, J., Rivoire, G., Brekhovskikh, G.L., Kudriavtseva, A.D., Sokolovskaia, A.I., Tcherniega, N.V. *Optics Communications* 68 (4), pp. 244-250(1988)
- [102] O.S. Khalil, C.J. Seliskar, S.P. McGlynn, *The Journal of Chemical Physics*, pp. 1607-1612(1973)
- [103] T.P. Carsey, G.L. Findley, S.P. McGlynn, *Journal of the American Chemical Society* 101 (16), pp. 4502-4510(1979)
- [104] S.P. Karna, P.N. Prasad, M. Dupuis, *The Journal of Chemical Physics* 94 (2), pp. 1171-1181(1991)
- [105] J.N. Woodford, M.A. Pauley, C.H. Wang, *Journal of Physical Chemistry A* 101 (11), pp. 1989-1992(1997)
- [106] H.K. Sinha, K. Yates, *Journal of the American Chemical Society* 113 (16), pp. 6062-6067(1991)
- [107] C.L. Thomsen, J. Thøgersen, S.R. Keiding, *Journal of Physical Chemistry A* 102 (7), pp. 1062-1067(1998)
- [108] S.A. Kovalenko, R. Schanz, V.M. Farztdinov, H. Hennig, N.P. Ernsting, *Chemical Physics Letters* 323 (3-4), pp. 312-322(2000)
- [109] T. Schrader, A. Sieg, F. Koller, W. Schreier, Q. An, W. Zinth, P. Gilch, *Chemical Physics Letters* 392 (4-6), pp. 358-364(2004)

- [110] Hiramatsu, H.; Hamaguchi, Applied Spectroscopy 58 (4), pp. 355-366(2004)
- [111] K. Bouchouit, Z. Sofiani, B. Derkowska, S. Abed, N. Benali-cherif, M. Bakasse and B. Sahraoui. Optics Communications 278, 180-186 (2007).
- [112] B. Sahraoui, I.V. Kityk, I. Fuks, B. Paci, P. Baldeck, J.-M. Nunzi, P. Frere, J. Roncali, Journal of Chemical Physics 115 (13), pp. 6179-6184(2001)
- [113] B. Sahraoui, G. Rivoire, J. Zarembo, N. Terkia-Derdra, M. Sallé, Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics 15 (2), pp. 923-928(1998)
- [114] A. Migalska-Zalas, J. Luc, B. Sahraoui, I.V. Kityk, *Optical Materials* 28 (10), pp. 1147-1151(2006)
- [115] J. Luc, A. Migalska-Zalas, S. Tkaczyk, J. Andriès, J.-L. Fillaut, A. Meghea and B. Sahraoui. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 10, (1), 29-43 (2008)
- [116] A. Migalska-Zalas, I.V. Kityk, M. Bakasse and B. Sahraoui. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 69, (1), 178-182 (2008)
- [117] J. Luc, J.-L. Fillaut, J. Niziol, and B. Sahraoui. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 9, (9), 2826-2832(2007)
- [118] I. Fuks-Janczarek, J. Luc, B. Sahraoui, F. Dumur, P. Hudhomme, J. Berdowski, and I.V. Kityk. Journal of Physical Chemistry B, 109, (20), 10179-10183(2005)
- [119] I. Fuks Janczarek, I.V. Kityk, J. Berdowski, B. Sahraoui, and C. Andraud. Journal of Modern Optics, 52, (14), 1933-1945(2005)
- [120] I. Fuks-Janczarek, A. Migalska-Zalas, S. Dabos-Seignon, B. Sahraoui, J.T. Zoueu, I.V. Kityk, J. Roncali, and C. Martineau. Nonlinear Optics & Quantum Optics, 31, (1-4)(2004)
- [121] Davydov, B. L.; Derkacheva, L. D.; Dunina, V. V.; Zhabotinskii, M. E.; Zolin, V. K.; Kreneva, L. V.; Samokhina, M. A., JEPT Lett. **1970**, 12, 16.
- [122] Huijts, R. A.; Hesselink, G. L. J., Chem. Phys. Lett. 156, 209(1989)
- [123] Cheng, L.-T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G., Marder, S.R. Journal of Physical Chemistry 95 (26), pp. 10631-10643(1991)
- [124] Cheng, L. T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R., Journal of Physical Chemistry 95 (26), pp. 10631-10643(1991)
- [125] Jen, A. K.; Rao, V. P.; Wong, K. Y.; Drost, K. J., Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1), pp. 90-92(1993)
- [126] Marder, S. R.; Kippelen, B.; Jen, A. K. Y.; Peyghambarian, N., Nature 388 (6645), pp. 845-851(1997)
- [127] Marder, S. R.; Cheng, L. T.; Tienman, B. G.; Friedli, A. C.; Blanchard-Desce, M.; Perry, J. W. S., Science 263 (5146), pp. 511-514(1994)
- [128] Marder, S. R.; Beratan, D. N.; Cheng, L. T., Science 252 (5002), pp. 103-106(1991)
- [129] Singer, K.D., Sohn, J.E., King, L.A., Gordon, H.M., Katz, H.E., and Dirk, C.W., 2nd-Order Nonlinear-Optical Properties of Donor-Substituted and Acceptor-Substituted Aromatic-Compounds. Journal of the Optical Society of America B Optical Physics. **6**(7): p. 1339-1350(1989)
- [130] Ledoux, I. and Zyss, J., Multipolar engineering of molecules and materials for quadratic nonlinear optics. Comptes Rendus Physique, **3**(4): p. 407-427(2002)
- [131] P. M. Rentzepis and Y. H. Pao, Applied Physics Letters 5 (8), pp. 156-158(1964)
- [132] G. M. Heilmel, N. Ockman, R. Braunstein and D. A. Karner, Physical Review 134 (2A), pp. A499-A507(1964)
- [133] R. Orlov, Sov. Phys. Crystallogr. **11**, 410(1966)
- [134] J. Zyss et I. Ledoux : Nonlinear optics in multipolar media : Theory and experiments. Chem. Rev., 94:77-105(1994)
- [135] J.L. Bredas, F. Meyers, B.M. Pierces et J. Zyss : On the second-order polarizability of conjugated π -electron molecules with octupolar symmetry : The case of triaminotrinitrobenzene. J. Am. Chem. Soc., 114:4928-4929(1992)

