

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

Département de Physique



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : Physique

Option : spectroscopie moléculaire

Par

ALLOU Malika

Sur le thème

**Étude structurale, vibrationnelle et propriétés optiques
non-linéaires de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$**

Soutenu le 04/06/2017 devant le jury:

Mr Zemouli . Mostefa	(Université de Saïda)	Président
Mme Benhalima. Nadia	(Université de Saïda)	Rapporteur
Mr <i>El-Keurti. Mohamed</i>	(Université de Saida)	Examineur
Mme <i>Yahia Cherif. Fatima</i>	(Université de Saida)	Examineur

Année Universitaire 2016 - 2017

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord ALLAH qui ma donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

*En second lieu, je remercier encadreur **Benhlíma Nadía** pour sa disponibilité, sa patience, ses précieux conseil set son aide qui ont contribué à orienter et a réaliser notre recherche et notre réflexion durant toute la période du travail.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **Zemouli. Mostefa**, maître de conférence 'MCA' à l'université de Saída, qui a accepté la présidence du jury de thèse.*

*Je remercie Monsieur **El-Kortí. Mohamed**, Professeur 'Pr' à l'université de Saída, qui a bien voulu participer au jugement de mon travail.*

*Je remercie Madame **Yahía Cherif Fatíma**, maître assistant 'MAA' à l'université de Saída qui a aimablement accepté de siéger à ce jury.*

Dédicace

Je dédie ce travail a :

✚ *Mon père : En signe de reconnaissance de l'immense bien que vous avez fait pour moi concernant mon éducation qui aboutit aujourd'hui a la réalisation de cette étude.*

Toute ma gratitude et mes profonds sentiments. Qu' Dieu le tous puissant soit a vos cotés et vous accord une meilleure santé. (Amen)

✚ *Ma mère : pour m'avoir donnée la vie et la joie de vivre. Ta bonne éducation, tes conseils et tes bénédictions n'ont jamais fait défaut. Que Dieu le tous puissant soit a vos cotés et vous accorde une meilleure santé.*

(Amen)

✚ *Ma sœur : le bijou de ma ville*

✚ *Mes frères : Que Dieu les garde pour moi*

✚ *Toute ma famille*

✚ *Toutes mes amies*

SOMMAIRE

Introduction générale	01
Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique	
I.1. Introduction	04
I.2. Quelques notions théoriques de base	04
I.2.1 Méthodes ab initio	06
I.2.1.1 Equation de Schrödinger	06
I.2.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	07
I.2.1.3. Méthode du champ auto-cohérent de Hartree et Fock	08
I.2.1.4. Fonction de Base	10
I.2.1.5. Formulation de la Corrélation Electronique	13
I.2.2. Méthodes post-Hartree-Fock : Traitement de la corrélation électronique	14
I.2.2.1. Interaction de configurations (CI)	15
I.2.2.2. Méthode des perturbations Møller-Plesset (MP)	16
I.2.2.3. Méthode du cluster couplé (CC)	17
I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	20
I.3.1. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	21
I.3.2 Densité Electronique	21
I.3.3 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	22
I.3.3.1 Premier théorème H-K	22
I.3.3.2 Second théorème H-K	22
I.3.4. Méthode de Kohn et Sham	25
I.3.5 Fonctionnelle d'échange et corrélation	25
I.3.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)	26
I.3.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	26
I.3.5.3. Fonctionnelles hybrides pour le calcul moléculaire	26
I.3.6. Succès et limites de la DFT	28
I.3.7. Conclusion	28
Bibliographies	30
Chapitre II : Détermination et Analyse structurale du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$	
II.1. Différents logiciels utilisés pour l'étude des structures cristallines	33
II.1.1. Introduction	33
II.1.2. Evolution de SHELX	34
II.1.3. Possibilités du programme SHELX-97	35
II.1.4. Description de SHELX97	35
II.1.4.1. Fichier name.hkl	36
II.1.4.2. Fichier name.ins	36
II.1.5. Fonctions de SHELXS	37
II.1.5.1. Introduction	37
II.1.5.2. Utilisation de SHELXS	37
II.1.5.3. Chronologie des Instructions dans le fichier name.ins	38
II.1.6. Fonctions de SHELXL	38
II.1.6.1. Introduction SHELXL	38
II.1.6.2. Utilisation du programme SHELXL	38
II.2. Pyrazoles	39
II.3. Détermination de la Structure de la molécule $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ par Diffraction RX	41
II.4. Résolution structurale	42
II.5. Affinement structural de la molécule	47

SOMMAIRE

II.6.Analyse Structurale du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$	48
II.6.1. Introduction	48
II.6.2. Longueurs des liaisons Chimiques	49
II.6.3. Angles de valence	51
II.6.4. Angles de torsion	53
II.6.5. Empilement moléculaire cristallin	54
II.7.Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld	56
conclusion	59
Bibliographies	60
Chapitre III : vibration et propriétés physico-chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$	
III.1 Introduction	62
III.2 Vibration dans les molécules poly-atomiques	62
III.3 Les modes de vibrations moléculaires	62
III.3.1 Élongation	63
III.3.1.1 vibration symétrique (ν_s)	63
III.3.1.2 vibration asymétrique (ν_{as})	63
III.3.2 Déformation dans et hors du plan	63
III.3.2. Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration	64
III.3.3. Différentes zones du spectre en infrarouge	66
III.4. Spectroscopie infrarouge de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ (Théorique)	67
III.5. Représentation de différentes modes théoriques de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$	70
III.6. Etude des propriétés physico-chimie	75
III.7. Propriétés optiques non linéaires de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$	77
Bibliographies	80
Conclusion générale et perspectives	81

Liste des figures

Figure II.1. 1H-pyrazole et 1H-imidazole	40
Figure II.2. Graines de pastèque et withaniasomniferaDum	40
Figure II.3. formule développée de la molécule $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$	41
Figure II.4. Pics de la densité électronique	44
Figure II.5. Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule	45
Figure II.6. Structure de la molécule après la résolution	46
Figure II.7. Structure finale de la molécule $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ après l'affinement	47
Figure II.8. Représentation des distances interatomiques	49
Figure II.9. Représentation des angles de valence	51
Figure II.10. Représentation des angles de torsion	53
Figure II.11 Empilement de la molécule $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ dans la maille cristalline	55
Figure II.12. Surface Hirshfeld du 2-(2,4-Dichlorophenyl)-N-(1,5-diméthyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)	57
Figure II.13. Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques. H-H, H-C/C-H, O-H/H-O, H-Cl/Cl-H et H-N/N-H	59
Figure III.1. Les modes propres de vibration de la molécule d'eau	64
Figure III.2. Les modes propres de vibration moléculaire des molécules CH_2	64
Figure III.3. Les différentes zones du spectre infrarouge	66
Figure III.4. Spectre IR de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ calculé par HF et B3LYP	68
Figure III.5. Présentations des orbitales moléculaires	77
Figure III.6. Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système π conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A).	77

Liste des Tableaux

Tableau II.1. Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule	42
Tableau II.2. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) de C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂ obtenues par DRX, HF, DFT	50
Tableau II.3. Angles de valence en (°) de C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂ obtenus par DRX, HF et DFT	52
Tableau II.4. Angles de torsion en (°) de C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂ obtenus par DRX	53
Tableau III.1. Fréquences calculées des modes normaux IR et la nature de mouvement	68
Tableau III.2 Energie de gap (ΔE), potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA), l'indice d'électrophile (ω), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ) et la dureté (η) de [2-(2,4-Dichlorophenyl)-N-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)] calculées par HF et B3LYP au niveau 6-31G(d, p)	76
Tableau III. 3. Propriétés optiquement non linéaires	78

*Introduction
générale*

Introduction générale

Ces dernières années, les pyrazoles ont fait l'objet de plusieurs études de recherche pour leurs potentielles applications dans les domaines de l'optoélectronique et biologique. Le motif pyrazole est une structure hétérocyclique très importante et centrale dans de nombreux composés biologiquement actifs ce qui le rend particulièrement intéressant. Cet hétérocycle est également très présent dans l'agrochimie, on le retrouve dans de nombreux composés herbicides, fongicides et insecticides.

Le développement important des moyens informatiques (microprocesseur plus puissant, mémoire plus importante, calcul scientifique, infographie,.....) au cours de ces dernières années a permis à la chimie et la physique de s'enrichir d'outils permettant à tout chimiste de mieux appréhender les problèmes liés au domaine moléculaire : la modélisation moléculaire .

La modélisation moléculaire implique l'utilisation de méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique *ab-initio* ou semi-empirique) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques associées [1,2,3,4,5].

Nous présentons dans ce mémoire une étude comparative portant sur la géométrie moléculaire d'un composé hétérocyclique appartenant à la famille de pyrazoles de formule chimique $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ [2-(2,4-Dichlorophenyl)-N-(1,5-diméthyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl) acétamide].

L'analyse structurale réalisée dans notre travail donne dans le détail les résultats théoriques de l'optimisation moléculaire obtenue à partir des méthodes d'Hartree Fock (HF) et de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ceux déduits de l'investigation cristallographique [6]. Pour compléter cette analyse structurale nous avons également fait appel à la spectroscopie IR pour identifier les différents modes de vibrations présents dans la molécule.

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

Introduction générale

Dans la première partie de deuxième chapitre, nous avons entamé la résolution et l'affinement de la structure cristalline du composé étudié.

Dans la deuxième partie nous présenterons successivement :

- ❖ les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X relatifs à la résolution structurale de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ à la température ambiante.
- ❖ le calcul de la chimie théorique de la structure de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$, nous avons utilisé la chaîne des programmes Gaussian (09) pour les calculs, et une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés.

Dans la troisième partie, nous avons entamé Toutes les interactions intermoléculaires présentes dans ce composé ont été élucidées et étudiées en établissant des surfaces Hirshfeld autour de composé étudié.

Quelques notions théoriques sur la spectroscopie IR et les différentes modes de vibrations de composé étudié obtenues par les méthodes HF et la DFT l'objet du première partie de troisième chapitre, dans la deuxième partie nous étudions les propriétés physico-chimiques et propriétés ONL de composé étudié.

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

Introduction générale

Bibliographies



- [1] **Berbouche Dalila**, Etude théorique et modélisation des quelques molécules biologiques actives, thèse de doctorat, Université Med Khider Biskra ,2014
- [2] **C.C.J. Roothaan**. Rev. Mod. Phys., 23: 69, 1951
- [3] **W. Heisenberg** ,*Z. Physik***43**, 172 (1927).
- [4] **A. D. Becke**. J. Chem. Phys., 98 :5648, 1993
- [5] **A. D. Becke**, J. Chem. Phys., 1993, 98, 1372.
- [6] **Ray J. Butcher**, Aneeka Mahan, P. S. Nayak, B. Narayana and H. S. Yathirajan, 2-(2,4-Dichlorophenyl)- N-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)acetamide, *Acta Cryst.* (2013). E 69, o39

Chapitre I :
Concepts et méthodes
du calcul théorique

I.1. Introduction

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les Sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « d'expériences numériques ». Cette appellation ce définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences (voire même s'y substituer). D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. En science des matériaux, ce type d'approches s'est développé pour comprendre et explorer le comportement de la matière à l'échelle atomique. Les simulations quantiques permettent d'étudier aujourd'hui des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes.

L'expérience acquise montre que des grandeurs aussi diverses que la structure atomique (distances et angles de liaisons), les coefficients élastiques ou fréquences de vibration, l'énergie de cohésion, la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs ou encore les spectres d'absorption optique peuvent être calculés avec des précisions de l'ordre de quelques pour cent par rapport aux résultats expérimentaux. La liste des grandeurs calculables ab-initio est longue et de nombreuses propriétés mécaniques ou électroniques des matériaux sont couramment calculées dans les laboratoires. Retrouver les valeurs expérimentales par un calcul complexe réalisé par l'ordinateur n'est certes pas une fin en soi.

Les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique en rendant par exemple visible la répartition des électrons ou la grandeur relative des différentes énergies en jeu (énergie cinétique, échange et corrélation électronique, etc.).

I.2. Quelques notions théoriques de base

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

- Les méthodes quantiques qui décrivent le système étudié par résolution (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron) de l'équation de Schrödinger. Parmi ces méthodes il faut distinguer celles de type Hartree-Fock (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique) qui seront employées ici. Les méthodes Hartree-Fock

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

(HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes post-Hartree-Fock soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contient la corrélation dynamique des électrons. Ces modèles nécessitent d'importants temps de calcul, ce qui limite leur domaine d'application actuellement à des systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes.

- Les méthodes semi-empiriques où un traitement quantique est effectué, mais un Hamiltonien approché est utilisé, qui est paramétré de façon à reproduire des données expérimentales ou des résultats théoriques.

Alors que les méthodes quantiques conduisent à une description quantitative de la chimie des systèmes étudiés, les méthodes semi-empiriques fournissent une approche de caractère plus qualitatif;

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

Les techniques basées sur les méthodes quantiques décrites sont choisies pour des systèmes complexes où une information relative à la structure électronique est nécessaire. En Particulier, les méthodes basées sur la DFT offrent un très bon rapport performance des résultats / ressources informatiques comparé à la plupart des méthodes basées sur les fonctions d'onde.

Afin de réduire les temps de calculs sur les méthodes quantiques plusieurs possibilités sont offertes:

- Un développement d'algorithmes qui permettraient de réduire les calculs de façon à ce qu'ils deviennent proportionnels aux nombres d'atomes considérés ("linearscaling technique"). Pour ce faire, les interactions à longue distance peuvent être calculées de manière approchée ou une reformulation du problème SCF en terme de matrice de densité peut être envisagée.

- Une partition du système en sous-systèmes: en utilisant des techniques différentes pour les sous-systèmes, par exemple une méthode quantique pour une partie tandis que le reste du système est pris en compte par la mécanique moléculaire; ou de manière moins approchée en gelant la densité électronique d'une partie du système puis en considérant l'autre partie selon

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

une méthode dérivée de la DFT "standard" (abrégié par la suite KSCED pour "Kohn-Sham with contrainte d'électron density"), soit dérivée des équations de Kohn-Sham (KS).

I.2.1 Méthodes ab initio

I.2.1.1 Equation de Schrödinger

La chimie quantique concerne le développement et l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1] décrivant le mouvement des électrons et des noyaux constitutifs de tout système moléculaire. En résolvant l'équation (indépendante du temps)

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Où H est l'hamiltonien, on obtiendra l'énergie totale H et la fonction d'onde Ψ du système, à partir de laquelle il sera possible de déterminer toutes les informations sur le système étudié.

Il n'est cependant pas possible de résoudre exactement une telle équation et des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique proposée dès les années 1920 afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger de façon approchée.

L'hamiltonien, pour un système de N noyaux et n électrons, par exemple pour un agrégat isolé, s'écrit :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2}_1 - \underbrace{\sum_k \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}}}_2 + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_k \sum_{i=k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}}}_3 - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_V \frac{1}{M_A} \nabla_A^2}_4 + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_V \sum_{\mu}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}}_5 \quad (I.2)$$

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (I.3)$$

Où les noyaux sont désignés par A, B et les électrons par k, l . On utilisera par la suite les unités atomiques dans ce système d'unités $m_e = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$.

où ∇_k^2 est le Laplacien du k ième électron:

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$$

le même formalisme est appliqué à ∇_A^2

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34}$ J.s où h est la constante de Planck;

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1.11265 \cdot 10^{-10} J^{-1} C^2 m^{-1}$; m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron; M_V est la masse du noyau V ;

r_{kA} est la distance séparant le k ième électron du v ième noyau;

r_{kl} est la distance séparant le k ième électron du l ième;

R_{AB} est la distance séparant les noyaux μ et v dont les charges sont respectivement Z_A et Z_B .

Les cinq termes ci-avant peuvent être interprétés comme suit:

1. énergie cinétique des électrons,

2. énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux,
3. énergie de répulsion électrostatique entre électrons,
4. énergie cinétique des noyaux,
5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

I.2.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

En 1927, Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (I.1) en découplant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre que celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. En d'autres termes, pour une conformation \mathcal{R} donnée des noyaux, les propriétés électroniques du système sont obtenues à partir de la partie électronique de la fonction d'onde. Cela revient à résoudre deux équations de Schrödinger, l'une pour la partie électronique, en considérant les noyaux fixes, et l'autre pour la partie nucléaire, avec un potentiel électronique dépendant de \mathcal{R} . La fonction d'onde approchée du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \psi_N(\mathbf{R}) \quad (\text{I.4})$$

Où $\psi_N(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions \mathbf{R} des noyaux figés, \mathbf{r} et \mathbf{R} étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = H_{N+} H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{I.5})$$

Avec $H_{N+} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$, Opérateur Nucléaire

Et $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$

$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, Opérateur électronique

Ou $V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{K=1}^{ne} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{KA}} + \sum_{K=1}^{ne} \sum_{L>K}^{ne} \frac{1}{r_{KL}}$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{I.6})$$

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

La fonction d'onde $\psi_e(\mathbf{r})$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(R)$, pour des positions R des noyaux figées. En résolvant l'équation (I.6) pour plusieurs positions successives des noyaux, l'énergie totale vaut :

$$U(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{I.7})$$

qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (I.6):

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 + U(\mathbf{R}) \right] \psi_N(\mathbf{R}) = E_N \psi_N(\mathbf{R}) \quad (\text{I.8})$$

$U(\mathbf{R})$ joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. Connaissant $U(\mathbf{R})$, on peut résoudre l'équation nucléaire et avoir accès aux constantes de force du système et donc à ses fréquences de vibration. Les méthodes de calculs présentées brièvement dans ce chapitre se placent toutes dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

Une fonction d'onde qui satisfait cette équation est dite normalisée. Nous avons défini précédemment la fonction d'onde comme n'étant dépendante que des coordonnées spatiales \vec{r} .

I.2.1.3. Méthode du champ auto-cohérent de Hartree et Fock

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

Pour résoudre l'équation aux valeurs propres (I.3), l'idée de Douglas Rayner Hartree et de Vladimir Alexandrovitch Fock consiste d'abord à approximer la fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n spin-orbitales ψ_i .

Ensuite, une deuxième approximation est faite au niveau de l'hamiltonien électronique qui est écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques appelés opérateurs de Fock $\hat{f}(i)$. Chacun de ces opérateurs $\hat{f}(i)$ représente l'influence moyenne du champ électrostatique de tous les autres électrons.

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

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

contribution est celle de l'interaction coulombienne électron-électron. C'est cette partie qui constitue la difficulté pour toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Il est impossible de calculer exactement ce terme.

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}}_{\sum_{i=1}^n \hat{h}_i} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{interactione-e}} \quad (\text{I.9})$$

$$\hat{H}_{HF} = \sum_i \hat{f}(i) \quad (\text{I.10})$$

$$\hat{f}(i) = \hat{h}_i + \sum_b [\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)] \quad (\text{I.11})$$

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

$$\hat{J}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \left[\int \frac{|\psi_j(x_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dx_2 \right] \psi_i(x_1) \quad (\text{I.12})$$

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

$$\hat{K}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \left[\int \frac{\psi_j^*(x_2)\psi_i(x_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dx_2 \right] \psi_j(x_1) \quad (\text{I.13})$$

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

$$\langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \varepsilon_i \langle \psi(i) | \psi(i) \rangle \quad (\text{I.14})$$

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

$$\sum_{i,j} \langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \sum_{i,j} \varepsilon_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (\text{I.15})$$

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

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

Nous introduisons également le terme :

$$F_{ij} = \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_j \rangle \quad (\text{I.16})$$

En remplaçant (I.10) dans l'équation (I.9) on arrive alors aux équations de Clemens Roothan[3] :

$$\sum_{i,j} F_{ij} = \sum_{i,j} \varepsilon_i S_{ij} \Rightarrow \sum_{i,j} (F_{ij} - \varepsilon_i S_{ij}) = \mathbf{0} \quad (\text{I.17})$$

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

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

$$[F] - [\varepsilon][s] = 0 \quad (\text{I.18})$$

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

$[\varepsilon]$ Est la matrice constituée par les énergies ε_i .

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

Comme l'équation matricielle (I.12) représente un système d'équation non-linéaire, elle ne peut être résolue que par une méthode itérative. Chaque solution à l'itération m dépendra ainsi de celle à l'itération $m - 1$.

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

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

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

$$\langle \Psi | \hat{H}_{HF} | \Psi \rangle = E_{HF} = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (\text{I.19})$$

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais Restricted Hartee-Fock et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais Unrestricted Hartee-Fock[4,5].

Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites *fermées* contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites *ouvertes* et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin α et β . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

Il faut également remarquer que, dans le cadre de la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation.

I.2.1.4. Fonction de Base

Les méthodes *ab-initio* permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètre de lissage ou de données expérimentales.

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

Cependant, une des approximations inhérentes à ces méthodes consiste en l'introduction d'un ensemble de fonctions de base.

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

- ♣ Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais Slater Type Orbitales [6]
- ♣ Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais Gaussien Type Orbitales [7]
- ♣ Les fonctions de base numérique
- ♣ Les ondes planes

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

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(\vec{r}, \theta, \phi) = N Y_{lm}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{(-\zeta r)} \quad (\text{I.20})$$

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

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

Les orbitales de type Gaussienne peuvent être formulées comme suit :

$$\chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_A) = P(\vec{r} - \vec{R}_A) \sum_p d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |\vec{r} - \vec{R}_A|) \quad (\text{I.21})$$

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

$$\begin{cases} g_p(\alpha, \vec{r}) = e^{(-\alpha r^2)} \\ P(\vec{r}) = C x^n y^m z^l \end{cases} \quad (\text{I.22})$$

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

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale, les primitives à petit exposant - qui sont diffuses – ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les STO [8].

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

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

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

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO} \quad (\text{I.23})$$

d_{λ} étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive g_{λ} . k est le degré de contraction.

On peut ainsi définir les bases suivantes :

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

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

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

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

A partir de là, les bases dites de Pople [9,10] sont de type Split Valence et définies par :

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

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

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

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

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

D'autres bases gaussiennes ont été proposées par Dunning et Huzinaga [11,12]. Malgré les divers perfectionnements apportés à la base gaussienne, l'utilisation de ces bases présente plusieurs inconvénients [13]. Pour cette raison, la recherche d'une base plus fiable et plus pratique reste toujours un centre d'intérêt de première importance des chimistes théoriciens, et on assiste ces dernières années à un retour, même s'il est un peu timide, vers les orbitales de Slater de qualité supérieure à celle des GTOs [14]. On note également que plusieurs programmes moléculaires utilisant les STOs commencent à faire leur apparition. A titre d'exemple, nous citons les programmes ALCHEMY [13], STOP [15] et ADF (Amsterdam Functional Theory) [16].

Le code de calcul GAUSSIAN09 [17] dispose d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation, les fonctionnelles hybrides y sont présentes, d'autres part, il est possible d'ajuster la B3LYP en la transformant en B3LYP** par l'ajout des mots clés correspondants. C'est avec ce code de calcul que nous avons pu optimiser les structures et calculer ainsi les propriétés ONL à partir de ce code de calcul.

I.2.1.5. Formulation de la Corrélation Electronique

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que la quantité HF est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. En effet, la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. La corrélation entre deux électrons de spins parallèles (dite de Fermi) est

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

en partie décrite dans les méthodes Hartree-Fock. Outre cette corrélation de Fermi, il existe, par ailleurs, la corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons.

La différence entre les résultats obtenus en HF et ceux issus de la solution exacte de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation, définie par :

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} < 0 \quad (I.24)$$

E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif HF, V_{eff} . Dans un schéma de ce type, on peut considérer que les électrons sont souvent proches les uns des autres car l'interaction électrostatique n'est traitée que par des termes moyennes. Le terme de répulsion inter électronique est donc trop grand et l'énergie HF E est plus grande que l'énergie exacte E_0 .

Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est nécessaire de pouvoir le prendre en compte pour le calcul des propriétés d'un système moléculaire – contenant, en particulier, des ions métalliques - et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique. Avant de présenter les différentes approches permettant de tenir compte de ces effets de corrélation électronique, il est utile d'introduire les concepts de corrélation dynamique et de corrélation statique.

Le terme de corrélation dynamique est employé pour évoquer la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs. Le terme de corrélation statique est quant à lui relié à l'existence de déterminants de Slater dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut être décrit par un seul déterminant de Slater, cas rencontré par exemple lors de la séparation dans l'espace d'une paire d'électrons, notamment lors de processus dissociatifs entre deux atomes. Un exemple typique en est la dissociation de la molécule de H_2 .

I.2.2. Méthodes post-Hartree-Fock : Traitement de la corrélation électronique

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

Il existe un grand nombre de solutions post-HF [18, 19, 20]. On distingue essentiellement deux catégories :

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

I.2.2.1. Interaction de Configurations (CI)

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

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

$$\Psi_{CI}^{exacte} = a_0 \Psi_{HF} + \sum_{ia} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (I.25)$$

Où :

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

Ψ_{HF} est le déterminant de HF

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

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

Dans la pratique, la notion de l'infini est insaisissable. Le nombre de déterminants utilisé n'est jamais infini. Mais en prenant tous les déterminants possibles et en optimisant tous les coefficients de manière variationnelle on obtient l'énergie de corrélation la plus précise pour la base choisie. Ce calcul est appelé *CI complet* (pour l'anglais : full CI). Cependant, le nombre de déterminants à définir dépend du nombre d'électrons que le système contient et du nombre des fonctions de base qui décrivent ces électrons. Chaque combina [électron, fonction de base] est définie par un déterminant. Dans le cas d'un système à n électrons, et N fonctions

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

de bases atomiques, le nombre de déterminants pour un *full CI* est égal à $\frac{n!}{N!(N-n)!}$. La limite est très vite atteinte rien qu'au niveau du stockage de ce nombre important de déterminants dans la mémoire de l'ordinateur. Ce qui est d'usage alors est de s'arrêter à la deuxième ou la troisième excitation dont le résultat est déjà très satisfaisant.

I.2.2.2. Méthode des perturbations Møller-Plesset (MP)

Le principe de la méthode des perturbations est relativement simple. Il consiste à séparer un problème particulier en une partie connue que l'on sait exactement résoudre et une petite perturbation. Christian Møller et Milton Spinoza Plesset[21], en 1934, ont adapté ce principe à l'équation de Schrödinger. La partie connue du problème est l'Hamiltonien de Hartree-Fock qu'on sait maintenant résoudre, et que l'on notera \widehat{H}_0 .

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

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \lambda v \quad (\text{I.26})$$

avec : λ paramètre de perturbation

$$v = \widehat{H} - \widehat{H}_0 = \sum_i \sum_j \frac{1}{r_i - r_j} - (\widehat{J}_{ij} - \widehat{K}_{ij}) \quad (\text{I.27})$$

L'équation de Schrödinger perturbée s'écrit alors :

$$\widehat{H}|\Psi_i\rangle = (\widehat{H}_0 + \lambda v)|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (\text{I.28})$$

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

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

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots \quad (\text{I.29})$$

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \lambda^3 \Psi_i^{(3)} + \dots \quad (\text{I.30})$$

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

$$\begin{cases} \text{Ordre 0} \Rightarrow (H_0 - E_i^{(0)})\Psi_i^{(0)} = 0 \\ \text{Ordre 1} \Rightarrow (H_0 - E_i^{(0)})\Psi_i^{(1)} = (E_i^{(1)} - v)\Psi_i^{(0)} \\ \text{Ordre 2} \Rightarrow (H_0 - E_i^{(0)})\Psi_i^{(2)} = (E_i^{(1)} - v)\Psi_i^{(1)} + E_i^{(2)}\Psi_i^{(0)} \end{cases} \quad (\text{I.31})$$

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

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{I.32})$$

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

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \nu | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{I.33})$$

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

$$E_i^{(2)} = \sum_{i,j} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | \nu | \Psi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (\text{I.34})$$

Le développement final de cette équation donne :

$$E_i^{(2)} = \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{\langle ia | j b \rangle - \langle ib | j a \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (\text{I.35})$$

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

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

I.2.2.3. Méthode du cluster couplé (CC)

La méthode du cluster couplé, ou théorie du cluster couplé (expression souvent abrégée en « cluster couplé », en anglais *coupled cluster*) est une technique numérique de description du système à plusieurs corps. Son utilisation la plus répandue est comme méthode ab-initio de chimie quantique post Hartree-Fock en chimie numérique. Il est basé sur la méthode d'orbitale moléculaire Hartree-Fock et lui ajoute un terme de correction afin de prendre en compte la corrélation électronique. Certains des calculs les plus précis pour des molécules de petite ou de taille moyenne utilisent cette méthode.

La méthode fut développée initialement par Fritz Coster et Hermann Kummel dans les années 1950 afin d'étudier les phénomènes de physique nucléaire, mais devint plus fréquemment utilisée après que Jiri Cizec et Josef Paludis eurent reformulé la méthode pour l'adapter à la corrélation électronique dans les atomes et molécules dans les années 1960. Elle constitue à ce jour une des méthodes les plus répandues en chimie quantique incluant la corrélation électronique.

La théorie de cluster couplé donne une solution approchée à l'équation de Schrödinger indépendante du temps $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ où \hat{H} est le hamiltonien du système.

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

La fonction d'onde et l'énergie de l'état de plus basse énergie sont notés respectivement $|\Psi\rangle$ et E . D'autres versions de la théorie de cluster couplé, comme la méthode de cluster couplé de l'équation de mouvement ou la méthode de cluster couplé multi-référence peuvent aussi donner des solutions approchées des états excités du système.

La fonction d'onde de la théorie du cluster couplé est écrite comme un ansatz exponentiel :

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \quad (\text{I.36})$$

Où $|\Phi_0\rangle$ est un déterminant de Slater construit habituellement à partir des orbitales moléculaire Hartree-Fock. \hat{T} est un opérateur d'excitation qui, lorsqu'il agit sur $|\Phi_0\rangle$ produit une combinaison linéaire des déterminants de Slater (voir ci-dessous pour de plus amples détails).

Le choix de l'ansatz exponentiel est opportun car (contrairement à d'autres, par exemple, l'interaction de configuration) il garantit l'extensivité de taille de la solution. La consistance de taille, dans la méthode de cluster couplé, dépend de la consistance de $\hat{\mathbf{a}}^+$ taille de la fonction d'onde référence.

a. Opérateur cluster

L'opérateur cluster est écrit sous la forme :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (\text{I.37})$$

Où \hat{T}_1 est l'opérateur de toutes les excitations singulières, \hat{T}_2 est l'opérateur de toutes les excitations doubles et ainsi de suite. Dans la formalisme de la seconde quantification ces opérateurs d'excitation sont exprimés de manière adéquate comme :

$$\hat{T}_1 = \sum_i \sum_a t_i^a \hat{\mathbf{a}}_i \hat{\mathbf{a}}_a^+ \quad (\text{I.38})$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} t_{ij}^{ab} \hat{\mathbf{a}}_i \hat{\mathbf{a}}_j \hat{\mathbf{a}}_a^+ \hat{\mathbf{a}}_b^+ \quad (\text{I.39})$$

et ainsi de suite.

Dans la formule ci-dessus, $\hat{\mathbf{a}}^+$ et $\hat{\mathbf{a}}$ indiquent les opérateurs de création et de disparition respectivement, i, j sont utilisés pour les orbitales occupées et a, b pour les inoccupées. Les opérateurs de création et de disparition dans les termes de clusters couplés ci-dessous sont écrits dans une forme canonique, dans laquelle chaque terme est en ordre normale.

Comme opérateurs d'excitation à une particule et à deux particules, \hat{T}_1 et \hat{T}_2 transforment la fonction de référence $|\Phi_0\rangle$ en une combinaison linéaire des déterminants de Slater simplement et doublement excités, respectivement. La résolution des coefficients inconnus t_i^a et t_{ij}^{ab} est nécessaire pour trouver la solution approchée $|\Psi\rangle$.

Si l'on prend en compte la structure de \hat{T} , l'opérateur exponentiel $e^{\hat{T}}$ peut être développé

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

En série de Taylor :

$$e^{\hat{T}} = \mathbf{1} + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \dots = \mathbf{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \dots \quad (\text{I.40})$$

Cette série est finie en pratique car le nombre d'orbitales moléculaires occupées est fini, comme d'ailleurs le nombre d'excitations. Afin de simplifier la recherche des coefficients t , le développement de \hat{T} en opérateurs d'excitation individuels est achevé au deuxième ou à un niveau peu élevé d'excitation (rarement au-delà de quatre). Cette approche est garantie par le fait que même si le système admet plus de quatre excitations, la contribution de $\hat{T}_5, \hat{T}_6, \dots$ à l'opérateur \hat{T} est faible. De plus, si le plus haut niveau d'excitation dans les opérateurs \hat{T} est n ,

$$\hat{T} = \mathbf{1} + \hat{T}_1 + \dots + \hat{T}_n \quad (\text{I.41})$$

Alors les déterminants de Slater excités plus de n fois peuvent (et habituellement le font) contribuer encore à la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ en raison de la nature non-linéaire de l'ansatz exponentiel. Ainsi, le cluster couplé terminé à \hat{T}_n recouvre habituellement plus d'énergie de corrélation que l'interaction de configuration avec n excitations maximales.

b. Equations de cluster couplé

Les équations de cluster couplé sont des équations dont la solution est un ensemble de coefficients t . Il existe plusieurs façons d'écrire de telles équations mais le formalisme standard conduit à un ensemble final d'équations pouvant être résolu de manière itérative. L'approche variationnelle simple ne tire pas avantage de la nature connectée des amplitudes de clusters et conduit à un ensemble d'équations non achevé.

Supposons qu'il y ait q coefficients t afin de procéder à cette résolution : on a alors besoin de q équations. Il est aisé de noter que chaque coefficient t peut être mis en correspondance avec un certain déterminant d'excitation :

$t_{ijk\dots}^{abc\dots}$, qui correspond au déterminant obtenu à partir de $|\Phi_0\rangle$ par substitution des orbitales occupées i, j, k, \dots par les orbitales virtuelles a, b, c, \dots . En projetant l'équation de Schrödinger avec l'ansatz exponentiel par q différents déterminants par la gauche, on obtient les q équations recherchées :

$$\langle \Psi^* | \widehat{H}_e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = E \langle \Psi^* | e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \text{ où par } |\Psi^*\rangle \quad (\text{I.42})$$

On entend l'ensemble complet des déterminants excités appropriés.

Malheureusement $\langle \Psi^* | e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle$, est une série inachevée. Les équations de cluster couplé sont réduites à une forme proche dans la représentation de similarité transformée :

$$E_{corr} = \langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} \widehat{H}_N e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \widehat{H}_N | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{I.43})$$

$$0 = \langle \Psi^* | e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{I.44})$$

Les dernières étant les équations à résoudre et les précédentes l'équation d'évaluation de l'énergie. Considérant la méthode standard CCSD :

$$0 = \langle \Psi_0 | e^{-(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} \hat{H}_N e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{I.45})$$

$$0 = \langle \Psi_S | e^{-(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} \hat{H}_N e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{I.46})$$

$$0 = \langle \Psi_D | e^{-(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} \hat{H}_N e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{I.47})$$

Qui lorsqu'elle est factorisée en utilisant la formule de Baker-Campbell-Hausdorff pour le hamiltonien transformé de similarité

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} = \mathbf{H} + [\mathbf{H}, \mathbf{T}] + \left(\frac{1}{2}\right) [[\mathbf{H}, \mathbf{T}], \mathbf{T}] + \dots \quad (\text{I.48})$$

Devient de degré 4 pour T_1 et quadratique pour T_2 . Des codes standards de chimie quantique comme ACES ou NWChem résolvent les équations couplées en utilisant $A_{x=0}$, où A est le jacobien du cluster couplé et x est le vecteur des amplitudes. En général, le hamiltonien transformé de similarité peut ne pas être hermitien.

Remarque

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

I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais *Density Functionnal Theory* a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- L'aspect mono déterminantal permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

I.3.1. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ).

I.3.2 Densité Electronique

Lors du précédent chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [22], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \end{cases} \quad (\text{I.49})$$

$\rho(r)$ Représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\zeta$ défini par r .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire les systèmes tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes

I.3.3 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

I.3.3.1 Premier théorème H-K [23] nous dit que si nous connaissons la densité électronique du système dans un potentiel externe V_{ext} également connu, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental et deviennent alors une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.50})$$

Hohenberg et Kohn décrivent la fonctionnelle énergie totale comme ceci :

$$E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I.51})$$

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

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (\text{I.52})$$

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

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

I.3.3.2 Second théorème H-K [23, 24] nous montre comment il est possible de déterminer $\rho(\vec{r})$ en incorporant le principe variationnel [25, 26] à l'énergie E_0 de l'état fondamental. La densité de l'état fondamental est celle qui donnera lieu à l'énergie la plus basse :

$$E[\rho] \geq E_0 \quad (\text{I.53})$$

Cependant l'existence de cette solution ne permet pas pour autant d'obtenir l'énergie exacte E_0 . La fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ ne peut malheureusement pas être calculée de façon

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

exacte car les fonctionnelles $T[\rho]$ et $V_{e-e}[\rho]$ ne sont pas connues explicitement. En effet, les énergies cinétique et potentielle d'un gaz d'électrons en interaction sont inconnues.

Walter Kohn et Lu Jeu Sham ont alors reformulé l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn en extrayant des fonctionnelles $T[\rho]$ et $V_{e-e}[\rho]$ les parties non-classiques (quantiques) et en les rassemblant dans une seule et nouvelle fonctionnelle appelée *d'échange-corrélation* noté $E_{XC}[\rho]$ [27].

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{I.54})$$

Où

$$T_s[\rho] = \sum_i \langle \psi_i | \frac{-1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (\text{I.55})$$

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

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{I.56})$$

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

$E_{XC}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation [28, 29, 30] qui contient la partie non classique de l'énergie de répulsion, mais aussi l'écart de T_s par rapport à $T[\rho]$.

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{e-e}[\rho] - J[\rho]) \quad (\text{I.57})$$

L'intérêt de cette reformulation introduite par Kohn et Sham [23, 31] est que l'on peut maintenant appliquer ces équations pour chaque électron individuellement et ainsi définir un hamiltonien monoélectronique.

On arrive alors aux équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie au début de ce chapitre, peuvent être résolues

$V_{XC} = \partial E_{XC}[\rho] / \partial \rho$ qui contient en plus de l'échange et la corrélation électronique les corrections de l'énergie cinétique [32, 33, 34] est connu :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{XC} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.58})$$

$\psi_i(\mathbf{r})$ Sont appelées les orbitales KS. Ce sont les plus bas états propres ayant ε_i comme valeurs propres. La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales $\psi_i(\mathbf{r})$ à la condition que la fonction d'onde correspondante $|\Psi\rangle =$

$\sqrt{\frac{1}{N!}} |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n\rangle$ donne par minimisation la densité exacte de l'état fondamental.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n \sum_s |\psi_i(s, \mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.59})$$

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

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

Cette approche conduit donc, comme avec la méthode de Hartree-Fock, à un traitement SCF. En partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stationnaire où ces différentes valeurs n'évoluent plus. Le problème est qu'une forme exacte et utilisable de la fonctionnelle d'échange- corrélation $E_{XC}[\rho]$ n'est toujours pas connue à ce jour. Il existe beaucoup d'approximations pour lesquelles les parties d'échanges et de corrélations sont souvent séparées.

Pour qu'une fonctionnelle soit valide, elle doit obéir à deux conditions. La première condition contraint la fonctionnelle à donner des résultats en accord avec l'expérience. Pour cela, sir John Anthony Pople (prix Nobel de chimie en 1998) à développer une procédure de validation nommée test "Gaussien-n" [35, 36, 37, 38].

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

$$h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_2) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I.60})$$

Où :

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

$$\int \rho(\vec{r}_2) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (\text{I.61})$$

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

$$\int h_x \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (\text{I.62})$$

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

$$\int h_c \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0 \quad (\text{I.63})$$

Cependant le trou d'échange-corrélation ne contient aucune information sur la partie de l'énergie cinétique quantique qui se trouve dans E_{XC} . Un moyen simple de considérer cette contribution ainsi que les composants quantiques de l'interaction électronique est la

connexion adiabatique [39, 30, 40, 29]. Par analogie avec le concept thermodynamique d'un processus adiabatique, il est possible de concevoir une connexion entre le système irréel non-interagissant et le système réel interagissant tout en gardant la densité fixe grâce au paramètre λ dit "force de couplage" variant de 0 à 1.

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

$$\bar{h}_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_0^1 h_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\lambda \quad (\text{I.64})$$

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

1.3.4. Méthode de Kohn et Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie E_0 à partir de ρ_0 , ni comment déterminer ρ_0 , sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver E_0 à partir de ρ_0 , [41]. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s , constitué par les n électrons non interagissant. Le système de référence est choisi de telle façon à avoir :

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$$

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de référence s'écrit :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{j=1}^n h_j^{KS} \quad (\text{I.65})$$

$$\text{Avec :} \quad h_j^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_j^2 + V_s(\mathbf{r}_j) \quad (\text{I.66})$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i , peuvent s'écrire comme suit :

$$h_j^{KS} \theta_j^{KS} = \varepsilon_j^{KS} \theta_i^{KS} \quad (\text{I.67})$$

θ_i^{KS} : Orbitale de Kohn et Sham de l'électron i .

1.3.5 Fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise

pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

1.3.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la *Local Density Approximation*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [42]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [43,44].

L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

1.3.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité.

La GGA (generalized gradient approximation) [45] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur-corrige parfois la LDA [46,47]. C'est pourquoi dans la partie résultats de cette thèse nous avons systématiquement comparé les stabilités relatives des phases ainsi que les constantes élastiques obtenues en GGA et en LDA.

1.3.5.3. Fonctionnelles hybrides pour le calcul moléculaire

Quand Kohn et Sham proposèrent leur approche en 1965, ils avaient mentionné l'intérêt d'avoir un terme d'échange exact. Ils avaient déjà formalisé une expression formelle pour l'énergie d'échange-corrélation, basée sur l'approximation de Hartree-Fock, alors que le terme de corrélation restait inchangé par rapport à celui de la LDA. L'utilisation de cette fonctionnelle permettait au potentiel effectif d'avoir un comportement asymptotique correct. Bien que fonctionnant correctement sur les atomes, les résultats sont décevants pour les molécules. La GGA donne de meilleurs résultats. La raison en est le caractère artificiel de la

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

séparation des termes d'échange et de corrélation : en combinant le terme d'échange non local provenant de l'équation HF, avec un trou de corrélation local (LDA), l'auto-cohérence de la description du trou local a été perdue. Pour cela, le choix de Becke était d'utiliser différemment l'échange exact, en incluant une partie de celle-ci dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation [48]. L'expression résultante se compose de trois paramètres ; par suite, elle est désignée par B3 [49] :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C \Delta E_C^{pw91} \quad (I.68)$$

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

A titre d'exemple, l'énergie d'échange-corrélation dans le cas de la fonctionnelle hybride B3LYP [50, 51, 52] (constituée de la fonctionnelle B88 à trois paramètres et de la fonctionnelle de corrélation LYP de Lee, Yang et Parr [C. Lee, Yang W]) s'écrit sous la forme :

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

Avec $a = 0.2$, $b = 0.72$ et $c = 0.81$. Les paramètres a , b et c sont des quantités semi empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de systèmes [53]. Reiher a proposé une nouvelle paramétrisation de cette dernière fonction, appelée B3LYP*, diminuant la contribution d'échange de 0,20 à 0,15 [54]. Contrairement à la GGA, elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires à base de métaux de transition et de ligands. Notons qu'au cours de ce travail, nous avons utilisé essentiellement les fonctionnelles B3LYP.

Remarque

Il est fort intéressant de noter que n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une méthode peut être combinée avec n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une autre méthode. Par exemple, la notation BLYP/6-31G* indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 et la fonctionnelle de

corrélation de Lee-Yang-Parr, avec les orbitales de Kohn et Sham (KS) développées sur base gaussienne de type 6-31G**.