- [136] M. Joffre, D. Yaron, R.J. Silbey et J. Zyss : Second order optical nonlinearity in octupolar aromatic systems. *J. Chem. Phys.*, 97(8):5607–5615(1992)
- [137] J. Zyss, I. Ledoux et J.F. Nicoud : *Molecular Nonlinear Optics*, chapitre 4, pages 129–200. Academic press(1994)
- [138] F. Charra, F. Kajzar, J.M. Nunzi, P. Raimond et E. Idiart : Light-induced secondharmonic generation in azo-dye polymers. *Opt. Lett.*, 18:941–943(1993)
- [139] C. Fiorini, F. Charra, J.M. Nunzi, I.D.W. Samuel et J. Zyss : Light-induced secondharmonic generation in an octupolar dye. *Opt. Lett.*, 20(24):2469–2471(1995)
- [140] C. Fiorini, F. Charra, P. Raimond, A. Lorin et J.M. Nunzi : All-optical induction of noncentrosymmetry in a transparent nonlinear polymer rod. *Optics Letters* 22 (24), pp. 1846-1848 (1997)
- [141] Sigelle, M., Hierle, R. *Journal of Applied Physics* 52 (6), pp. 4199-4204(1981)
- [142] Josse, D., Hierle, R., Ledoux, I., Zyss, J. *Applied Physics Letters* 53 (23), pp. 2251-2253(1988)
- [143] Andrezza, P., Lefauchaux, F., Robert, M.C., Josse, D., Zyss, J. *Journal of Applied Physics* 68 (1), pp. 8-13(1990)
- [144] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *Journal of Applied Physics* 39 (8), pp. 3798-3813(1968)
- [145] Bosshard, C., Gubler, U., Kaatz, P., Mazerant, W., Meier, U. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 61 (16), pp. 10688-10701(2000)
- [146] Gubler, U, Bosshard, C. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 61 (16), pp. 10702-10710(2000)
- [147] B. Derkowska, M. Wojdyla, R. Czaplicki, Z. Sofiani, W. Bala, B. Sahraoui, *Optics Communications* 274, 206(2007)
- [148] Dalton, G.T., Cifuentes, M.P., Petrie, S., Stranger, R., Humphrey, M.G., Samoc, M., *Journal of the American Chemical Society* 129 (39), pp. 11882-11883(2007)
- [149] F. D'Amore, A. Zappettini, G. Facchini, S.M. Pietralunga, M. Martinelli, C. Dell'Erba, C. Cuniberti, D. Comoretto, G. Dellepiane, *Synth. Met.* 127, 143, (2002)
- [150] Y.A. Dubitsky, A. Zaopo, A. Zappettini, G. Facchini, F. D'Amore, S. Pietralunga, M. Martinelli, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 65 C1.4.1(2001)
- [151] Morrall, J.P., Dalton, G.T., Humphrey, M.G., Samoc, M. *Advances in Organometallic Chemistry* 55, pp. 61-136(2007)
- [152] Powell, C.E., Hurst, S.K., Morrall, J.P., Cifuentes, M.P., Roberts, R.L., Samoc, M., Humphrey, M.G. *Organometallics* 26 (18), pp. 4456-4463(2007)
- [153] Powell, C.E., Cifuentes, M.P., Humphrey, M.G., Willis, A.C., Morrall, J.P., Samoc, M. *Polyhedron* 26 (2), pp. 284-289(2007)
- [154] Humphrey, M.G., Powell, C.E., Cifuentes, M.P., Morrall, J.P., Samoc, M. *ACS Symposium Series* 928, pp. 258-272(2006)
- [155] Samoc, M., Samoc, A., Luther-Davies, B., Diez, I., Schulz, B. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 446, pp. 11-22(2006)