I.3.6. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

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

I.3.7. Conclusion

Historiquement, la description de systèmes chimiques par la mécanique quantique a commencé par un formalisme très peu intuitif au début du XX^{ème} siècle. En effet, la fonction d'onde est un concept difficile à concevoir pour le cerveau humain habitué à des espaces à trois, voire quatre dimensions (la fonction d'onde en possède 4N). Pourtant, c'est dans ce cadre à priori peu propice que s'est développée une théorie puissante: le formalisme Hartree-Fock. Les équations de Hartree-Fock, ou *ab initio*, négligent l'énergie de corrélation mais peuvent être résolue d'une manière exacte au prix d'une coûteuse méthode de calcul de l'énergie d'échange inter-électronique. Des variantes utilisant des paramètres expérimentaux, les méthodes semi-empiriques, permettent d'améliorer les résultats et d'alléger les calculs,

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

mais malgré tout le concept de fonction d'onde reste difficile d'accès et les systèmes étudiés de taille moyenne voire petite (molécules organiques, complexes peu importants ou systèmes très symétriques). D'un autre côté, et malgré des tentatives infructueuses dans les années 20, une approche conceptuellement simple basée sur la densité électronique a été plus longue à émerger. En effet, il a fallu les théorèmes de Hohenberg et Kohn, en 1964, pour que la DFT prenne son essor. A titre de comparaison, les premières méthodes semi-empiriques ont été mises au point à partir des années 60. La DFT stipule que la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental d'un système chimique revient à connaître l'équivalent de sa fonction d'onde et du potentiel de ses noyaux. Les équations de Kohn-Sham fournissent un outil de travail exact pour évaluer l'énergie d'un tel système chimique, mais l'exactitude en question est confrontée à un problème majeur: aucune expression exacte pour évaluer le potentiel d'échange-corrélation n'a été trouvée à ce jour. Néanmoins, des approximations satisfaisantes ont été proposées et permettent déjà d'obtenir des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes chimiques. L'approche locale ou "semi-locale" (le gradient de densité est techniquement estimé par l'exploration de la densité autour du point considéré) utilisée pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation permet de simplifier considérablement l'effort numérique par rapport au formalisme *ab initio*. Grâce à cette simplification dans la méthode de calcul, des systèmes bien plus importants peuvent être étudiés, et ce avec une précision parfois meilleure qu'avec les méthodes Hartree-Fock. Bien sûr, la DFT comporte encore des lacunes, notamment dans le cadre des états excités, mais elle a apporté une approche un champ très dynamique de la recherche actuelle en chimie théorique.

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

Bibliographies



- [1] **Schrödinger**, E.; Ann. Phys.; 1926; 79, 489; Schrödinger, E.; Ann. Phys.; 1926; 79, 361
- [2] **Born, M.; Oppenheimer**, R.; Ann. Physik.; 1927; 84; 457
- [3] **C.C.J. Roothaan**. Rev. Mod. Phys., 23 :69, 1951
- [4] **J. C. Slater**, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- [5] **S.H. Vosko**, L. Wilk, and M. Nusair. Can. J. Phys., 58 :1200, 1980
- [6] **J. C. Slater**, Phys. Rev. 57, 57 (1930)
- [7] **S. F. Boys**, Proc. Roy. Soc. (London) A200, 542 (1950)
- [8] **E. Clementi**, IBM J. Res et Dev. 9, 2 (1965)
- [9] **J. A. Pople**, R. Ditchfield, et W. J. Hehre, J. Chem. Phys. 54, 724 (1971)
- [10] **J. A. Pople**, R. Ditchfield, et W. J. Hehre, J. Chem. Phys. 56, 2257 (1972)
- [11] **S. Huzinaga**, J. Chem. Phys., 42 (1965) 1293.
- [12] **T. H. Dunning**, J. Chem. Phys., 55 (1971) 716.
- [13] **M. Yoshimine**, B. H. Lengsfeld, P. S. Bagus, McLean, and B. Liu, Alchemy II(IBM, Inc., 1990) from MOTECC-90.
- [14] **S. M. Mekelleche** , Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen, 2000.
- [15] **A. Bouferguène**, M. Fares, and p. E. Hoggan, Int. J. Quant. Chem., , 57 (1996) 810.
- [16] **E. Van Lenthe**, R. Van Leeuwen, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, «in New challenges in Computational Quantum Chemistry», (Ed Bagus, Groningen, 1994, 93.
- [17] **Gaussian 09**, Revision A.02, **M. J. Frisch**, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [18] **P. Botschwina**, S. Schmatz, "The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions", 1996, John Wiley and Sons Ltd, Edited by T. Baer, C.Y. Ng and I. Powis
- [19] **H.G. Kümmel**, *A biography of the coupled cluster method* - found in R.F. Bishop, T. Brandes, K.A. Gernoth, N.R. Walet, Y. Xian (Eds.), *Recent progress in many-body theories*, Proceedings of the 11th international conference, World Scientific Publishing, Singapore, 2002, pp. 334-348.

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

- [20] **Christopher J. Cramer**, *Essentials of Computational Chemistry*, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd., 2002, 191 - 232 p. (ISBN 0-471-48552-7)
- [21] **C. Møller and M. S. Plesset**, *Phys. Rev.*, 46: 618, 1934
- [22] **W. Heisenberg**, *Z. Physik* **43**, 172 (1927).
- [23] **P. Hohenberg and W. Kohn**, *Phys. Rev.*, 136: B864, 1964
- [24] **R. G. Parr, W. Yang**, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1989, Oxford university press New-York
- [25] **M. Levy**, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 76, 6062 (1979)
- [26] **M. Levy**, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 76, 6062 (1979)
- [26] **M. Levy**, *Phys. Rev. A* 26, 1200 (1982)
- [27] **W. Kohn et L. J. Sham**, *Phys. Rev. A* 137, 1697 (1965)
- [28] **J. Harris et R. O. Jones**, *J. Phys. F* 4, 1170 (1974)
- [29] **R. A. Harris**, *J. Chem. Phys.* 81, 2403 (1984)
- [30] **O. Gunnarson et B. I. Lundqvist**, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976)
- [31] **T. Ziegler**, *Chem. Rev.*, 1991, 91, 651
- [32] **A. D. Becke**, *J. Chem. Phys.*, 1988, 88, 1053
- [33] **L. H. Thomas**, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1927, 23, 542
- [34] **E. Fermi**, *Rend. Accad. Lincei*, 1927, 6, 602
- [35] **J. A. Pople**, M. Head-Gordon, D.J. Fox, K. Raghavachari, and L.A. Curtiss. *J. Chem. Phys.*, 90:5622, 1989
- [36] **L. A. Curtiss**, C. Jones, G.W. Trucks, K. Raghavachari, and J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 93:2537, 1990
- [37] **L. A. Curtiss**, K. Raghavachari, G.W. Trucks, and J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 94 :7221, 1991
- [38] **L. A. Curtiss**, K. Raghavachari, P.C. Redfern, and J.A. Rassolov, V. Pople. *J. Chem. Phys.*, 109:7764, 1998
- [39] **J. Harris and R.O. Jones**. *J. Phys.*, F 4:1170, 1970
- [40] **D.C. Langreth and J.P. Perdew**. *Phys. Rev. B*, 15:2884, 1977
- [41] **W. Khon and L. J. Sham**, *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133.
- [42] **D. M. Ceperley and B. J. Adler**, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [43] **R. O. Jones and O. Gunnarsson**, *Reviews of Modern Physics* **61**, 689 (1989).
- [44] **J. Kübler and V. Eyert**, *Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, 1992).
- [45] **J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof**, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [46] **G. Garcia**, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* **46**, 9829 (1992).
- [47] **A. Zupan**, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **58**, 11266 (1998).
- [48] **A. D. Becke**. *J. Chem. Phys.*, 98 :5648, 1993
- [49] **A. D. Becke**, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 1372.

Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique

[50] **C. Lee, Yang W.**, and R. G. Parr. Phys. Rev. B, 37 :785, 1988

[51] **P. J. Stevens**, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. J. Phys. Chem., 98:11623, 1994

[52] **B. Miehlich**, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett., 1989, 157, 200

[53] **V. Barone**, Chem. Phys. Lett., 1994, 226, 392.

[54] **M. Reiher**, Inorg. Chem. 2002, 41, 6928.

Chapitre II :

*DETERMINATION, Analyse structurale
et Analyse des interactions moléculaires
par la surface Hirshfeld du composé
 $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$*

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

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

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

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

II.1.1. Introduction

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

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

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

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

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



- ♣ **File** : éditeur de texte et de fichier.
- ♣ **Model**: logiciels d'analyse de la qualité des données (plot de Wilson).
- ♣ **Data** : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace...).
- ♣ **Absorb**: logiciels de correction d'absorption
- ♣ **Solve** : logiciels de résolution des structures (**SHELXS-97**...).
- ♣ **Refine** : logiciels d'affinement (**SHELXL-97**...).
- ♣ **Maps**: calcul de la synthèse de Fourier
- ♣ **Graphics**: logiciels de dessin
- ♣ **Analyse** : calcul géométriques des distances ; angles ; polyèdres,...
- ♣ **Publish**: crée le fichier **$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2.cif$** nécessaire pour la publication dans Acta Cryst
- ♣ **Help** : aide des logiciels

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

II.1.2. Evolution de SHELX

La première version de **SHELX** a été écrite à la fin des années 60, mais il a été distribué

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirschfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

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

II.1.3. Possibilités du programme SHELX-97

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

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

II.1.4. Description de SHELX97

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

Parmi ces cinq programmes, seulement **SHELXS** et **SHELXL** ont une grande importance.

Les deux programmes **SHELXS** et **SHELXL** pour leur exécution seulement deux fichiers d'entrée standards de sorte que des fichiers d'entrée peut être facilement transférés entre différents ordinateurs PC: Un fichier des réflexions name.hkl est un fichier qui contiennent les informations et les instructions nécessaires pour l'exécution des programmes. Après exécution il y a création de deux fichiers: name.res qui contient les résultats peut être

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirschfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

édité ou renommé à name.ins pour le prochain affinement de structure en utilisant **SHELXL**; name.lst où sont stockés les détails des différents cycles de l'affinement de la structure.

II.1.4.1. Fichier name.hkl

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

En général le fichier **name.hkl** doit contenir toutes les réflexions mesurées sans rejet des absences systématiques ou des réflexions équivalentes.

II.1.4.2. Fichier name.ins

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

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

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

- ❖ **TITL** : Titre attribué à la structure étudiée ($C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$).
- ❖ **CELL** : Longueur d'onde (λ) et les paramètres de la maille élémentaire (a, b, c ; α, β, γ).
- ❖ **ZERR**: Nombre de molécules dans la maille et les erreurs affectées à chaque paramètre.
- ❖ **LATT**: Type du réseau (Centro-symétrie (+), non centro-symétrie (-))
- ❖ **SYMM** : Carte de symétrie engendrée par les différents éléments de symétrie du groupe considéré.

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirschfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

- ❖ **SFAC** : Type d'atomes contenus dans la maille. L'ordre de leur introduction est important, le premier atome portera le numéro 1 et le second le numéro 2 et ainsi de suite.
- ❖ **UNIT** : Nombre d'atomes dans la maille; il faut respecter l'ordre précisé précédemment.
- ❖ **L.S** : Nombre de cycles d'affinement (Least-squares).
- ❖ **OMIT** : Supprimer les mauvaises réflexions.
- ❖ **ANIS** : Introduction du caractère anisotrope.
- ❖ **AFIX** : Fixer les positions atomiques (pour générer les hydrogènes).
- ❖ **HKLF** : Lire les paramètres h, k, l, F_o , $\sigma(F_o)$ avec $\sigma(F_o)$ est l'erreur commise sur F_o .

```
Fichier C19H17Cl2N3O2.ins
TITL C19H17Cl2N3O2
CELL 0.71073 25.1853 8.1811 21.0978 90.000 119.772 90.000
ZERR 1.00 0.0005 0.0009 0.0004 0.000 0.000 0.000
LATT 7
SFAC C H CL N O
UNIT 19 17 2 3 2
HKLF 4
END
```

II.1.5. Fonctions de SHELXS

II.1.5.1.Introduction

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

II.1.5.2.Utilisation de SHELXS

Avant d'exécuter **SHELXS** il faut préalablement préparer le fichier name.ins. La méthode d'exécuter **SHELXS** et les conventions pour les noms des fichiers naturellement changera pour chaque système d'exploitation. **SHELXS** peut être exécuté au moyen de la commande: **shelxs.name** ; Où name définit le nom de fichier qui correspond à une structure cristalline particulière, par exemple, **shelxs.C₁₉H₁₇CL₂N₃O₂** . Par conséquent les fichiers **name.ins** et **name.hkl** deviendront respectivement **C₁₉H₁₇CL₂N₃O₂.ins** et **C₁₉H₁₇CL₂N₃O₂.hkl**.

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$



II.1.5.3. Chronologie des Instructions dans le fichier name.ins

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

II.1.6. Fonctions de SHELXL

II.1.6.1. Introduction SHELXL : est un programme pour l'affinement des structures cristallines, il est principalement destiné pour des données de diffraction X des structures cristallines de petites molécules, bien qu'il peut être également utilisé pour l'affinement des macromolécules. Il est très général, et est valable pour tous les groupes d'espace et type de composés (inorganique, organométallique, organique, ...). Le programme peut aussi traiter les problèmes de maillage, de désordre, et de structure absolue.

II.1.6.2. Utilisation du programme SHELXL

a. Exécution du programme

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

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

des coordonnées atomiques avec le facteur d'échelle et le chemin de pondération. Ce fichier peut être édité, renommés et mis à jour pour servir à un des affinements ultérieurs.

b. Fichier name.ins pour SHELXL

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

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

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

c. Affinement par SHELXL en fonction de F^2

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

d. Traitement initial des intensités des réflexions

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

II.2. Pyrazoles

Le motif pyrazole est une structure hétérocyclique très importante et centrale dans de nombreux composés biologiquement actifs ce qui le rend particulièrement intéressant. Cet hétérocycle est également très présent dans l'agrochimie, on le retrouve dans de nombreux composés herbicides (Un herbicide est une substance active ou une préparation phytosanitaire ayant la propriété de tuer les végétaux), fongicides (Un fongicide est une substance (ex : produit phytosanitaire) conçue exclusivement pour éliminer ou limiter le développement des champignons parasites des végétaux) et insecticides (Les insecticides sont

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

des substances actives ou des préparations phytosanitaires ayant la propriété de tuer les insectes, leurs larves et/ou leurs œufs.) .

C'est un isomère structural de l'imidazole, le nom pyrazole provient du noyau pyrrole auquel on a ajouté un atome d'azote : «azole». Les deux atomes d'azote possèdent des propriétés différentes : l'un se comportant comme celui de la pyridine peut subir une protonation en milieu acide ; l'autre possède la propriété de l'azote du pyrrole, le doublet participant à l'aromaticité du cycle. En nomenclature officielle, le motif pyrazole se nomme 1,2-diazole. Le pyrazole est un hétérocycle aromatique plan π -excédentaire. Les réactions de substitutions électrophiles se font préférentiellement en position 4 et les attaques nucléophiles en position 3 et 5.

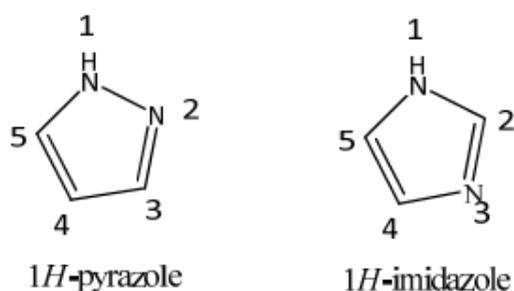


Figure II.1. 1H-pyrazole et 1H-imidazole

Par ailleurs, cette structure est particulièrement rare dans la nature. En effet, à notre connaissance le premier pyrazole naturel, la 1-pyrazolyle-alanine a été isolé en 1959 à partir des graines de pastèque. Aussi la Withasomnine a été isolée à partir d'une plante (*withaniasomnifera*Dum) utilisée dans la médecine traditionnelle indienne pour le traitement de troubles légers (effets analgésiques et antidépresseurs) [7].



Figure II.2. Graines de pastèque et *withaniasomnifera*Dum

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

II.3. Détermination de la Structure de la molécule $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ par Diffraction RX

La structure cristalline de 2-(2,4-Dichlorophenyl)-N-(1,5-diméthyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl) acétamide de formule chimique $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ a été déterminée par **Ray J. Butcher [8]**

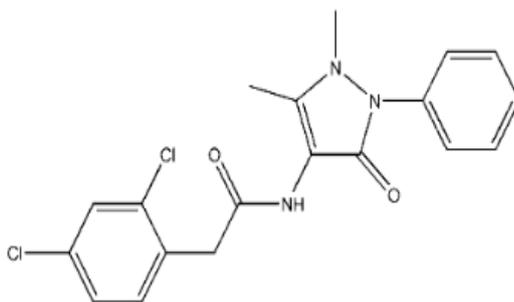


Figure II.3. Formule développée de la molécule $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

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

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}} = \frac{\rho \cdot v \cdot N}{M} \quad (\text{II.2})$$

M : Masse Moléculaire; V : Volume de la maille; N : Nombre d'Avogadro ; ρ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma) \quad (\text{II.3})$$

Avec

- ♣ $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$
- ♣ $a = 25.1853 \text{ \AA}$, $b = 8.18108 \text{ \AA}$ et $c = 21.0978 \text{ \AA}$
- ♣ $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 119.772^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$
- ♣ $v = 3773.26 \text{ \AA}^3$
- ♣ $\rho = 1.546 \text{ g/cm}^3$
- ♣ $M = 390.26 \text{ g/mole}$

On trouve: $Z = 8$

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le tableau suivant :

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

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

LES PARAMETRES DE LA MOLECULE	
Température (k°)	123
Formule chimique	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$
Masse moléculaire (g/mole)	390.26
LES PARAMETRES DE LA MAILLE	
a(Å)	25.1853 (5)
b(Å)	8.18108 (9)
c(Å)	21.0978 (4)
α (°)	90 (0.000)
β (°)	119.772 (3)
γ (°)	90 (0.000)
Z	8
Groupe d'espace	$C2/c$
Longueur d'onde (Å)	1.54184
Volume (Å ³)	3773.26
Densité (Mg/cm ³)	1.374
DONNEES D'ENREGISTREMENT	
Nombre de réflexions mesurées	9849
H _{max}	31
K _{max}	10
L _{max}	26
H _{min}	-31
K _{min}	-10
L _{min}	-26
2-Thêta _{max}	75

II.4. Résolution structurale

La résolution structurale de la molécule $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ est effectuée en utilisant le programme **SHELXS** avec les paramètres de contrôles suivants :

```
FICHER C19H17Cl2N3O2.INS
TITLC19H17Cl2N3O2in C2/c
CELL0.71073 25.1853 8.1811 21.0978 90.000 119.772 90.000
ZERR8 0.0005 0.0009 0.0004 0.000 0.000 0.000
LATT 7
SFAC C H CL N O
UNIT 171 153 18 27 18
HKLF 4
END
```

A la fin de cette étape, nous avons pu trouver les différents atomes par simple examinations des pics générés au fichier de sortie en s'inspirant de la formule développée proposée précédemment. Le résultat obtenu après la première exécution du **SHELXS** avec le paramètre de contrôle **OMIT 6** est le suivant :

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

```
FICHER C19H17Cl2N3O2.RES
TITL C19H17Cl2N3O2 in C2/c
CELL 0.71073 25.1853 8.1811 21.0978 90.000 119.772 90.000
ZERR 8.00 0.0005 0.0009 0.0004 0.000 0.000 0.000
LATT 7
SYMM -X, Y, 1/2-z
SFAC C H Cl N O
UNIT 171 153 18 27 18
OMIT 4.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
CL1 3 0.1784 0.4460 0.0008 11.000000 0.05
CL2 3 0.2346 -0.1783 0.0771 11.000000 0.05
Q1 1 0.0206 0.3466 -0.0996 11.000000 0.05 185.86
Q2 1 -0.0844 0.7339 -0.2719 11.000000 0.05 165.69
Q3 1 -0.0476 0.8443 -0.0969 11.000000 0.05 158.46
Q4 1 0.0307 0.5679 -0.1578 11.000000 0.05 152.21
Q5 1 -0.0863 0.8387 -0.1700 11.000000 0.05 149.36
Q6 1 0.1221 0.1959 -0.0984 11.000000 0.05 136.50
Q7 1 0.0440 0.4179 -0.1315 11.000000 0.05 131.54
Q8 1 -0.0668 0.7431 -0.2076 11.000000 0.05 130.90
Q9 1 -0.0130 0.6767 -0.1492 11.000000 0.05 127.37
Q10 1 0.0000 0.7326 -0.0835 11.000000 0.05 122.90
Q11 1 0.2018 0.1279 0.0297 11.000000 0.05 121.85
Q12 1 0.1183 0.0374 -0.1089 11.000000 0.05 121.73
Q13 1 -0.1282 0.9784 -0.2082 11.000000 0.05 120.42
Q14 1 0.1648 0.2374 -0.0255 11.000000 0.05 119.91
Q15 1 -0.1040 1.1376 -0.1819 11.000000 0.05 113.29
Q16 1 0.0884 0.3278 -0.1503 11.000000 0.05 112.53
Q17 1 0.1501 -0.0805 -0.0608 11.000000 0.05 107.18
Q18 1 -0.0815 0.8358 -0.0591 11.000000 0.05 106.03
Q19 1 -0.1839 0.9571 -0.2595 11.000000 0.05 102.48
Q20 1 -0.1412 1.2684 -0.2147 11.000000 0.05 102.43
Q21 1 0.0443 0.6912 -0.0071 11.000000 0.05 98.56
Q22 1 0.1878 -0.0374 0.0041 11.000000 0.05 94.97
Q23 1 -0.2202 1.0958 -0.2932 11.000000 0.05 87.35
Q24 1 -0.2041 1.2499 -0.2702 11.000000 0.05 84.54
Q25 1 0.1729 0.5812 -0.0106 11.000000 0.05 46.08
Q26 1 0.1454 -0.2224 -0.0632 11.000000 0.05 44.65
Q27 1 -0.0070 0.5976 -0.0992 11.000000 0.05 39.04
Q28 1 -0.0332 0.9772 -0.1811 11.000000 0.05 37.23
Q30 1 0.2039 0.5633 0.0295 11.000000 0.05 36.70
Q31 1 0.0809 0.6068 0.0027 11.000000 0.05 36.37
Q32 1 -0.0755 1.0854 -0.0408 11.000000 0.05 35.68
Q33 1 0.1036 0.0150 -0.1775 11.000000 0.05 35.60
Q34 1 0.1594 0.1401 -0.1095 11.000000 0.05 35.24
Q35 1 0.1909 0.3200 0.0251 11.000000 0.05 35.20
Q36 1 -0.1672 0.9493 -0.2023 11.000000 0.05 34.92
Q38 1 -0.0977 0.9517 -0.0640 11.000000 0.05 34.33
MOLE 2
Q29 1 0.0000 0.9507 0.2500 10.500000 0.05 36.92
MOLE 3
Q37 1 0.1827 0.5072 0.2100 11.000000 0.05 34.76
HKLF 4
END
```

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

Ce sont des pics de densité électronique élevée, et sont positionnés selon le premier atome dans la formule brute. Il s'agit généralement des atomes de carbone. Dans le fichier filename.res, nous avons l'identification de position de deux atomes de **Chlore** et la présence d'autres positions étrangères à la molécule. La figure II.4 montre le squelette de la molécule obtenue avec le programme Cameron

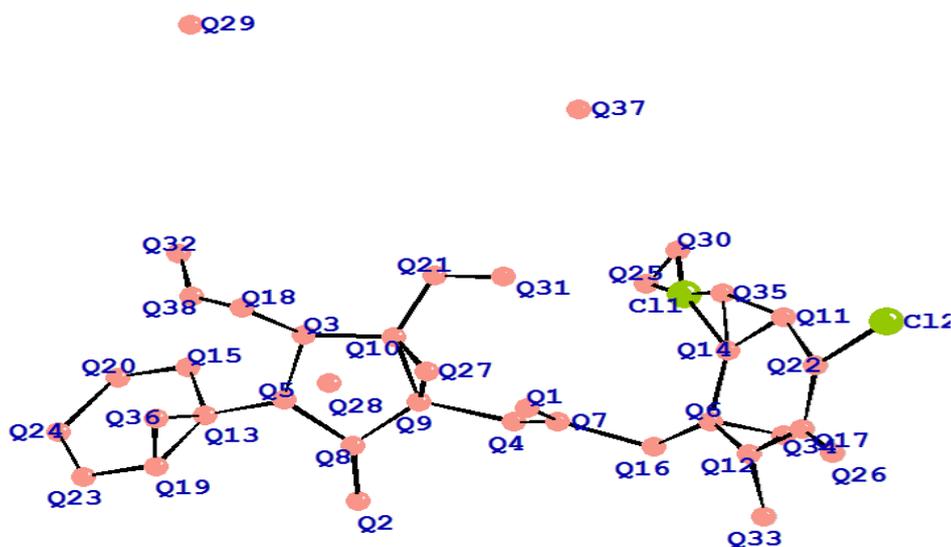


Figure II.4. Pics de la densité électronique

Nous remarquons que les atomes Cl1 et Cl2 sont identifiés directement par le logiciel, pourquoi ? Parce que ces pics sont caractérisés par des intensités plus importantes par rapport aux autres pics puisque ils sont considérés comme des atomes lourds. A l'aide de la nature de la molécule proposée par Ray J. et les autres [8], et les résultats obtenus dans le fichier de sortie **shelx.lst** (distances et angles de liaisons), nous avons pu identifier les autres atomes. La forme de la molécule obtenue est proche de celle proposée par **Ray J.** et les autres, sauf que nous sommes en présence des positions parasites étrangères à la molécule. Ces dernières sont supprimées pour obtenir la molécule nette.

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

```
FICHER C19H17Cl2N3O2.RES
TITL C19H17Cl2N3O2 in C2/c
CELL 0.71073 25.1853 8.1811 21.0978 90.000 119.772 90.000
ZERR 1.00 0.0005 0.0009 0.0004 0.000 0.000 0.000
LATT 7
SFAC C H Cl N O
UNIT 19 17 2 3 2
OMIT 4.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
CL1 3 0.177515 0.450078 -0.001342 11.00000 0.02613
CL2 3 0.233687 -0.178286 0.077260 11.00000 0.02864
Q1 1 0.0353 0.5662 -0.1522 11.00000 0.05 6.03
Q2 1 0.0197 0.3439 -0.0988 11.00000 0.05 5.76
Q3 1 0.4136 -0.2313 0.2216 11.00000 0.05 5.38
Q4 1 0.0483 0.1623 0.0987 11.00000 0.05 5.29
Q5 1 0.1262 0.1929 -0.0938 11.00000 0.05 5.21
Q6 1 0.1181 0.0367 -0.1128 11.00000 0.05 4.64
Q7 1 0.1383 -0.2720 0.2149 11.00000 0.05 4.57
Q8 1 0.4144 -0.3363 0.3267 11.00000 0.05 4.56
Q9 1 0.1878 -0.0249 0.0104 11.00000 0.05 4.49
Q10 1 0.4368 -0.2393 0.2919 11.00000 0.05 4.41
Q11 1 0.0871 0.3277 -0.1494 11.00000 0.05 4.37
Q12 1 0.0816 0.1594 0.0572 11.00000 0.05 4.35
Q13 1 0.2029 0.1379 0.0328 11.00000 0.05 4.32
Q14 1 0.0427 0.4170 -0.1324 11.00000 0.05 4.30
Q15 1 0.3762 -0.4713 0.2966 11.00000 0.05 4.29
Q16 1 0.2798 0.4053 0.2068 11.00000 0.05 4.05
Q17 1 0.1482 -0.0777 -0.0615 11.00000 0.05 4.00
Q18 1 -0.0005 0.7349 -0.0827 11.00000 0.05 3.93
Q19 1 -0.0110 0.6709 -0.1456 11.00000 0.05 3.87
Q20 1 0.3150 -0.4465 0.2399 11.00000 0.05 3.84
HKL4 4
END
```

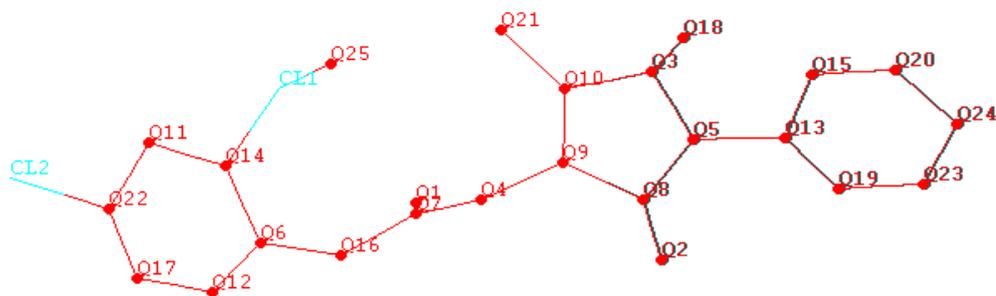


Figure II.5. Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

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

```
FICHER C19H17Cl2N3O2.RES
TITL C19H17Cl2N3O2 in C2/c
CELL 0.71073 25.1853 8.1811 21.0978 90.000 119.772 90.000
ZERR 8.00 0.0005 0.0009 0.0004 0.000 0.000 0.000
LATT 7
SFAC C H Cl N O
UNIT 171 153 18 27 18
OMIT 4.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
CL1 3 0.177951 0.947227 -0.001410 11.00000 0.02878
CL2 3 0.232576 0.320463 0.075681 11.00000 0.03864
O1 5 0.019465 0.848249 -0.101529 11.00000 0.02692
O2 5 -0.086173 1.231275 -0.273163 11.00000 0.02705
N2 4 -0.047882 1.343566 -0.096726 11.00000 0.02241
N1 4 0.030971 1.071472 -0.157395 11.00000 0.02275
N3 4 -0.088330 1.339598 -0.173050 11.00000 0.02275
C1 1 0.122759 0.698124 -0.097330 11.00000 0.02262
C8 1 0.041984 0.915417 -0.134658 11.00000 0.02116
C13 1 -0.063564 1.242679 -0.206164 11.00000 0.02149
C9 1 -0.009245 1.174074 -0.146825 11.00000 0.02095
C10 1 -0.002224 1.231648 -0.082813 11.00000 0.02249
C3 1 0.200243 0.628180 0.027054 11.00000 0.02460
C6 1 0.115057 0.532278 -0.113377 11.00000 0.03029
C14 1 -0.126349 1.479258 -0.206071 11.00000 0.02212
C2 1 0.165979 0.741058 -0.026769 11.00000 0.02238
C15 1 -0.103481 1.634514 -0.182378 11.00000 0.02995
C7 1 0.085347 0.825285 -0.153714 11.00000 0.02751
C5 1 0.148221 0.414232 -0.061394 11.00000 0.02906
C12 1 -0.079145 1.342107 -0.054017 11.00000 0.02923
C19 1 -0.186037 1.454912 -0.262231 11.00000 0.03391
C16 1 -0.140421 1.769598 -0.213948 11.00000 0.04076
C11 1 0.045235 1.192134 -0.006569 11.00000 0.02716
C4 1 0.190027 0.464831 0.008315 11.00000 0.02811
C18 1 -0.222591 1.591566 -0.293765 11.00000 0.04586
C17 1 -0.200182 1.747497 -0.269880 11.00000 0.04666
HKLF 4
HKLF 4
END
```

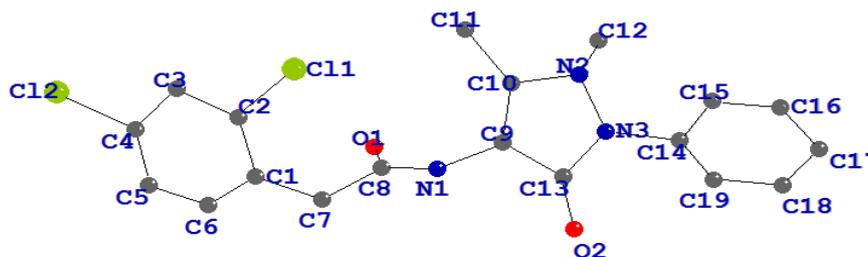


Figure II.6. Structure de la molécule après la résolution

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

II.5. Affinement structural de la molécule

Les intensités de 3849 réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, sont réduites en 3012 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé $C_{17}H_{15}Cl_2N_3O_2$, en se basant sur les méthodes directes. Les extinctions systématiques observées ont conduit au groupe d'espace $C2/c$. La résolution de la structure a été menée par les méthodes directes du programme **SHELX S-97**. Des séries de Fourier-différences ont été utilisées pour placer les atomes manquants. A l'aide d'un programme de moindre carré **SHELXL-97**, L'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotropes donne aux facteurs de réalisabilité pondéré ωR_2 la valeur 0.3537 et non pondéré R_1 la valeur 0.1007. L'affinement des paramètres d'agitation thermique anisotropes de ces atomes réduit les valeurs de ωR_2 à 0.1718 et de R_1 à 0.0442.

Les atomes d'hydrogène sont positionnés par des séries de Fourier-différences, leurs positions atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotrope ont été affinés pour donner des valeurs finales de réalisabilité ainsi que l'estimé de la variance (G.O.F) suivante : $\omega R_2 = 0.0553$; $R_1 = 0.0200$; G.O.F = 0.273.

La numérotation des atomes correspond à celle de la figure **II.7**, vue en perspective de la molécule dessinée à l'aide du programme Cameron.

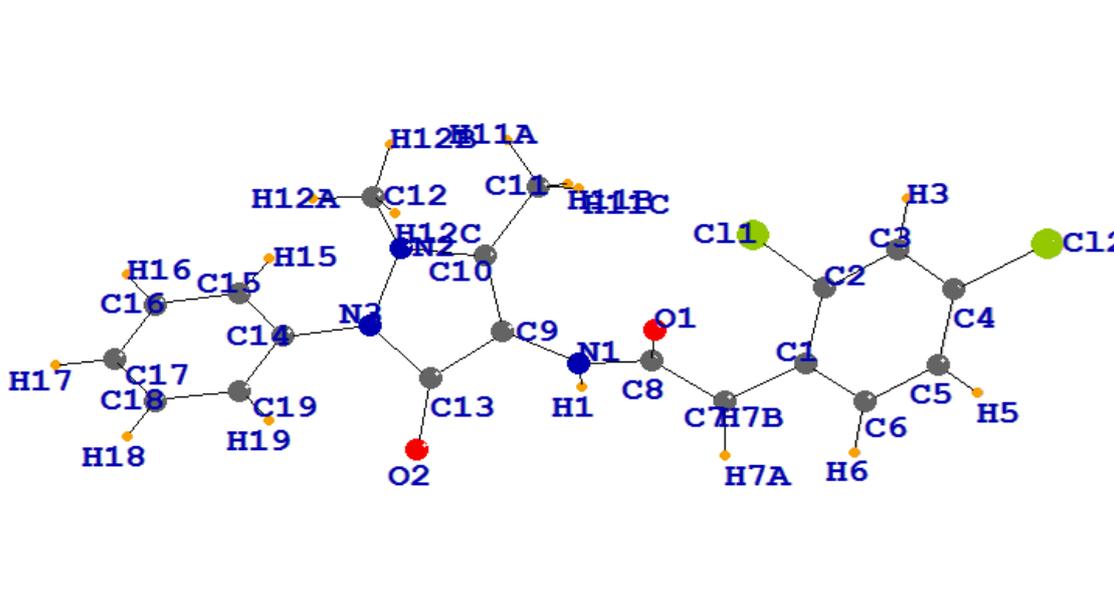


Figure II.7. Structure finale de la molécule $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ après l'affinement

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

II.6. Analyse Structurale du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

II.6.1. Introduction

D'actualité dans le sujet, le programme GAUSSIAN 09 a permis de faire entrer la chimie quantique dans les laboratoires de chimie, de biochimie, de physique et de pharmacologie [9]. De son histoire, ce logiciel est basé sur le travail de John Pople qui consistait à développer des simplifications dans l'équation de Schrödinger dans le but de la rendre aisément applicable à l'étude des molécules aussi bien simples que complexes. De part ces simplifications, John Pople a développé en 1970 un programme informatique nommé GAUSSIAN permettant de calculer la conformation moléculaire des molécules avec les longueurs des liaisons chimiques ainsi que les angles de liaison entre les atomes. Ce programme a été ensuite amélioré progressivement.

En 1992, la théorie de Walter Kohn a été intégrée. Différentes approches de la chimie quantique ont été rajoutées depuis, 1992 à ce programme, notamment celle des fonctions de densité électronique de Walter Kohn.

Ce programme GAUSSIAN03 a révolutionné les méthodes de travail : il a permis aux chercheurs de prévoir et de visualiser par le calcul et avec des images virtuelles l'évolution d'une réaction chimique sans passer par l'expérience. Dans cette partie de notre travail, nous allons présenter les résultats des calculs d'optimisation de géométrie de la molécule **[2-(2,4-Dichlorophenyl)-N-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)]** de formule brute $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$. A savoir que, nous avons utilisé la méthode Hartree Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT à travers la chaîne de programme GAUSSIAN09 spécifique à la molécule isolée à la température 0K.

La grande majorité des optimisations de géométrie réalisées avec GAUSSIAN09 [9] utilise la base d'orbitale atomique 6-31G** décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe). L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds c'est à dire d pour les orbitales p, f pour les orbitales d, etc. (Ce qui permet une bonne adaptation à l'environnement de l'atome). Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$. Ces calculs sont de différents degré de précision, il s'agit de calculs de type ab initio (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la fonctionnelle B3LYP (DFT/B3LYP) avec la base 6-31G**, généralement bien adaptées

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons.

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

Lorsque l'analyse de la structure (DRX) est complète, nous devons exprimer nos résultats en termes de géométrie moléculaire et disposition des atomes les uns par rapport aux autres.

La présente partie de l'analyse inclut la détermination des longueurs de liaison, angles de valence, et les angles de torsion.

II.6.2. Longueurs des liaisons Chimiques

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

La longueur de la liaison AB est donnée par :

$$AB^2 = a^2(\Delta x)^2 + b^2(\Delta y)^2 + c^2(\Delta z)^2 + 2ab\Delta x\Delta y \cos \gamma + 2bc\Delta y\Delta z \cos \alpha + 2ca\Delta z\Delta x \cos \beta \quad (II.4)$$

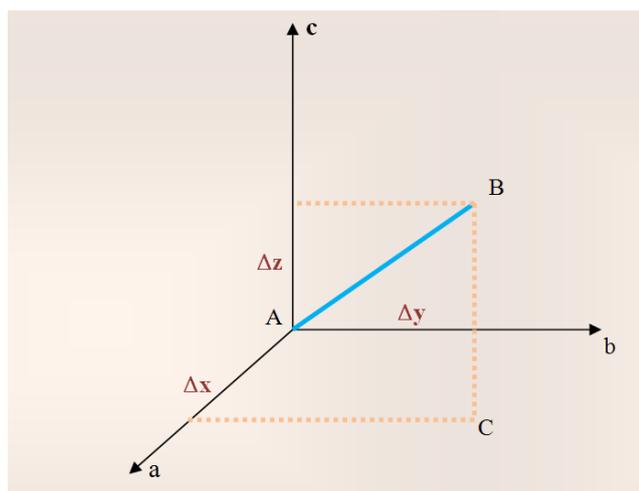


Figure II.8. Représentation des distances interatomiques

Les distances interatomiques avec leurs erreurs (RX) sont résumées dans le **tableau II.2**

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

A partir des résultats de l'analyse structurale (DRX), on remarque qu'ils sont comparables à ceux donnés dans la littérature à savoir : Les distances C-C au sein du cycle benzénique varient autour d'une valeur moyenne de 1.386 Å, la distance C8-O1 [1.2210Å], C13-O2 [1.2390Å] et C9-C10 [1.3597Å] correspondant à une double liaison. La distance C-H à une valeur constante de 0.93 Å.

Il est important de noter que la méthode HF donne des distances souvent courtes par rapport à celles données par la méthode DFT/B3LYP.

Tableau II.2 Valeurs des longueurs de liaisons (Å) de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ obtenues par DRX, HF et DFT

	DRX	HF	acc (%)	DFT	acc (%)
		6-31G**		6-31G**	
C11—C2	1.7419(14)	1.7463	0,25	1.7636	1,25
C12—C4	1.7388(15)	1.7406	0,10	1.7564	1,01
O1—C8	1.2210(17)	1.1955	2,09	1.2261	0,42
O2—C13	1.2390(17)	1.2009	3,08	1.2297	0,75
N1—C8	1.3492(18)	1.3629	1,02	1.3638	1,08
N1—C9	1.4097(17)	1.3992	0,74	1.3984	0,80
N2—C10	1.3796(18)	1.3975	1,30	1.3975	1,30
N2—N3	1.4128(15)	1.4037	0,64	1.4139	0,08
N2—C12	1.4678(17)	1.4624	0,37	1.4735	0,39
N3—C13	1.3874(17)	1.3768	0,76	1.3927	0,38
N3—C14	1.4282(18)	1.4193	0,62	1.4199	0,58
C1—C2	1.390(2)	1.3891	0,06	1.4017	0,84
C1—C6	1.395(2)	1.3885	0,47	1.4028	0,56
C2—C3	1.383(2)	1.3825	0,04	1.3955	0,90
C3—C4	1.387(2)	1.3807	0,45	1.3914	0,30
C4—C5	1.382(2)	1.3808	0,09	1.3939	0,86
C5—C6	1.386(2)	1.3825	0,25	1.3911	0,37
C14—C19	1.383(2)	1.3884	0,39	1.4013	1,32
C14—C15	1.387(2)	1.3875	0,04	1.4008	0,99
C15—C16	1.388(2)	1.3854	0,19	1.3944	0,46
C16—C17	1.381(3)	1.3838	0,20	1.3950	1,01
C17—C18	1.382(3)	1.3859	0,28	1.3963	1,03
C18—C19	1.392(3)	1.3831	0,64	1.3932	0,09
C1—C7	1.504(2)	1.5081	0,27	1.5146	0,70
C7—C8	1.5302(18)	1.5246	0,37	1.5358	0,37
C9—C10	1.3597(19)	1.3332	1,95	1.3633	0,26
C9—C13	1.4378(19)	1.4575	1,37	1.4618	1,67
C10—C11	1.4892(19)	1.4932	0,27	1.4944	0,35

A savoir que le facteur d'accord acc dans les tableaux II-2 et II-3 est calculé comme suit :

$$acc = \frac{Val_{exp} - Val_{thé}}{Val_{exp}} * 100 \quad (II.5)$$

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

Les valeurs des longueurs de liaisons O-C obtenues par ces calculs de la mécanique quantique sont très proches des valeurs de liaison connues dans la littérature. L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique (DFT et HF) montre un bon accord avec les valeurs expérimentales en ce qui concerne les longueurs de liaison entre les atomes. En moyenne, cet accord est de l'ordre de 0,26 % et 0,72% respectivement selon les méthodes utilisées, hormis pour les liaisons C-H.

II.6.3. Angles de valence

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

$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = AB \cdot AC \cos \gamma \quad (\text{II.6})$$

$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C \quad (\text{II.7})$$

Avec :

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

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

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C}{AB \cdot AC} \quad (\text{II.8})$$

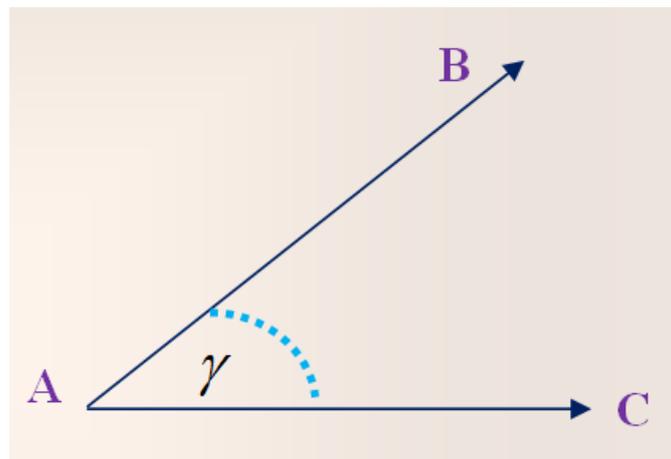


Figure II.9. Représentation des angles de valence

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

Les valeurs des angles de valence et leurs erreurs sont présentées dans le **tableau II.3.A** partir des résultats de l'analyse structurale (DRX), les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de 120°. Dans cette comparaison, les angles de liaison des atomes d'hydrogène n'ont pas été pris en compte.