Liste des travaux scientifiques réalisés

Liste des publications et communications

Publications

- 1. K. Bouchouit**, Z. Essaidi, S. Abed, A. Migalska-Zalas, B. Derkowska, N. Benali-cherif, M. Mihaly, A. Meghea and B. Sahraoui
Experimental and Theoretical Studies of NLO Properties of Organic-inorganic Materials base on p-nitroaniline
Chemical Physics Letters, 455, 270-274, (2008)
- 2. K. Bouchouit**, Z. Sofiani, B. Derkowska, S. Abed, N. Benali-cherif, M. Bakasse and B. Sahraoui
Investigation of crystal structure and nonlinear optical properties of 2-methoxyanilinium nitrate
Optics Communications, **278**, (1), 180-186, (2007)
- 3. K. Bouchouit**, N. Benali-Cherif, S. Dahaoui , E.E. Bendeif & C. Lecompte
Cytosinium oxalate monohydrate
Acta Cryst E **61**, 2755-2757, (2005)
- 4. K. Bouchouit**, L. Bendheif, N. Benali-Cherif
D-Phenylglycinium nitrate
Acta Cryst E **60**, 272-274, (2004)
- 5. N. Benali-Cherif**, L. Bendheif, **K. Bouchouit**, A. Cherouana & H. Merazig
Synthesis, IR, NMR and X-ray studies of two hybrid compounds: $(NH_3C_6H_4COOH)^+$, $(H_2PO_4)^-$ and $(NH_3C_6H_4COOH)^+$, $(H_2PO_3)^-$
Annales de Chimie: Science des Materiaux **29** (2), pp. 11-24(2004)
- 6. A. Cherouana**, **K. Bouchouit**, L. Bendjeddou and N. Benali-Cherif
Cytosinium nitrate
Acta Cryst E **59**, 983-985, (2003)
- 7. L. Bendheif**, **K. Bouchouit** and N. Benali-Cherif
Guaninium dihydrogenphosphite dihydrate
Acta Cryst E **59**, 1407-1049, (2003)
- 8. K. Bouchouit**, N. Benali-Cherif, L. Benguedouar, L. Bendheif, & H. Merazig
Guaninium Dinitrate Dihydrate
Acta Cryst E. **58**, 1397-1399, (2002)
- 9. L. Bendheif**, N. Benali-Cherif, L. Benguedouar, **K. Bouchouit**, & H. Merazig
L-Valinium hydrogenphosphite
Acta Cryst E. **59**, 141-142, (2002)
- 10. N. Benali-Cherif**, L. Bendheif, **K. bouchouit**, H. Merazig & A. Cherouana

Chemical preparation, Spectroscopic Study and Crystal structure of DL-2 ammonium butyric dihydrogenmonophosphate $NH_3C_3H_6COOH^+$, $(H_2PO_4)^-$
Phosphorus, Sulphur and Silicon and the Related Elements, Vol. **178**, pp411-421(2002)

11. N. Benali-Cherif, L. Bendheif, **K. Bouchouit**, H. Merazig, A. Cherouana & L. Bendjeddou
m-carboxy phenyl ammonium nitrate
Acta Cryst E **59**, pp 156-157, (2002)