Tableau II.3. Angles de valence en (°) de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ obtenus par DRX, HF et DFT

	DRX	HF	acc (%)	DFT	acc (%)
		6-31G	6-31G	6-31G	6-31G
C3 – C2 – C1	123,01	122,22	0,64	122,20	0,65
C2 – C3 – C4	117,95	118,76	0,69	118,66	0,60
C5 – C4 – C3	121,51	120,93	0,48	121,12	0,32
C4 – C5 – C6	118,67	118,93	0,22	118,82	0,13
C5 – C6 – C1	122,10	122,07	0,02	122,16	0,05
C2 – C1 – C6	116,75	117,09	0,29	117,03	0,24
C14 – C15 – C16	119,30	119,66	0,30	119,60	0,25
C17 – C16 – C15	120,07	120,51	0,37	120,52	0,37
C16 – C17 – C18	120,05	119,44	0,51	119,47	0,48
C17 – C18 – C19	120,76	120,64	0,10	120,80	0,03
C14 – C19 – C18	118,54	119,57	0,87	119,34	0,67
C19 – C14 – C15	121,28	120,17	0,92	120,27	0,83
C5 – C4 – Cl2	120,34	119,84	0,42	119,75	0,49
C3 – C4 – Cl2	118,15	119,23	0,91	119,13	0,83
O2 – C13 – N3	123,76	126,90	2,54	127,40	2,49
N3 – C13 – C9	104,95	104,89	0,06	105,39	0,42
O2 – C13 – C9	131,24	128,16	2,35	127,18	3,09
C19 – C14 – N3	119,11	118,98	0,11	118,99	0,10
C15 – C14 – N3	119,61	120,85	1,04	120,74	0,91
C1 – C7 – C8	111,65	113,25	1,43	113,26	1,44
O1 – C8 – N1	123,92	123,37	0,44	124,93	0,82
O1 – C8 – C7	122,02	122,75	0,60	120,74	1,05
N1 – C8 – C7	114,06	113,87	0,17	114,33	0,24
C10 – C9 – N1	127,88	130,99	2,43	137,70	7,68
C10 – C9 – C13	108,83	108,46	0,34	108,78	0,05
N1 – C9 – C13	123,13	120,47	2,16	113,43	7,88
C10 – N2 – N3	106,37	105,89	0,45	106,90	0,50
C10 – N2 – C12	120,64	116,02	3,83	116,98	3,03
N3 – N2 – C12	113,45	111,78	1,47	112,43	0,91
C13 – N3 – N2	109,70	110,23	0,48	109,71	1,81
C13 – N3 – C14	124,55	123,90	0,52	125,04	0,40
N2 – N3 – C14	117,97	118,71	0,63	119,80	1,55
C2 – C1 – C7	121,62	122,51	0,73	123,46	1,51
C6 – C1 – C7	121,63	120,40	1,01	119,50	1,75
C3 – C2 – Cl1	117,25	117,47	0,19	117,06	0,16
C1 – C2 – Cl1	119,73	120,31	0,48	120,75	0,85
C9 – C10 – N2	109,64	110,31	0,61	109,00	0,58
C9 – C10 – C11	129,58	129,73	0,12	132,97	2,62

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

Les accords obtenus sont peu élevés comparés à ceux obtenus pour les valeurs des angles de liaison. Ils sont en moyenne de l'ordre de **0,81 %** [HF] et **1,26 %** [DFT] par rapport à l'expérience.

II.6.4. Angles de torsion

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

$$\cos \alpha = \frac{(AB \cdot BC) \cdot (BC \cdot CD)}{AB(BC)^2 \cdot CD \sin \theta \cdot \sin \theta} \quad (\text{II.9})$$

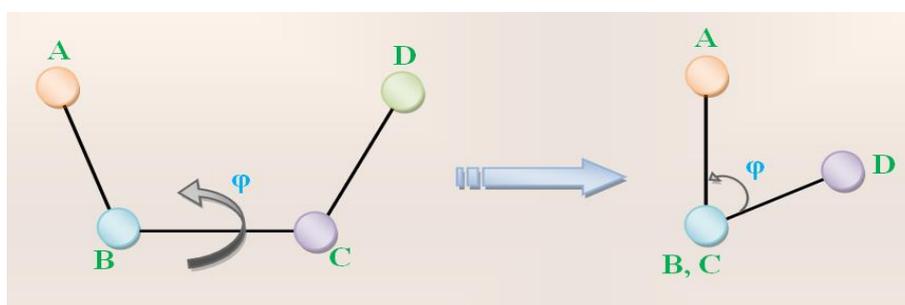


Figure II.10. Représentation des angles de torsion

Les valeurs des angles de torsion et leurs erreurs sont présentées dans le **tableau II.4**.

Tableau II.4. Angles de torsion en ($^{\circ}$) de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ obtenus par DRX

	DRX	HF 6-31G	DFT 6-31G
C10 – N2 – N3 – C13	7.36	-4.44153	-4.82281
C12 – N2 – N3 – C13	142.30	-131.66066	-134.49436
C10 – N2 – N3 – C14	158.08	-156.02154	-160.04784
C12 – N2 – N3 – C14	-66.98	76.75933	70.28061
C6 – C1 – C2 – C3	0.5	0.30603	1.06470
C7 – C1 – C2 – C3	-178.87	-179.59623	179.93870
C6 – C1 – C2 – Cl1	179.45	-179.54758	-178.67987
C7 – C1 – C2 – Cl1	0.12	0.55016	0.19413
C1 – C2 – C3 – C4	0.7	-0.16695	-0.63654
Cl1 – C2 – C3 – C4	-178.31	179.69060	179.11701
C2 – C3 – C4 – C5	-1.4	-0.08146	-0.18050
C2 – C3 – C4 – Cl2	179.34	179.89963	179.86975
C3 – C4 – C5 – C6	0.9	0.17448	-0.18050
Cl2 – C4 – C5 – C6	-179.86	-179.80649	-179.53805
C4 – C5 – C6 – C1	0.4	-0.02474	-0.04744
C13 – N3 – C14 – C19	-72.00	56.16003	47.56325
C2 – C1 – C6 – C5	-1.0	0.20825	-0.71604
C7 – C1 – C6 – C5	178.33	179.69618	-179.63665

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

C2 – C1 – C7 – C8	66.19	-79.49918	-105.58153
C6 – C1 – C7 – C8	-113.11	100.60172	73.26607
C9 – N1 – C8 – O1	1.2	-13.34144	-0.69902
C9 – N1 – C8 – C7	-178.10	165.73401	179.93277
C1 – C7 – C8 – O1	31.9	-23.80238	-71.61954
C1 – C7 – C8 – N1	-148.72	157.11564	107.77782
C8 – N1 – C9 – C10	-67.1	57.84381	3.29164
C8 – N1 – C9 – C13	117.97	-125.94312	179.69740
N1 – C9 – C10 – C11	7.1	-2.73896	-6.28413
C13 – C9 – C10 – C11	-177.35	-179.29833	177.19890
N3 – N2 – C10 – C9	-6.32	2.21522	4.20640
C12 – N2 – C10 – C9	-137.32	126.83892	131.22768
N3 – N2 – C10 – C11	174.04	-177.80229	-175.19224
C12 – N2 – C10 – C11	43.0	-53.17860	-48.17096
N2 – N3 – C13 – O2	172.17	-172.83709	-174.32941
C14 – N3 – C13 – O2	23.8	-23.02987	-20.69595
N2 – N3 – C13 – C9	-5.45	4.75958	3.52168
C14 – N3 – C13 – C9	-153.82	154.56680	157.15514
C10 – C9 – C13 – O2	-175.84	174.21028	176.97037
N1 – C9 – C13 – O2	0.0	-2.77716	-0.47552
C10 – C9 – C13 – N3	1.53	-3.34537	-0.88704
N1 – C9 – C13 – N3	177.34	179.66719	-178.33293
N2 – N3 – C14 – C19	142.00	-156.38850	-161.24020
C13 – N3 – C14 – C15	107.33	-124.23416	-132.43511
N2 – N3 – C14 – C15	-38.67	23.21731	18.76145
C19 – C14 – C15 – C16	-1.4	0.29287	0.82960
N3 – C14 – C15 – C16	179.28	-179.30827	-179.17206
C14 – C15 – C16 – C17	1.1	-0.78344	-0.94627
C15 – C16 – C17 – C18	-0.1	0.33662	0.10268
C16 – C17 – C18 – C19	-0.5	0.60814	0.87439
C15 – C14 – C19 – C18	0.8	0.63681	0.12801
N3 – C14 – C19 – C18	-179.91	-179.75464	-179.87036
C13 – C9 – C10 – N2	3.05	0.68194	-2.07570
C17 – C18 – C19 – C14	0.2	-1.09218	-0.98603

II.6.5. Empilement moléculaire cristallin

La figure II.9 illustre l'empilement moléculaire dans la maille. Cette représentation montre qu'il y a deux molécules par maille ce qui confirme que notre groupe d'espace est bien C2/c avec deux molécules par maille. Les deux positions sont symétriques l'une par rapport à l'autre. Ces résultats attestent de la qualité du spectre et l'efficacité des modèles utilisés lors de la résolution et l'affinement structural.

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

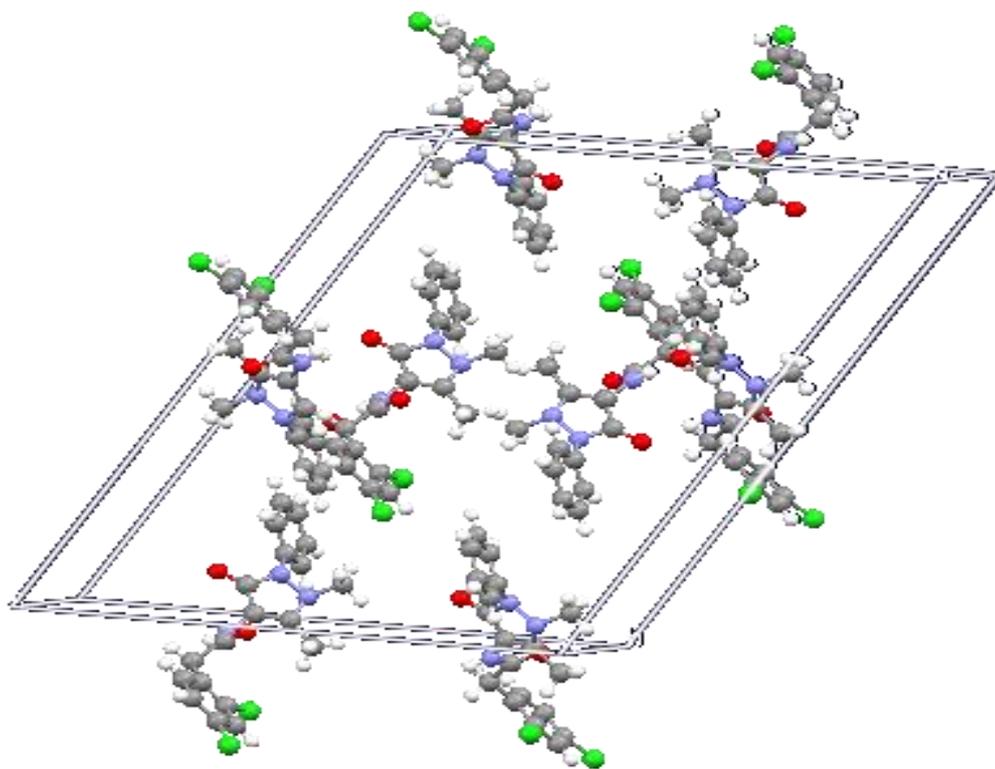


Figure II.11 Empilement de la molécule $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ dans la maille cristalline

D'après les résultats de l'analyse structurale (DRX), on constate qu'ils sont comparables à ceux donnés dans la littérature. L'optimisation de la géométrie moléculaire a été menée une étude comparative des différents longueurs de valence et l'angle de liaisons calculés avec les données expérimentales. Les tableaux II.2, II.3 et II.4 rassemblent les paramètres géométriques principaux correspondants tels que les longueurs de liaison, les angles de liaison et les angles dièdres, respectivement,

- ✓ On constate que la longueur de liaison C7–C8 est très proche de celle de valeur expérimentale.
- ✓ La longueur de la liaison N1–C8 est relativement plus grande que celle de N2–C12.
- ✓ La longueur de liaison C7–C8 et C1–C7 sont plus longues et correspondent à de simples liaisons comparées à la double liaison C9–C10.

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

- ✓ les liaisons C–C dans les deux cycles benzéniques sont comprises entre **1,381 (3) Å** et **1.5302(18) Å** ces dernières sont en bon accord avec les valeurs DRX. Donc Le cycle benzénique possède une bonne planéité.
- ✓ on remarque que les valeurs de la liaison N1–C9 et N3–C14 sont voisines à celle de l'expérimentale.
- ✓ Les valeurs des liaisons C2–C3, C1–C7 et C18–C19 sont trouvées en bon agrément avec les résultats expérimentaux.
- ✓ La distance C–H à une valeur constante de 0.93 Å.

II.7. Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld

Afin d'examiner plus les contacts intermoléculaires, dans le composé **[2-(2,4-Dichlorophenyl)-N-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)]**, une analyse de surface de Hirshfeld a été réalisée avec le logiciel Crystal Explorer. Il a été montré récemment que des outils basés sur les surfaces Hirshfeld [10] sont une méthode très efficace pour caractériser les interactions dans les cristaux moléculaires.

Une surface Hirshfeld est définie comme l'ensemble des points où le rapport entre la densité électronique pro moléculaire et la densité électronique du pro cristal est supérieur ou égal à 0,5 [11-12]. Elle est représentée en général pour un rapport égal à 0,5. Certaines propriétés peuvent être cartographiées sur une surface Hirshfeld telles que le d_i (la distance entre un point situé sur la surface et le plus proche noyau intérieur à la surface), d_e (la distance entre un point situé sur la surface et le plus proche noyau en dehors de la surface) et le d_{norm} : la distance normalisée par rapport aux rayons de Van Der Waals des atomes [13-14].

$$d_{norm} = \frac{d_i - d_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}} \quad (II.10)$$

Si d_{norm} est négatif, la somme ($d_i + d_e$), c'est-à-dire la distance de contact, est plus courte que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes, et inversement si d_{norm} est positif [16-17].

La Figure II.12 montre une surface Hirshfeld mappée avec d_{norm} montrant les points où les accepteurs et les donneurs pour les liaisons hydrogène sont situés. La couleur rouge présente la région où la distance entre deux atomes intermoléculaire est plus courte que la somme de

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

leurs rayons de Van Der Waals. L'intensité de la couleur indique l'intensité de l'interaction. Il est évident qu'il y'a un grand nombre d'interactions avec les molécules voisines [18].

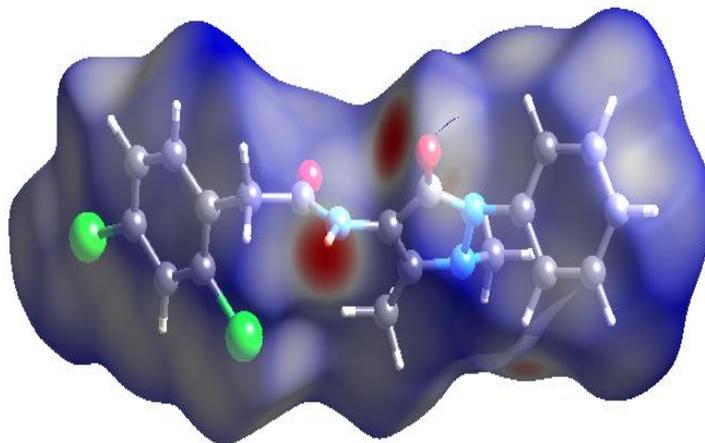


Figure II.12. Surface Hirshfeld du **2-(2,4-Dichlorophenyl)-N-(1,5-diméthyl-3-oxo-2-phényl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)**

Afin d'analyser la proportion de diverses interactions, des figures de proportionnalité ($d_e = f(d_i)$) sont présentés ci-dessous (Figure II.13).

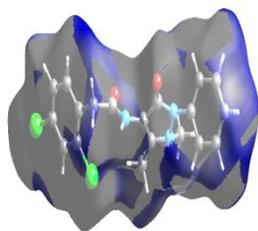
Lorsque les fichiers CIF ont été téléchargés dans le logiciel Crystal Explorer, toutes les longueurs de liaisons à l'hydrogène ont été automatiquement modifiées à des valeurs typiques, c'est-à-dire C-H=1,083 Å. Le mode de représentation d_{norm} de la Surface Hirshfeld établie autour du composé montre des différences de tailles des taches rouges distribuées d'une façon hétérogène qui permet d'impliquer l'existence des contacts intermoléculaires, et indiquant des positions de donneurs et/ou d'accepteurs d'hydrogène.

Les contacts des interactions les plus nombreux sont les liaisons H...H égale (**40,4%**). D'autres contributions sont cités dans l'ordre décroissant du pourcentage : C...H (18,1 %) O...H (16,6%), Cl...H (15 %), N...H (1,4 %).

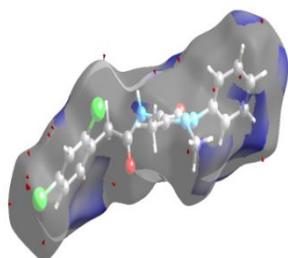
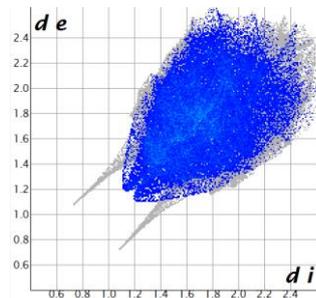
La surface Hirshfeld montre les principales zones d'interactions. La couleur rouge présente les régions où les distances interatomiques sont plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals.

Chapitre II :

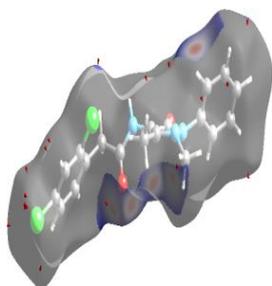
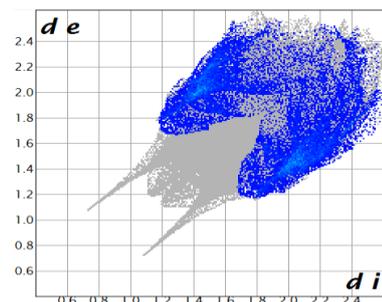
DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$



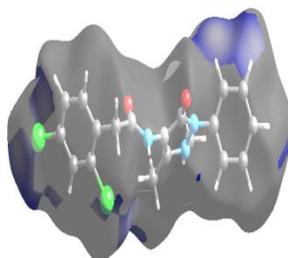
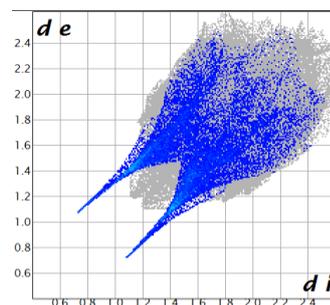
H – H(40.4%)



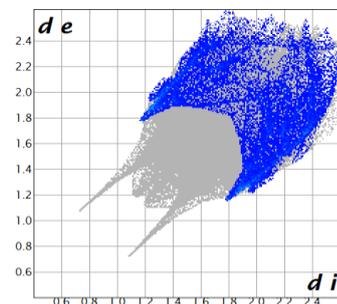
H – C/C – H(18.1%)



O – H/H – O(16.6%)



H – Cl/Cl – H(15%)



Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

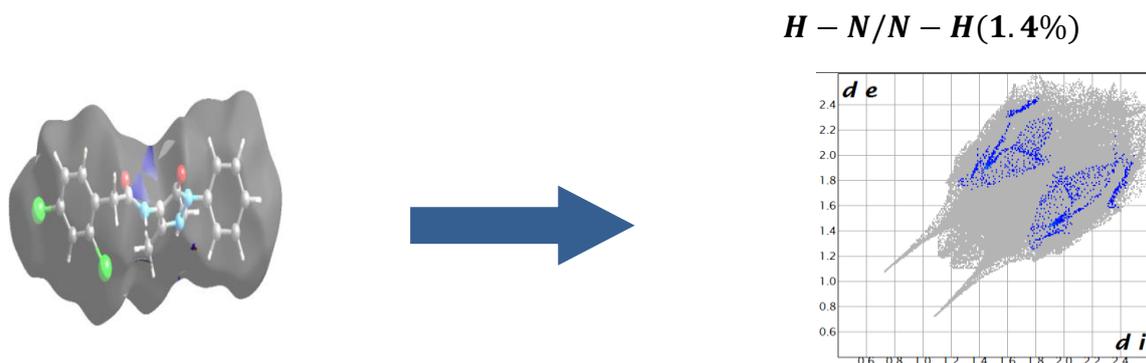


Figure II.13. Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques. H–H, H-C/C-H, O–H /H–O, H-Cl /Cl-H et H-N /N-H

Conclusion

La résolution DRX de notre structure montre un monomère de formule $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ 2-(2,4-Dichlorophenyl)-N-(1,5-diméthyl-3-oxo-2-phényl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl) qui cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système triclinique avec les paramètres : $a = 25.1853 \text{ \AA}$, $b = 8.18108 \text{ \AA}$, $c = 21.0978 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000^\circ$, $\beta = 119.772^\circ$, $\gamma = 90.000^\circ$; $Z = 8$.

Les valeurs des angles de liaison obtenues par la méthode HF sont en bon accord avec celles de l'expérience. Pour les longueurs de liaison on a trouvé un léger écart (00.5°) entre les résultats théoriques et expérimentaux. Au niveau de la méthode

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

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$



Bibliographies

- [1] **Pannetier, J.**, powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., SpringerVerlag 207 (1994)
- [2] **Tancret, N.**, Thèse, Université de Lille. Détermination de structures ab initio par diffraction X sur poudre : Application à quelques oxydes (1995)
- [3] **Caglioti, G.**, Paoletti, Ricci, A., F. P., Nuclear Instruments, 3 223 (1958)
- [4] **International Center for Diffraction Data (ICDD)**, Powder diffraction File Newtown Square, P. A. (USA) (1993)
- [5] **Louër, D.**, (Accuracy in powder diffraction) Ed. E. Prince J. K. Stalick, Nist Special Pub. 846 92 (1992)
- [6] **Runge, C.**, Phys. Z., 18 509 (1917)
- [7] **M. Delaunay Thierry**, synthèses concises de pyrazoles et pyridones diversement fonctionnalisées dans le but d'effectuer des réactions de couplages sélectifs. Thèse de doctorat université Claude Bernard Lyon1 (2010)
- [8] **Ray J. Butcher**, Aneeka Mahan, P. S. Nayak, B. Narayana and H. S. Yathirajan, 2-(2,4-Dichlorophenyl)-N-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)acetamide, Acta Cryst. (2013). E 69, o39
- [9] **Gaussian 09**, Revision A.02, **M. J. Frisch**, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S.

Chapitre II :

DETERMINATION, Analyse structurale et Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009)

[10] Hirshfeld, F. L. (1977). *TheoreticaChimicaActa*.**44**, 129-138.

[11] Spackman, M. A. &Byrom, P. G. (1997). *Chem. Phys. Lett.* **267**, 215-220.

[12] Spackman, M. A. &Jayatilaka, D. (2009). *Cryst. Eng. Comm.* **11**, 19-32.

[13] McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Mitchell, A. S. (2004). *ActaCryst.***B60**, 627-668.

[14] McKinnon, J. J., Fabbiani, F. P. A. &Spackman, M. A. (2007). *Cryst.Growth Des.***7**, 755–769.

[15] McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. &Spackman, M. A. (2007). *Chemical Communications*. 3814-3816.

[16] Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Wilson, C. C. (2007). *Cryst. Eng. Comm.* **9**, 648-652.

[17] Spackman, M. A. & McKinnon, J. J. (2002). *Cryst. Eng. Comm.* **4**, 378-392.

[18] Raymond, François. Étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C_{60} et C_{70} avec des dérivés triptycényles fonctionnalisés. Thèse de doctorat. Université de Montréal, 2010

[19] Amani DIREM,Composes a transfert de protons : synthèse, structure et étude des différentes interactions interatomiques,Université des Frères Mentouri, Constantine I, 2016

Chapitre III :

*vibration et propriétés physico-
chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$*

Chapitre III : vibration et propriétés physico-chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

III.1 Introduction

Après la guerre Mondiale, la méthode de spectroscopie vibrationnelle d'absorption infrarouge (IR) est devenue la méthode la plus répandue, principalement à cause du fait qu'elle est beaucoup plus facile à utiliser. La spectroscopie vibrationnelle joue un rôle important dans la recherche, et peut être la méthode instrumentale la plus simple et la moins coûteuse pour des analyses structurales qui puisse être dans toutes les branches de la chimie et de la physique. Elle donne des informations utiles sur leur structure chimique, conformationnelle, cristalline et morphologique. Cette technique s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes au sein d'une molécule. Les radiations infrarouges se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La spectroscopie IR est la moyenne la plus simple, la plus rapide et souvent la plus fiable pour ordonner une substance dans une classe de composé. Elle fournit des informations qualitatives et quantitatives de l'échantillon étudié. Les spectroscopies Raman et infrarouge sont deux techniques complémentaires pour étudier ces vibrations. L'absorption d'une radiation infrarouge a pour effet de faire vibrer les atomes en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux des liaisons. Ces vibrations créent un champ électromagnétique de même fréquence [1].

III.2 Vibration dans les molécules poly-atomiques

Considérons une molécule composée de N atomes. $3N$ coordonnées sont alors nécessaires pour repérer les différentes positions des atomes. Le mouvement global de cette molécule est repéré par 6 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 3 pour les rotations du système autour de celui-ci) ou seulement 5 dans le cas des molécules linéaires (la rotation autour de l'axe de la molécule n'a pas de signification physique), il reste par conséquent $3N-6$ (ou $3N-5$ pour les molécules linéaires)

III.3 Les modes de vibrations moléculaires

Les vibrations moléculaires dépendent de la géométrie de la molécule, des atomes qui la composent et de la nature des liaisons entre les atomes. Une vibration moléculaire se produit lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique pendant que la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. La fréquence du mouvement périodique est appelée fréquence de vibration. Une vibration est un

Chapitre III : vibration et propriétés physico-chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

mouvement oscillatoire, donc on peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres.

Tous les atomes de la molécule vibrent avec une fréquence autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations est appelée mode normal de vibration. Les modes normaux des molécules poly-atomiques sont indépendants les uns des autres, chacun d'entre eux impliquant des vibrations simultanées des différentes parties de la molécule. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations d'élongation (stretching) et les vibrations de déformation (bending).

III.3.1 Élongation

Nommé aussi vibration de valence ou «stretching», ce mode concerne la vibration de la molécule le long de l'axe des liaisons. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique. Les vibrations d'élongation sont symbolisées par « ν ». Ces vibrations se situent dans la région du spectre allant de 4000 à 1000 cm^{-1} . Ce mode de vibration peut être symétrique ou asymétrique (Figure III.1).

III.3.1.1 vibration symétrique (ν_s): c'est une vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.

III.3.1.2 vibration asymétrique (ν_{as}): c'est une vibration avec une perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule ce qui exige plus d'énergie.

III.3.2 Déformation dans et hors du plan

Considérons la molécule H_2O (Figure III.1) en plus de la vibration d'élongation l'angle des liaisons peut varier : il y a flexion ou déformation. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées ou hors du plan.

La figure III.1 et la figure III.2 présente les modes de vibrations pour deux molécules H_2O et CH_2 .

Les vibrations de déformations sont d'intensité plus faible que celle d'élongation. Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins.

Chapitre III : vibration et propriétés physico-chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

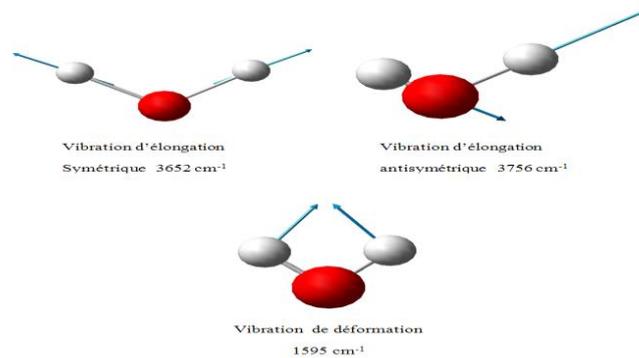


Figure III.1 Les modes propres de vibration de la molécule d'eau

Les différents modes de vibration du groupe méthylène (CH₂) ou plus généralement d'un carbone tétraédrique sont similaires, mais du fait de la présence d'autres substituant, il possède six modes (Figure III.2).

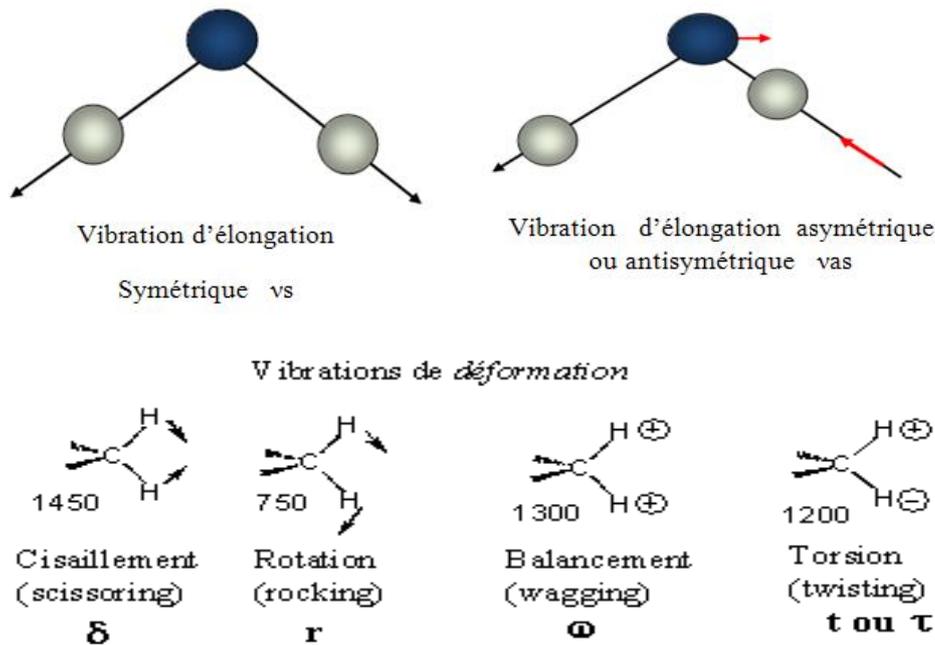


Figure III.2. Les modes propres de vibration moléculaire des molécules CH₂

III.3.2. Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration

Les fréquences d'élongation relation entre la fréquence d'oscillation, les masses atomiques et

la constante de force de la liaison, ce dernier se présente par l'équation suivante : $\nu = \frac{2}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

- $\nu = \text{fréquence de vibration}(cm^{-1})$

Chapitre III : vibration et propriétés physico-chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

- $c = \text{vitesse de la lumière } (\frac{cm}{s})$
- $K = \text{constante de force de la liaison } (\frac{dyne}{cm})$
- $\mu = \text{masse réduite } \mu = \frac{m_x m_y}{m_x + m_y}$

➤ Ordre de grandeur de k

On peut remarquer que la fréquence augmente avec la force de la liaison (k), et diminue quand la masse des atomes augmente.

➤ Influence de μ

L'augmentation de la masse réduite μ déplace logiquement la fréquence de vibration ν vers les basses fréquences. Ainsi, en passant de C-H à C-D, la fréquence est à peu près divisée par

➤ Influence de la multiplicité

La constante de force k augmente avec la multiplicité. On a donc $\nu_{C-C} < \nu_{C=C} < \nu_{C\equiv C}$ et ces fréquences sont très approximativement.

➤ Influence de la délocalisation

La délocalisation d'une double liaison diminue k et donc abaisse ν . Pour un carbonyle, par exemple, la conjugaison abaisse $\nu_{C=O}$ d'environ 40 cm^{-1}

➤ Influence des liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogènes apparaissent dans tout système contenant un groupe donneur de proton ($X-H$) et un groupe accepteur de proton (Y). Les liaisons hydrogène modifient la constante de force des deux groupes ; ainsi, les fréquences des vibrations d'élongation et de déformation angulaire sont modifiées.

Les bandes d'élongation $X-H$ se déplacent vers des fréquences plus basses et Avec un accroissement d'intensité et d'un élargissement de la bande.

Les liaisons hydrogène intramoléculaires se forment quand le donneur et l'accepteur de proton sont présents dans une même molécule ayant une configuration spatiale permettant le recouvrement des orbitales.

Chapitre III : vibration et propriétés physico-chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

Les liaisons hydrogène intermoléculaires impliquent l'association de deux ou de plusieurs molécules de composés identiques ou différents. Les liaisons intermoléculaires peuvent former les dimères ou des polymériques.

- **Influence de la tension stérique**

Lorsque l'oscillateur est lié à une structure tendue stériquement, sa fréquence de résonance est augmentée. Ainsi, la fréquence de vibration du C=O d'une cétone cyclique augmente quand la taille du cycle diminue.

III.3.3. Différentes zones du spectre en infrarouge

D'une manière générale, les masses des atomes étudiés en chimie organique (C, N, O...) sont quasiment identiques, de même, les énergies des liaisons sont relativement semblables, ce qui conduit à dégager différentes zones du spectre en fonction de l'absorption observée. La figure III.3 représente les différentes zones du spectre infrarouge :

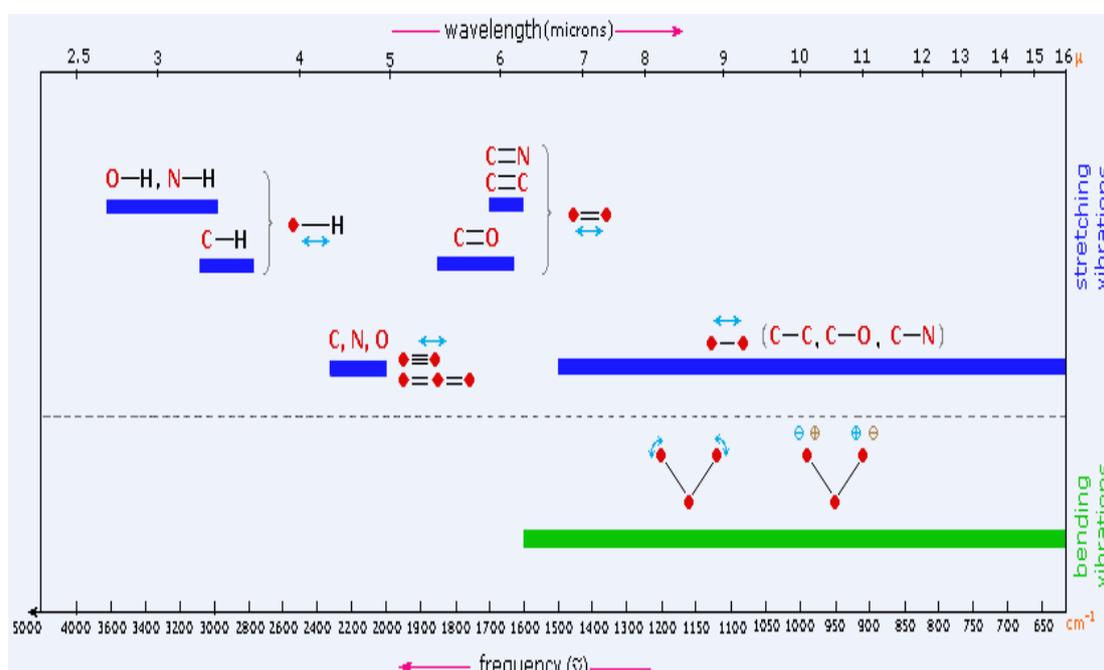


Figure III.3 Les différentes zones du spectre infrarouge

❖ Les vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H

En phase gazeuse, les vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H se présentent sous la forme d'une bande fine, respectivement entre 3590 et 3650 cm⁻¹ et 3862,94 cm⁻¹. En

Chapitre III : vibration et propriétés physico-chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

solution ou en liquide pur, les hydrogènes sont engagés dans des liaisons H, ce qui a pour effet, d'une part d'affaiblir la liaison (baisse du nombre d'onde) et d'autre part de provoquer un élargissement des raies par effet de solvation.

❖ Les vibrations d'élongation des liaisons C-H

Les bandes de vibration d'élongation des liaisons C-H s'étendent sur une plage allant de 2850 à 3100 cm^{-1} . Un des intérêts principaux est que les vibrations des liaisons C-H dépendent largement de l'atome de carbone portant l'hydrogène : les hydrogènes liés à un carbone saturé présentent leurs bandes de vibration en deçà de 3000 cm^{-1} , alors que dans le cas d'un carbone insaturé, ces bandes sont au-delà de 3000 cm^{-1} .

❖ Les vibrations d'élongation des liaisons C=O

La vibration d'élongation de la liaison C=O absorbe entre 1973 et 1951 cm^{-1} , région peu sollicitée par d'autres absorptions, et est donc facilement reconnaissable. De nombreuses informations peuvent être obtenues à partir de la position de la bande d'absorption.

❖ Les vibrations d'élongation des liaisons de vibration de déformation dans les composés aromatiques

Les vibrations de déformation ont en général une fréquence d'absorption plus basse et une intensité plus faible que les vibrations d'élongation, ce qui amène les bandes dans la zone d'empreinte digitale et rend leur repérage et leur analyse délicate. Toutefois, dans le cas des composés aromatiques, les bandes de déformation hors du plan, situées entre 680 et 900 cm^{-1} , sont intenses et permettent de déterminer les différentes substitutions du cycle aromatique.

III .4. Spectroscopie infrarouge de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ (Théorique)

L'objectif recherché dans notre travail de la spectroscopie IR est de mettre en évidence et séparer les divers types de mouvement de la molécule. A chacun des mouvements de la molécule correspond une fréquence de vibration. Les calculs théoriques de ces modes de vibration ont été faits après optimisation de la molécule à partir de la mécanique quantique en s'aidant de la méthode HF et la DFT.

Chapitre III :
vibration et propriétés physico-chimie du composé
 $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

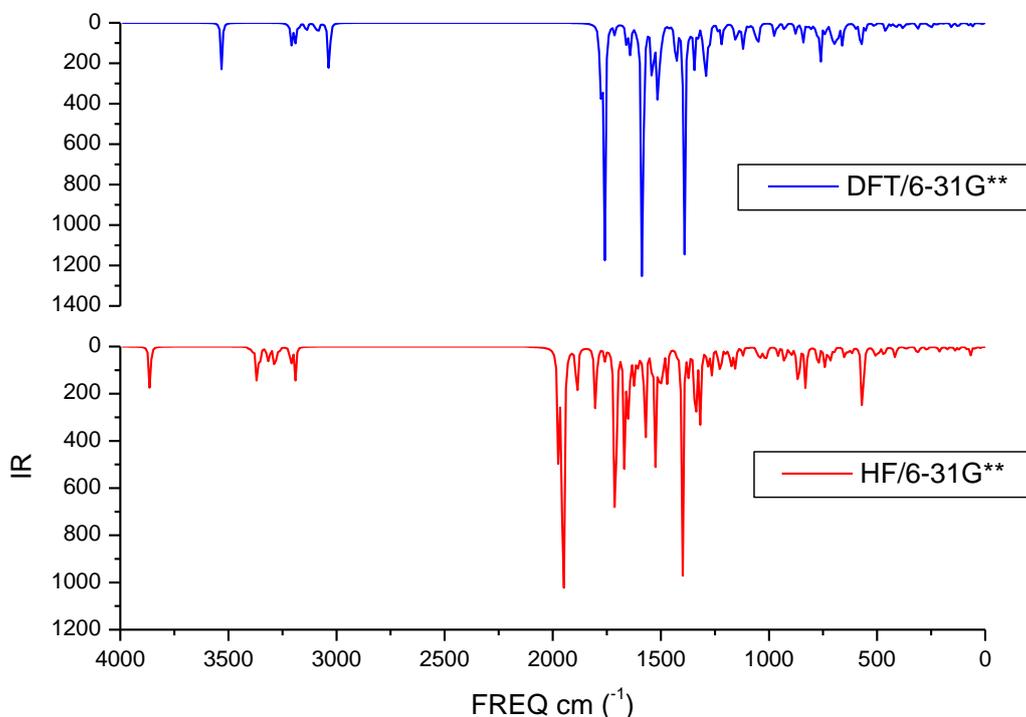


Figure III.4 Spectre IR de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ calculé par HF et B3LYP

Dans le **tableau III.1** sont rassemblées les fréquences calculées des modes normaux IR et la nature de mouvement des 123 modes de la molécule du $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ ainsi que les fréquences expérimentales.