Communications

1. K. Bouchouit, Z. Essaidi, S. Abed, N. Benali-cherif and B. Sahraoui
Studies of Organic-Inorganic Hydride Materials for Nonlinear Optical Applications
Proceedings of ICTON Mediterranean Winter Conference 2007 (ICTON-MW 2007) IEEE Cat.
No.: CFP0733D-CDR, ISBN: 978-1-4244-1639-4, 1-4 (2007)

2. K. Bouchouit, Z. Essaidi, N. Benali-cherif and B. Sahraoui
Propriétés optiques non linéaires d'un nouveau composé hybride centro-symétrique
OPTIQUE Grenoble 2007

3. K. Bouchouit, S. Abed, N. Benali-cherif, Z. Sofiani and B. Sahraoui
Third order nonlinear optical properties of organic-inorganic hybrid compounds
3RD International Conference Of The African Materials Research Society 7-10 December
2005, Marrakech, (Morocco).

4. K. Bouchouit., N. Benali-cherif., B. Sahraoui.
Single Crystal and the Third Order non-linear of Adeninium Dinitrate
XX Congress of the international union of crystallography, Florence 23-31 August 2005 (Italy).

5. K. Bouchouit, Z. Sofiani, N. Benali-Cherif, L. Bendheif, A. Migalska-Zalas, I.V. Kityk, and
B. Sahraoui
Third Order Nonlinear Optical Properties of Hybrid Mono Crystals with π -Conjugated System
Proceedings of 2005 7th International Conference on Transparent Optical Networks ICTON
2005, IEEE, **2**, art. no. 1506175, 367-371, (2005)

7. K. Bouchouit., N. Benali-cherif., B. Sahraoui.
*Caractérisation par diffraction des Rx et études des propriétés de l'optique non linéaire du 3
ordre d'un composé hybride par le mélange quatre ondes dégénéré*
2ème Congrès algérien de Cristallographie, 17- 21 Avril 2005, Constantine (Algérie).

8. K. Bouchouit., N. Benali-Cherif., L. Bendheif., H. Merazig
*Synthèse et Etude structurale par diffraction des rayons X d'un nouveau composé à base de
l'acide sulfonique*
1er Congrès algérien de Cristallographie, 02 et 05 novembre 2002, Alger (Algérie).

Résumé

Dans ce travail nous avons discutés les structures cristallines de 7 nouveaux composés semi-organiques par la diffraction des Rayons X. Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme SIR92. Toutes les structures ont été affinées par les méthodes de moindre carrés à l'aide du programme SHELX intégré dans le logiciel Wingx. La détermination des susceptibilités électriques non linéaires du troisième ordre ($\chi_{\text{exp}}^{\langle \text{xxxx} \rangle}$) des composés organiques inorganiques a été déduite de l'expérience du mélange quatre ondes dégénéré (DFWM) à 532 nm. Nous avons également étudiés à 1064 nm de la contribution électronique de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre ($\chi_{\text{THG}}^{\langle 3 \rangle}$) sur des couches minces, ainsi que sur un cristal. Les mesures de la susceptibilités effectives non linéaires du second ordre ($\chi_{\text{eff}}^{\langle 2 \rangle}$) des matériaux non centrosymétrique sur la poudre polycristalline en fonction de la température par la méthode de Kurtz et Perry.

Mots-Clés : Semi-organiques, Rayonx X, Liaisons Hydrogène, Propriétés NLO

Abstract

In this work, we discuss crystalline structure of seven semi-organic compounds by X-rays studies. The crystalline structures were solved by direct methods using SIR92 (WINGX) and refined by a full matrix least-square method using SHELXL97. We present the experimental study of third order nonlinear optical properties of organic-inorganic hybrid compound comparing with a reference material CS₂ using the degenerate four wave mixing (DFWM) method at 532 nm wavelength. Also, we show the values of the electronic part of third order nonlinear optical susceptibility ($\chi_{\text{THG}}^{\langle 3 \rangle}$) for semi-organic compounds in the form of crystal and thin films calculated from third harmonic generation (THG) measurements at 1064 nm wavelength. Second harmonic generation (SHG) technique were performed by applying the Kurtz and Perry model to powder sample of non-centro symmetric compounds at 1064 nm wavelength.

Keywords: Semi-organics, X-rays, Hydrogen bonding, ONL Properties