Tableau III.1 Fréquences calculées des modes normaux IR et la nature de mouvement

HF			DFT			Prédiction de modes de vibration	
Fréquences calculées (cm-1)		IR	Fréquences calculées (cm-1)		IR		
Unscal	Scal		Unscal	Scal			
		0.870		0.975			
123	3862,94	3360,76	63,96	3531,28	3442,10	68,75	ν_{N-H} (100)
122	3406,01	2963,23	1,48	3246,58	3165,46	0,39	ν_{C-HA2} (98)
121	3403,61	2961,14	0,25	3239,05	3158,07	0,43	ν_{C-HA1} (96)
120	3391,38	2950,50	3,02	3228,75	3148,03	1,22	ν_{C-HA1} (94)
119	3390,68	2949,89	3,88	3220,01	3139,51	3,13	ν_{C-HA2} (94)
118	3370,21	2932,08	38,47	3209,88	3129,63	1,03	ν_{C-HA1} (99)
117	3360,59	2923,71	8,19	3207,99	3127,79	28,91	ν_{C-HA2} (98)
116	3354,75	2918,63	20,81	3193,85	3114,00	15,57	ν_{C-HA2} (98)
115	3342,68	2908,13	0,52	3189,57	3109,83	18,98	ν_{CH3as} (65) + $\nu_{CH3'as}$ (28)
114	3319,17	2887,68	16,86	3184,66	3105,04	0,94	ν_{C-HA2} (97)
113	3311,57	2881,07	14,03	3175,36	3095,98	7,73	ν_{CH3s} (20) + $\nu_{CH3'as}$ (70)
112	3287,14	2859,81	22,90	3142,08	3063,53	5,18	ν_{CH2as} (93)
111	3278,48	2852,28	12,19	3139,02	3060,54	12,61	ν_{CH3s} (38) + $\nu_{CH3'as}$ (60)
110	3265,60	2841,07	6,58	3094,71	3017,34	15,20	ν_{CH3as} (57) + $\nu_{CH3'as}$ (40)
109	3213,15	2795,44	14,70	3082,09	3005,09	8,95	ν_{CH2s} (93)
108	3208,97	2791,80	13,65	3037,55	2961,61	49,74	ν_{CH3s} (91)
107	3190,07	2775,36	40,50	3032,03	2956,23	39,27	$\nu_{CH3's}$ (88)
106	1973,37	1716,83	149,34	1779,47	1734,98	119,80	$\nu_{O=C}$ (79)
105	1951,78	1698,05	550,68	1760,58	1716,57	386,53	$\nu_{O=C}$ (83)

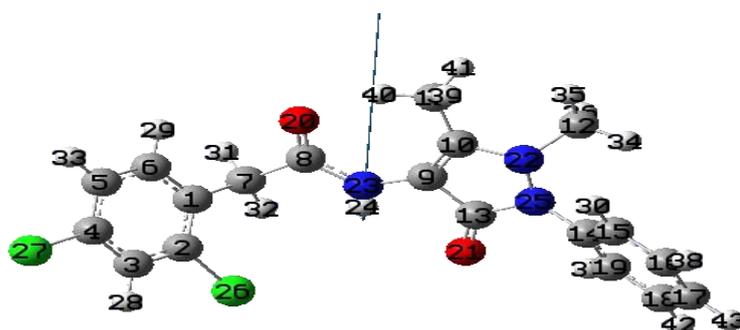
*Chapitre III :
vibration et propriétés physico-chimie du composé
C₁₉H₁₇Cl₂N₃O₂*

104	1888,43	1642,93	87,77	1712,70	1669,88	15,42	$\nu_{C-CA2}(31) + \nu_{C-CA1}(18) + \nu_{C=C}(16)$
103	1804,83	1570,20	56,67	1657,01	1615,58	42,62	$\nu_{C-CA1}(18) + \nu_{C-CA2}(35)$
102	1799,58	1565,63	43,29	1641,85	1600,80	2,32	$\nu_{C-CA2}(52) + \rho_{C-C-CA2}(31)$
101	1787,50	1555,13	3,16	1640,77	1599,75	41,08	$\nu_{C-CA1}(54)$
100	1758,85	1530,20	14,79	1609,75	1569,51	13,20	$\nu_{C-CA1}(51) + \rho_{C-C-CA1}(23)$
99	1710,36	1488,01	357,26	1585,30	1545,67	526,75	$\nu_{C9-N}(14) + \nu_{C8-N} + \delta_{C9-H-N}(60)$
98	1668,56	1451,65	141,04	1539,21	1500,76	125,59	$\nu_{C-CA2}(11) + \delta_{H-C-CA2}(48)$
97	1653,23	1438,31	96,61	1523,17	1485,09	14,22	$\delta_{CH3}(90) + \tau_{H-C12-N-N}(16)$
96	1642,20	1428,71	22,71	1518,15	1480,20	17,25	$\delta_{CH3}(92) + \delta_{CH3'}(16)$
95	1626,20	1414,65	38,32	1513,35	1475,57	118,79	$\delta_{H-C-CA1}(43)$
94	1620,42	1409,77	17,81	1503,73	1466,14	40,03	$\delta_{CH3}(59)$
93	1612,95	1403,27	5,67	1499,62	1462,13	4,71	$\delta_{H-C-CA2}(40) + \delta_{CH3}(11)$
92	1603,96	1395,45	5,88	1495,22	1457,84	4,71	$\delta_{CH2}(22) + \delta_{CH3'}(22) + \delta_{CH3}(23)$
91	1602,99	1394,60	20,44	1493,13	1455,80	13,56	$\delta_{CH2}(59)$
90	1589,51	1382,87	7,51	1462,15	1425,60	2,79	$\delta_{CH3'}(13) + \delta_{CH3}(70)$
89	1572,70	1368,25	155,71	1430,29	1394,53	79,71	$\delta_{CH3'}(58)$
88	1543,14	1342,53	19,31	1423,26	1387,68	15,48	$\nu_{C-CA1}(35) + \delta_{H-C-CA1}(23) + \delta_{C-C-CA1}(10)$
87	1526,05	1327,66	150,37	1391,67	1356,88	384,71	$\nu_{C9-N}(18) + \nu_{C14-N}(12) + \delta_{C9-C10-N}(15)$
86	1509,76	1313,49	43,09	1375,02	1340,64	10,97	$\nu_{C14-N}(13)$
85	1494,32	1300,06	65,65	1362,97	1328,90	4,43	$\nu_{C-CA2}(13) + \nu_{C=C}(12) + \rho_{H-C-CA2}(40)$
84	1470,36	1279,21	42,47	1357,10	1323,17	9,22	$\nu_{C-CA1}(18) + \tau_{H-C7-C8-N}(31)$
83	1424,71	1239,50	5,77	1343,93	1310,33	65,78	$\nu_{C-CA2}(14) + \delta_{H-C-CA2}(26)$
82	1399,71	1217,75	287,36	1328,31	1295,10	15,99	$\nu_{C-CA1}(31) + \tau_{H-C7-C8-N}(26)$
81	1370,98	1192,75	31,63	1303,11	1270,53	53,54	$\delta_{C9-H-N}(11) + \delta_{H-C-CA1}(19) + \delta_{H-C7-C8}(12)$
80	1340,94	1166,61	101,48	1292,36	1260,05	72,54	$\rho_{H-C-CA1}(48)$
79	1338,16	1164,20	42,36	1277,22	1245,29	55,80	$\nu_{C10-N}(16)$
78	1328,89	1156,13	2,14	1234,13	1203,28	13,98	$\delta_{C10-N-N}(15) + \tau_{H-C12-N-N}(14)$
77	1316,95	1145,75	95,82	1223,16	1192,58	1,75	$\nu_{C-CA1}(17) + \nu_{C1-C7}(16) + \delta_{H-C-CA1}(15)$
76	1292,51	1124,48	6,02	1217,12	1186,69	33,81	$\nu_{C9-N}(10) + \nu_{N-C10}(12) + \nu_{N-N}(10)$
75	1280,92	1114,40	20,52	1203,39	1173,31	4,47	$\delta_{H-C-CA2}(40)$
74	1268,68	1103,75	5,83	1187,61	1157,92	0,59	$\nu_{C-CA2}(17) + \delta_{H-C-CA2}(79)$
73	1264,41	1100,04	30,26	1176,44	1147,03	1,04	$\delta_{H-C-CA1}(47)$
72	1237,12	1076,29	8,37	1158,56	1129,60	21,71	$\delta_{CH3}(16) + \tau_{H-C12-N-N}(43)$
71	1224,01	1064,89	49,38	1150,19	1121,44	22,40	$\nu_{C10-N}(12) + \delta_{C7-C8-H}(19)$
70	1212,70	1055,05	0,33	1133,66	1105,32	14,35	$\tau_{H-C12-N-N}(25)$
69	1198,50	1042,70	8,28	1118,91	1090,94	36,58	$\nu_{C-CA1}(34) + \delta_{H-C-CA1}(14)$
68	1182,61	1028,87	5,91	1109,70	1081,96	8,50	$\nu_{C-CA2}(31) + \nu_{C=C}(11)$
67	1175,25	1022,47	21,94	1089,69	1062,45	6,11	$\nu_{C12-N}(15) + \delta_{C8-N-C9}(11) + \tau_{H-C10-C11-N}(15)$
66	1158,87	1008,22	27,65	1072,29	1045,48	3,75	$\delta_{CH3}(13) + \tau_{H-C11-C10-N}(55) + \tau_{H-C10-C11-N}(12)$
65	1156,59	1006,23	6,91	1063,89	1037,29	4,01	$\nu_{N-N}(11) + \delta_{C-C-CA2}(14)$
64	1147,69	998,49	2,69	1060,21	1033,71	30,48	$\delta_{C-C-CA1}(50)$
63	1122,70	976,75	7,59	1047,03	1020,85	24,85	$\nu_{C-CA2}(32)$
62	1120,66	974,97	5,23	1016,10	990,70	0,18	$\nu_{C-CA2}(24) + \delta_{C-C-CA2}(49)$
61	1103,02	959,63	0,34	995,12	970,24	0,14	$\tau_{H-C-C-CA2}(69)$
60	1091,71	949,79	0,94	975,54	951,15	16,58	
59	1089,54	947,90	0,19	972,87	948,55	1,73	$\tau_{H-C-C-CA2}(53) + \tau_{C-C-C-CA2}(14)$
58	1051,84	915,10	16,38	964,25	940,14	5,14	$\tau_{H-C7-C8-N}(23)$
57	1044,43	908,65	1,80	961,03	937,01	5,54	$\tau_{H-C-C-CA1}(48)$
56	1036,81	902,02	13,50	931,03	907,75	7,84	$\tau_{H-C7-C8-N}(13)$
55	1023,28	890,25	14,12	920,23	897,22	5,03	$\tau_{H-C-C-CA2}(59)$
54	1009,87	878,59	15,09	878,22	856,27	13,43	$\tau_{H-C-C-CA1}(71)$
53	959,33	834,62	11,65	872,21	850,41	6,34	$\delta_{C1-C7-C8}(15) + \delta_{H-C-CA1}(17)$
52	950,37	826,82	0,19	850,99	829,72	1,35	$\omega_{H-C-C-CA2}(81)$
51	927,23	806,69	30,61	842,94	821,87	33,40	$\nu_{CL-C2}(11) + \delta_{C-C-CA1}(11) + \omega_{H-C-C-CA1}(27)$
50	898,71	781,88	15,03	818,96	798,49	7,91	$\omega_{H-C-C-CA1}(10)$
49	872,94	759,46	9,18	802,96	782,89	8,44	$\omega_{H-C-C-CA1}(31)$
48	863,91	751,60	71,95	780,93	761,41	20,47	$\nu_{CL-C2}(10) + \beta_{O-C7-N-C8}(12)$
47	837,28	728,43	0,52	762,32	743,26	71,10	$\omega_{H-C-C-CA2}(40)$
46	830,11	722,20	59,94	738,68	720,21	20,74	$\tau_{H-N-C9-C10}(12) + \beta_{O-C7-N-C8}(34) + \beta_{O-C9-N-C13}(25)$
45	774,86	674,13	18,31	710,06	692,31	26,58	$\omega_{H-C-C-CA2}(14) + \tau_{C-C-C-CA1}(10)$
44	770,40	670,25	14,11	705,88	688,23	2,35	$\tau_{H-N-C9-C10}(13) + \omega_{H-C-C-CA2}(14) + \tau_{C-C-C-CA1}(22)$
43	743,83	647,13	20,02	698,87	681,40	28,06	$\delta_{C-C-CA1}(11) + \tau_{H-N-C9-C10}(25)$
42	738,12	642,16	13,64	683,64	666,55	42,42	$\delta_{C-C-CA1}(13) + \tau_{H-N-C9-C10}(23) + \tau_{C-C-C-CA1}(11)$
41	718,63	625,21	27,82	667,34	650,66	2,69	$\nu_{N-C9}(10) + \nu_{N-N}(12) + \delta_{O-C13-C9}(12)$
40	700,50	609,43	9,11	660,74	644,22	29,23	$\delta_{C-N-NA2}(26) + \delta_{C-C-CA2}(19)$
39	677,36	589,30	0,21	648,73	632,51	7,68	$\nu_{C1-C7}(11) + \delta_{C-C-CA1}(18)$
38	652,45	567,63	11,58	631,13	615,35	0,33	$\delta_{C-C-CA2}(71)$
37	640,95	557,63	5,35	600,60	585,59	9,17	$\nu_{C10-C11}(18) + \beta_{O-C9-N-C13}(10)$

Chapitre III : vibration et propriétés physico-chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

36	630,28	548,34	8,08	578,41	563,95	11,25	$\tau_{C9-C10-N-N}(23) + \beta_{C12-N-C10-N}(11) + \beta_{C11-N-C9-C10}(18)$
35	614,70	534,78	7,09	574,04	559,69	42,61	$\delta_{C13-N-N}(12) + \beta_{CL-C-C-CA1}(16)$
34	569,31	495,30	80,41	554,07	540,22	9,75	$\delta_{O-C8-N}(10) + \tau_{C-C-C-CA1}(11) + \beta_{CL-C-C-CA1}(36)$
33	561,42	488,44	22,97	513,25	500,42	6,73	$\omega_{H-C-C-CA2}(12) + \tau_{C-C-C-CA2}(17) + \beta_{C15-C19-C14-N}(21)$
32	511,43	444,94	12,34	462,7	451,17	7,24	
31	502,23	436,94	9,38	459,79	448,30	4,68	$\delta_{C-C-CA2}(10) + \tau_{C-C-C-CA1}(11)$
30	491,18	427,33	5,84	455,20	443,82	4,47	$\delta_{CL-C-CA1}(12)$
29	467,82	407,00	17,33	435,93	425,03	3,53	$\delta_{C9-N-C8}(14)$
28	458,93	399,27	0,35	420,92	410,39	1,20	$\tau_{H-C-C-CA2}(14) + \tau_{C-C-C-CA2}(58)$
27	444,74	386,92	0,47	412,60	402,29	8,97	$\nu_{CL-C2}(18) + \delta_{C-C-CA1}(19)$
26	430,81	374,81	2,01	394,61	384,75	2,99	$\nu_{CL-C4}(31) + \delta_{CL-C-CA1}(21)$
25	415,36	361,36	17,94	378,53	369,07	12,28	$\delta_{N-C10-C9}(16)$
24	372,23	323,84	1,16	359,83	350,83	1,06	$\tau_{C-C-C-CA1}(14) + \beta_{CL-C-C-CA1}(10)$
23	360,54	313,67	3,35	351,42	342,63	1,80	$\delta_{C7-C8-N}(18) + \delta_{C11-C10-N}(33)$
22	316,42	275,29	6,72	313,28	305,45	13,72	$\delta_{O-C9-C13}(12)$
21	310,85	270,44	4,65	298,48	291,02	0,21	$\delta_{O-C9-C13}(10) + \delta_{C10-N-C12}(12)$
20	299,33	260,4	1,92	287,31	280,13	1,03	$\delta_{CL-C-CA1}(10)$
19	272,83	237,36	3,29	259,76	253,27	6,59	$\tau_{C-C-C-CA2}(20)$
18	265,66	231,12	2,02	247,76	241,57	5,72	$\delta_{C10-N-C9}(12) + \tau_{H-C12-N-N}(10) + \tau_{C-C-C-CA2}(15)$
17	244,06	212,3	0,64	225,36	219,73	0,93	$\delta_{C8-N-C9}(17) + \tau_{C-C-C-CA2}(12)$
16	222,86	193,89	1,76	224,19	218,59	2,79	$\tau_{H-C12-N}(20)$
15	209,49	182,26	6,64	206,76	201,59	0,64	$\delta_{CL-C-CA1}(64)$
14	193,86	168,66	0,34	194,89	190,02	0,97	$\delta_{CL-C-CA1}(18) + \tau_{H-C10-C11-N}(43)$
13	186,87	162,58	0,53	173,98	169,63	0,03	$\tau_{C-C-C-CA1}(24) + \beta_{CL-C-C-CA1}(58)$
12	174,56	151,87	3,07	160,85	156,83	0,87	$\tau_{C9-C10-N-N}(17) + \tau_{C8-N-C9-C10}(14) + \beta_{C11-N-C9-C10}(19)$
11	153,14	133,23	1,14	154,41	150,55	7,96	$\delta_{N-N-C14}(10) + \beta_{C12-N-C10-N}(17) + \beta_{C15-C19-C14-N}(12)$
10	137,69	119,79	4,99	129,15	125,92	3,70	$\delta_{C10-N-C9}(19) + \beta_{C12-N-C10-N}(12) + \beta_{C13-N-C14-N}(13)$
9	121,84	106,00	3,29	121,16	118,13	2,94	$\delta_{C1-C7-C8}(18) + \tau_{C-C-C-CA1}(17)$
8	85,34	74,25	2,38	83,95	81,85	0,44	$\tau_{C-C-C-CA1}(14) + \tau_{C1-C7-C8-N}(10) + \beta_{C13-N-C14-N}(17)$
7	68,33	59,45	11,48	75,82	73,92	3,13	$\delta_{C10-N-C9}(21) + \delta_{N-N-C14}(28) + \tau_{C8-N-C9-C10}(10)$
6	59,86	52,08	0,35	58,84	57,37	2,05	$\tau_{N-N-C14-C15}(62)$
5	49,54	43,10	1,65	56,23	54,82	3,37	$\tau_{C8-N-C9-C10}(15)$
4	40,68	35,40	0,89	31,30	30,52	0,32	$\tau_{C10-N-N-C14}(23) + \tau_{C1-C7-C8-N}(33)$
3	23,38	20,34	0,90	15,69	15,30	1,92	$\delta_{C1-C7-C8}(10) + \tau_{C10-N-N-C14}(10) + \tau_{C9-N-C7-C8}(16)$
2	20,02	17,42	1,07	13,94	13,59	0,63	$\tau_{C-C-C-CA2}(28) + \tau_{C2-C1-C7-C8}(33) + \tau_{C1-C7-C8-N}(10)$
1	7,99	6,95	0,32	8,97	8,75	0,04	$\tau_{C10-N-N-C14}(33) + \tau_{C8-N-C9-C10}(13) + \tau_{C1-C7-C8-N}(34)$

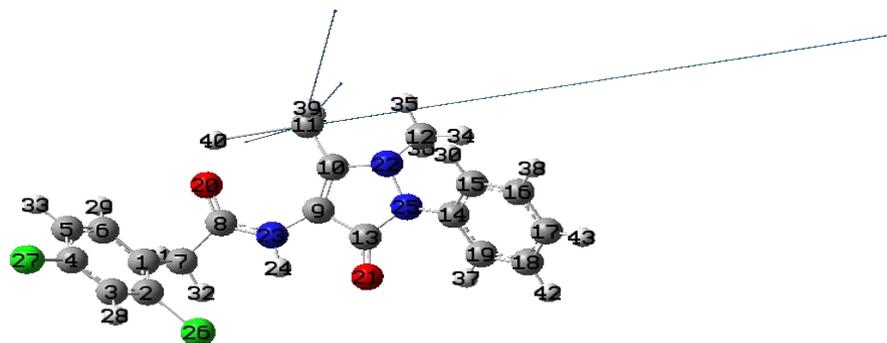
III.5. Représentation de différentes modes théoriques de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$



Mode N° 123 (3531.28 cm⁻¹) (Asymétrique)

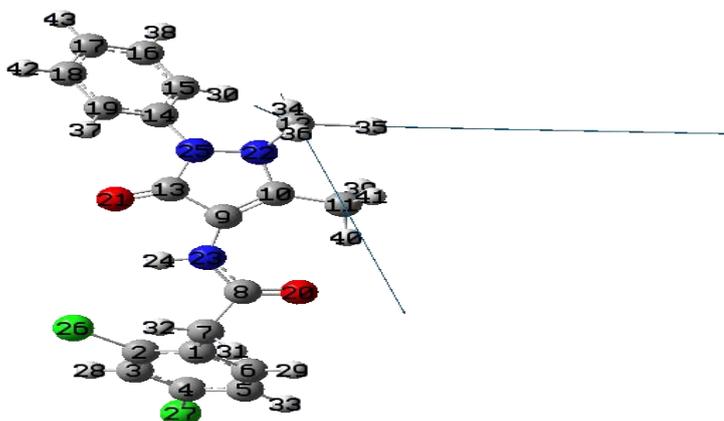
Mouvement élongation des liaisons N-H

Chapitre III :
vibration et propriétés physico-chimie du composé
 $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$



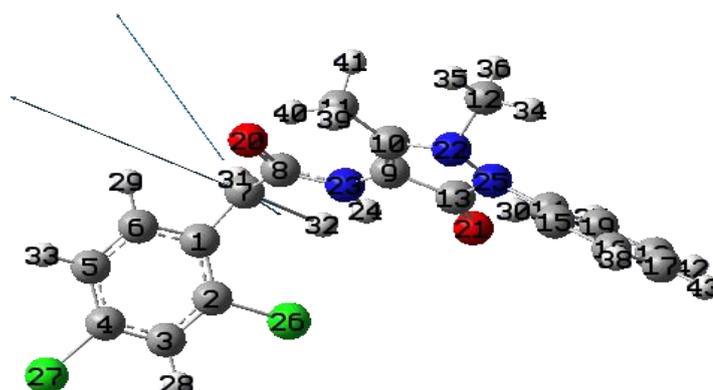
Mode N° 115 (3189,57 cm⁻¹) (Asymétrique)

Mouvement élongation des liaisons CH3



Mode N° 113 (3175,36 cm⁻¹) (Asymétrique)

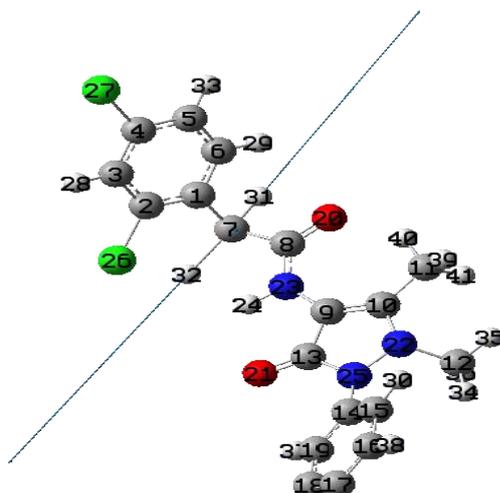
Mouvement élongation des liaisons CH3'



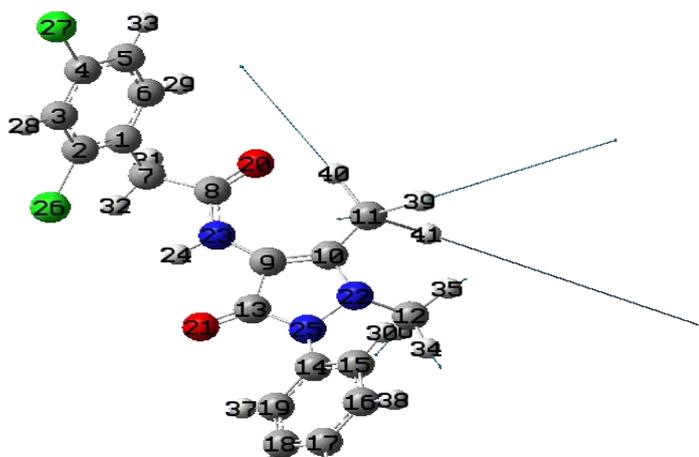
Mode N° 112 (3142,08 cm⁻¹) (Asymétrique)

Mouvement élongation des liaisons CH2

Chapitre III :
vibration et propriétés physico-chimie du composé
 $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

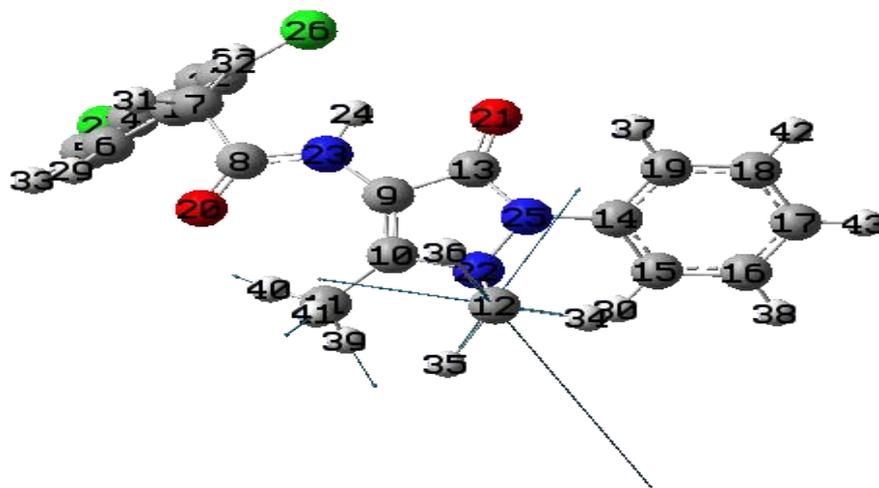


Mode N° 109 (3082,94 cm⁻¹) (symétrique)
Mouvement élongation des liaisons CH₂ des méthyles



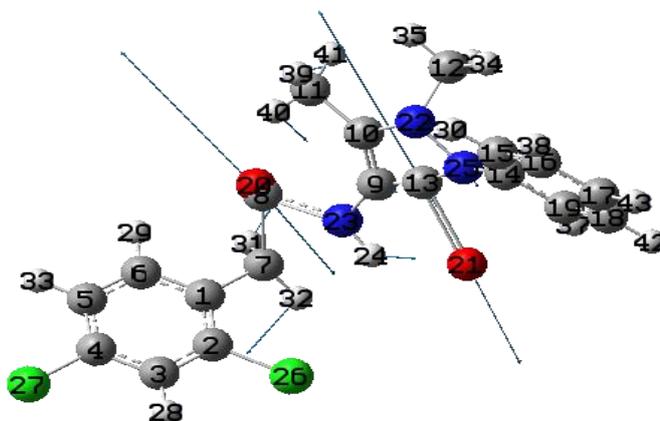
Mode N° 108 (3037,55 cm⁻¹) (symétrique)
Mouvement élongation des liaisons CH₃

Chapitre III :
vibration et propriétés physico-chimie du composé
 $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$



Mode N° 107 (3032,03 cm-1) (symétrique)

Mouvement élongation des liaisons CH3'

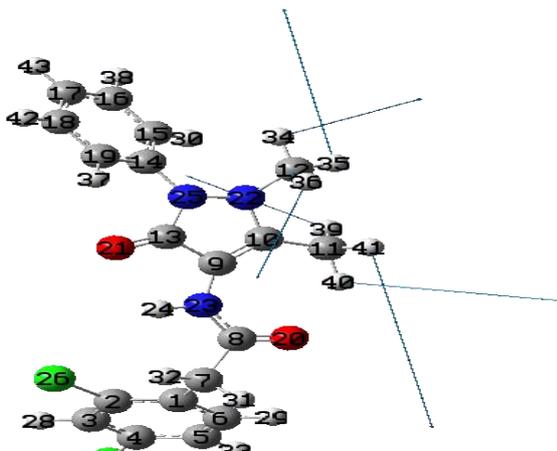


Elongation C=O (1760.58)

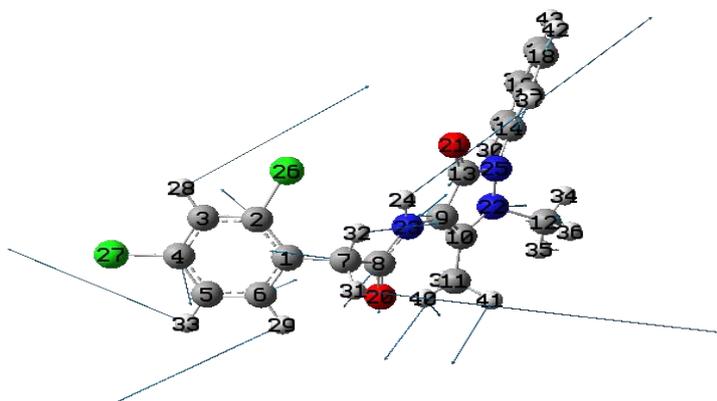
Mode N° 105 (1760,58 cm-1)

Mouvement élongation des liaisons C=O

Chapitre III :
vibration et propriétés physico-chimie du composé
 $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

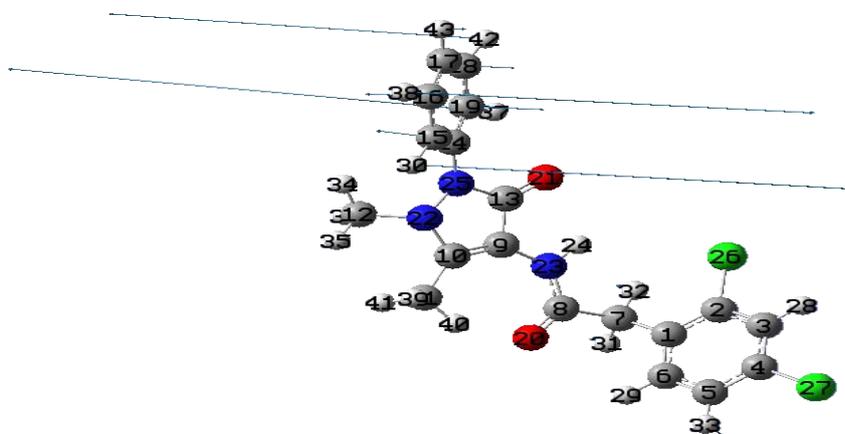


Mode N° 96 (1518.14 cm-1)
Cisaillement (CH3, CH3')



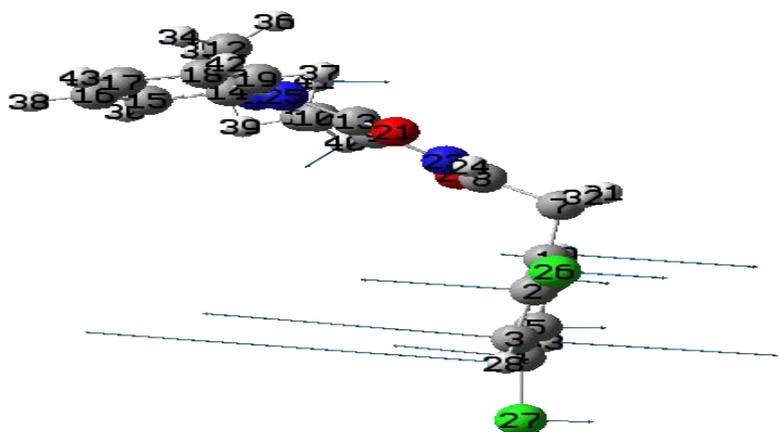
Mode N° 80 (1292.36 cm-1)
Rotation ($\rho_{H-C-CA1}$)

Chapitre III :
vibration et propriétés physico-chimie du composé
 $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$



Mode N° 52 (850.99 cm^{-1})

Balancement ($\omega_{H-C-C-CA2}$)



Mode N° 09 (121.16 cm^{-1})

Torsion ($\tau_{C-C-C-CA1}$)

III.6. Etude des propriétés physico-chimie

La théorie la plus utilisée par les chimistes est la théorie de l'orbitale moléculaire(OM). Les orbitales de frontières dans une molécule sont appelés HOMO et LUMO. Les plus orbitales moléculaires occupées (HOMO) et le plus faible moléculaire inoccupé (LUMO). Ces derniers jouent un rôle intéressant dans les propriétés électriques et optiques et dans les réactions chimiques [2].

Chapitre III : vibration et propriétés physico-chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

Le HOMO est l'orbital qui agit principalement comme donneur d'électrons et LUMO en tant qu'accepteur d'électron représente la capacité d'obtenir un électron [3]. Quand l'écart énergétique HOMO-LUMO est élevé, l'écoulement des électrons à l'état d'énergie plus élevée est difficile (stable), ce qui rend la molécule dure et moins réactif. D'autre part, le gap énergétique HOMO-LUMO plus faible, a pour conséquence un écoulement facile des électrons, ce qui rend la molécule molle. Les énergies HOMO et LUMO sont utilisées pour déterminer les descripteurs des réactivités globales, tels que le potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA), l'indice d'électrophile (ω), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ) et la dureté (η).

Dans les approches de la théorie de l'orbitale moléculaire simple, l'énergie de HOMO (E_{HOMO}) est lié à (IP) et l'énergie de LUMO (E_{LUMO}) est lié à (EA) par le théorème de Koopmann avec ($IP = -E_{HOMO}$ et $EA = -E_{LUMO}$) [4-8].

$$\chi = \frac{IP+EA}{2} = -\frac{[E_{LUMO}+E_{HOMO}]}{2} \quad \text{(III.1)}$$

$$\mu = -\frac{[IP+EA]}{2} \quad \text{(III.2)}$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad \text{(III.3)}$$

$$\eta = \frac{[IP-EA]}{2} \quad \text{(III.4)}$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad \text{(III.5)}$$

Une molécule à faible potentiel est un bon électrophile. Une molécule dure à un grand gap et ce qui possède un petit gap est une molécule molle.

D'après des calculs théorique fais avec les deux méthodes DFT/B3LYP et HF associer à la base 631G** on conclure que la méthode B3LYP a donné une estimation ΔE beaucoup plus petite que la méthode HF, les valeurs respectives sont **11,5830508eV** et **4,77166835eV**. Les autres paramètres sont cités dans le tableau III.2 tel que μ, η et IP .

Tableau III.2 Energie de gap (ΔE), potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA), l'indice d'électrophile (ω), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ) et la dureté (η) de [2-(2,4-Dichlorophenyl)-N-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)] calculées par HF et B3LYP au niveau 6-31G(d, p)

Paramètres	HF	B3LYP
E_{HOMO} (eV)	-8,4660651	-5,7283966

Chapitre III : vibration et propriétés physico-chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

E_{LUMO} (eV)	3,116985685	-0,956728212
$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ (eV)	11,5830508	4,77166835
μ (D)	2,055802405	4,0731
IP (eV)	8,4660651	5,7283966
EA (eV)	-3,116985685	0,956728212
χ (eV)	2,67453971	3,34256241
η (eV)	5,79152539	2,38583419
S (eV)	0,086333041	0,209570305
ω (eV)	0,364871363	3,476801464

La représentation des orbitales moléculaires sont illustrés dans la figure III.5, montre que l'orbitale HOMO est localisé sur l'hétérocycle et le phenyl alors que l'orbitale LUMO est situé au niveau de Dichlorophenyl.

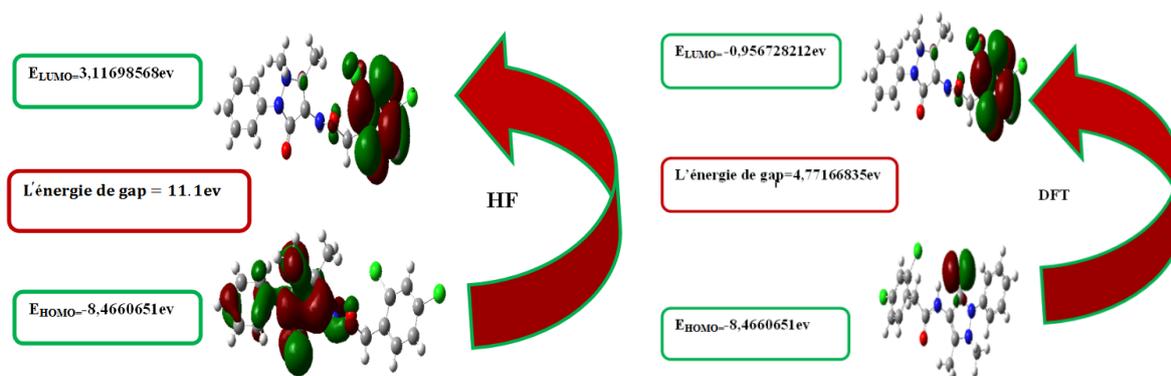


Figure III.5.Présentations des orbitales moléculaires

III.7. Propriétés optiques non linéaires de $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

Une grande famille de molécules organiques présentant de forte réponse non linéaire quadratique est basée sur une structure du type accepteur- π -donneur où deux groupements respectivement accepteur et donneur d'électrons sont reliés par un réseau de liaisons π . Ce type de molécules présente généralement un fort moment dipolaire et est appelé « push-pull » [9].



Figure III.6.Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système π conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A).

Chapitre III : vibration et propriétés physico-chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

Les équations complètes pour calculer la grandeur du moment dipolaire total (μ_{tot}), la polarisabilité totale (α_{tot}) et le premier ordre de l'hyper polarisabilité (β_{tot}), en utilisant les composantes x, y, z du programme Gaussienne 09 sont les suivantes:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad \text{(III.6)}$$

$$\alpha_{tot} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad \text{(III.7)}$$

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad \text{(III.8)}$$

Où :

- $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$
- $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz}$
- $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz}$

Cependant, les valeurs β et α sont exprimées en unités atomiques (a.u), de sorte qu'elles ont été converties en unités électroniques (esu).

- $\alpha : 1 \text{ a.u} = 0.1482 * 10^{-24} \text{ esu}$
- $\beta : 1 \text{ a.u} = 8.6393 * 10^{-33} \text{ esu}$

Nous avons regroupé les résultats des propriétés ONL obtenus dans le tableau **III. 3**. On remarque que maximum valeur du moment dipolaire (**4,0731 D**) a été obtenue avec la méthode DFT. A partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, et secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes du champ électrique.

Dans l'approche ab initio et de la DFT réalisée par GAUSSIAN09, Les dérivées secondes de l'énergie sont calculées analytiquement. Dans le tableau **III. 3**. Il apparaît clairement que la plus grande valeur de la polarisabilité est obtenue en utilisant la méthode d'HF est **$3,30 \times 10^{-23} \text{ esu}$** . La méthode d'HF donne des valeurs d'hyper polarisabilités du premier ordre β plus petites par rapport à celles obtenues par la DFT.

Tableau III. 3. Propriétés optiquement non linéaires

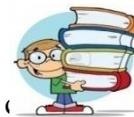
Paramètres	HF	B3LYP
μ_x	1,6826	3,0266
μ_y	1,0306	2,7057
μ_z	-0,5771	0,3298
$\mu(D)$	2,0559	4,0731
α_{xx}	308,9909258	317,4527053
α_{xy}	-12,4662549	-32,1951553
α_{yy}	205,6432631	245,5984288

Chapitre III :
vibration et propriétés physico-chimie du composé
 $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

α_{xz}	27,9057478	-7,5332595
α_{yz}	15,1051146	19,2145689
α_{zz}	152,8936485	192,8661239
α_{tot} (a.u)	222,5092791	251,9724193
$\alpha_{tot} \cdot 10^{-23}$ (esu)	3,30	3,73
β_{xxx}	26,1824093	-973,7061015
β_{xyx}	-129,2139842	122,3691487
β_{xyy}	98,6502627	203,4216279
B_{yyy}	70,1867883	11,3074391
B_{xxz}	67,0746608	-130,105596
B_{xyz}	-41,6157111	-17,1884175
β_{yyz}	-60,5021875	4,8635676
β_{xzz}	-42,9273271	13,3545491
β_{yzz}	-9,0417347	75,7163126
β_{zzz}	-68,8618082	0,0749831
β_{tot} (a.u)	123,3767647	-795,2704487
$\beta_{tot} \cdot 10^{-30}$ (esu)	1,07	6,87

Chapitre III : vibration et propriétés physico-chimie du composé $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$

Bibliographies



- [1] **R. M. Sil Verstein**, G. C. Basler, T.C. Morill, Identification spectrométrique de (organique, Editeur WILEY & SONS 1991.
- [2] **I. Fleming**, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Wiley, London, 1976.
- [3] **S.W. Xia**, X. Xu, Y.L. Sun, Y.L. Fan, Y.H. Fan, C.F. Bi, D.M. Zhang, L.R. Yang, Chin. J. Struct.Chem. 25 (2006) 849.
- [4] **R.S. Mulliken**, J. Chem. Phy. 2 (1934) 782.
- [5] **R.G. Parr**, R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 7512.
- [6] **R.G. Parr**, W. Yang, Density functional theory for atoms and molecules, Oxford University Press, New York, 1982.
- [7] **R.G. Parr**, L. von Szentpaly, S. Liu, Electrophilicity index. J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 1922–1924.
- [8] **J. Padmanabhan**, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, Electrophilicity-based charge transfer descriptor. J. Phys. Chem. A 111 (2007) 1358–1361.
- [9] **B.L.Davydov**, L.D.Dekacheva, V.V.Dunina, M.E.Zhabotinski, V.F.Zolin, L.G.Koreneva et M.A.Samokhina. JETP Lettres, 12, 16, 1970 .

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce mémoire nous a permis, en premier point, de déterminer la structure absolue de la molécule $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_2$ à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

A partir des méthodes de calcul basées sur la DFT et HF, nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique de la molécule en utilisant la base 6-31G** pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction de rayon X.

Les longueurs des liaisons ainsi que les angles de valence obtenues par l'analyse structurale sont en bon accord avec les distances et les angles théoriques. Ceci témoigne de la qualité de la structure retenue.

L'analyse HS et les tracés d'empreintes digitales sont un moyen unique de comprendre la contribution des différents types d'interactions dans la structure cristalline.

Dans la deuxième partie, plusieurs approches ont été visées dans notre travail l'une porte sur l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal et l'autre sur une étude théorique par modélisation. Pour la première partie de l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal, L'analyse HS et les tracés d'empreintes digitales sont un moyen unique de comprendre la contribution des différents types d'interactions dans la structure cristalline.

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

En troisième point, Spectroscopie IR expérimentale et modes normaux calculés à partir de la DFT et HF. La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique bien adaptée pour le calcul des modes de vibration et donne des résultats très proches de l'expérience. Les calculs théoriques de spectroscopie IR ont permis l'identification des différents modes de vibration des mouvements de la molécule.

Abstract

We report here the crystal structure of **[2-(2, 4-Dichlorophenyl)-N-(1, 5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2, 3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)]** compound. The crystal structure has been determined by X-ray diffraction. The compound crystallizes in the triclinic system with space group $C2/c$ and cell parameters: $a=25.1853$ (5) Å, $b = 8.18108$ (9) Å, $c = 21.0978$ (4) Å, $\alpha = 90$ (0.000)°, $\beta = 119.772$ (3)°, $\gamma = 90$ (0.000)°, $V = 3773.26\text{Å}^3$ and $Z = 8$. The structure has been refined to a final $R = 0.0200$ for 3012 observed reflections.

Theoretical calculations in the ground state have been carried out for the compound studied using the Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT) (B3LYP) with 6-311G (d,p) basis sets. Calculation of IR spectroscopy held in quantum Chemistry allowed the attribution of frequencies to the different vibrational modes of the molecule.

The molecule exhibits intra and intermolecular hydrogen bond of type H–H...O, C–H...Cl and C–Cl. The intermolecular interactions within this compound have been studied using the Hirshfeld surface. Calculations of IR spectroscopy held allowed the attribution of frequencies to the different vibration modes of the molecule.

Key Word: X ray diffraction, Quantum Chemistry, DFT, thiazolidinone. IR spectroscopy, the Hirshfeld, spectroscopic IR and ONL.

Résumé

Nous rapportons ici la structure cristalline du composé organique **[2-(2,4-Dichlorophenyl)-N-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)]**. Cette structure a été déterminée par diffraction des rayons X. Le composé cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système triclinique avec $Z = 8$, les *paramètres* de mailles sont : $a = 25.1853$ (5)Å, $b = 8.18108$ (9) Å, $c = 21.0978$ (4) Å, $\alpha = 90$ (0.000)°, $\beta = 119.772$ (3)°, $\gamma = 90$ (0.000)°, $V = 3773.26\text{Å}^3$. *La structure cristalline a été affinée* jusqu'à un résidu R de 0.0200 pour 3012 réflexions observées.

Les calculs théoriques ont été réalisées à l'aide de l'approximation Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (B3LYP) avec 6-31G (d, p).

Les calculs théoriques de spectroscopie ont permis l'identification des différents modes de vibration de la molécule. La molécule présente une liaison hydrogène intra et intermoléculaire de type H–H...O, C–H... et

C–Cl. Les interactions intermoléculaires dans ce composé ont été étudiées en utilisant la surface de Hirshfeld. Les calculs de spectroscopie IR ont permis d'attribuer des fréquences aux différents modes de vibration de la molécule.

Mots clés : diffraction des rayons X, mécanique quantique, DFT, spectroscopie IR, Hirshfeld, IR spectroscopique et ONL.

الملخص

في هذا الملخص نوضح البنية البلورية لمركب عضوي **[2-(2,4-Dichlorophenyl)-N-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)]**. لقد تحصلنا علي هذه البنية عن طريق انعراج الأشعة السينية. المركب يتبلور في المجموعة الفضائية (الزمرة) $C2/c$ ثلاثية الميل و عدد الجزيئات هو $Z = 8$ ' أبعاد هذه الأخيرة هي

$$a = 25.1853 (5) \text{ \AA}, b = 8.18108 (9) \text{ \AA}, c = 21.0978 (4) \text{ \AA}, \alpha = 90 (0.000)^\circ, \beta = 119.772 (3)^\circ, \gamma = 90 (0.000)^\circ, V = 3773.26 \text{ \AA}^3$$

وقدمت الحسابات النظرية باستخدام طريقتين HF و DFT. باستعمال القاعدة G**631 تتم مقارنة النتائج النظرية المتحصل عليها مع الأشعة السينية. المركب يظهر روابط هيدروجينية داخلية و خارجية من نوع C-H.....O , Hirshfeld. قمنا بدراسة بواسطة الأشعة تحت الحمراء من اجل تحديد مختلف الاهتزازات داخل المركب.

الكلمات الافتتاحية

انعراج الأشعة السينية, الميكانيك الكوانتي , نظرية تابع دالة الكثافة. الأشعة تحت الحمراء , Hirshfeld, الأشعة تحت الحمراء الطيفية و ONL

