

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 : **OULD KADA MOHAMED**

Sur le thème :

***Etude Structurale et Vibrationnelle d'un Deux
Nouveaux Composes ($C_{14}H_{12}ClNO$ et $C_{15}H_{15}NO$
)a Propriétés Optiques Non Linéaires***

Soutenu le 18 /06/2014 devant le jury:

Mr M.Elkeurti Maître de Conférences (Université de Saïda) Président
Melle N.Benhalima Maitre de Conférences (Université de Saïda) Encadreur
Mr : M. Chahroui Maitre de Conférences (Université de Saïda) Examineur
Mr : H. BoutalebMaître de Conférences (Université de Saïda) Examineur

Année Universitaire 2013- 2014

Dédicace

A mon cher Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A ma très chère mère

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessés de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que J'aime.

Et à ma promotion

Je dédie ce mémoire

REMERCIEMENT

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur Melle. **N.BENHALIMA**, Maître de conférences « B » à l'université Dr TAHAR MOULAY DE SAÏDA, qui a supervisé ce travail de recherche dont elle est l'initiateur. Je la remercie pour son savoir, ces critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.

J'adresse un vif remerciement à Monsieur **M.ELKEURTI** Maître de Conférences (Université de Saida) Dr. TAHAR MOULAY DE SAÏDA, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.

Je remercie vivement Monsieur. **M.CHAHROURI**, maître de conférences « A » à l'université de Dr. TAHAR MOULAY DE SAIDA, et Monsieur **H.BOUTALEB** maître de conférences « A » à l'université de Dr. TAHAR MOULAY DE SAIDA d'avoir participé au jury de la soutenance.

Que tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin durant toute ma formation, trouvent ici mes remerciements les plus vifs et ma reconnaissance la plus profonde.

Introduction générale	01
CHAPITRE I : THEORIE DE LA DETERMINATION DE LA STRUCTURE PAR MODELISATION MOLECULAIRE	
I.1.Introduction	05
I.2. Théorie quantique	05
I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité	23
I.4. Méthodes semi-empiriques	32
I.5.Conclusion	33
I.6.Bibliographie	35
CHAPITRE II: THEORIE DE LA DETERMINATION DE STRUCTURE CRISTALLINE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.	
II.1. Introduction	38
II.2. différentes méthodes de diffraction des rayons X	39
II.3.Conditions générales de diffraction	39
II.4.Mesures des intensités	41
II.5. Détermination de structure	46
II.6. Quelques notions théoriques sur la Résolution structurale	51
II.7. Affinement de la structure	54
II.8. Conclusion	56
II.9.Bibliographie	58
CHAPITRE III : DETERMINATION ET ANALYSE STRUCTURALE DU COMPOSE C₁₄H₁₂CLNO et C₁₅H₁₅NO	
III.1. Différents logiciels utilisés pour l'étude des structures cristallines	60
III.2. Détermination de la Structure de la molécule C ₁₄ H ₁₂ CLNO par Diffraction RX	67
III.3. Résolution structurale	69
III.4. Affinement structural de la molécule	72
III.5.Analyse Structurale du composé C ₁₄ H ₁₂ CLNO et C ₁₅ H ₁₅ NO	78
III.6.Conclusion	87
III.7. Bibliographie	88
CHAPITRE IV: DETERMINATION DE SPECTRE IR THEORIQUE DU COMPOSE C₁₄H₁₂CLNO et C₁₅H₁₅NO	
IV.1introduction	89
IV.2Vibration dans les molécules poly-atomiques	89
IV.3.Simulation du spectre théorique	94
IV.4.Conclusion	111
CONCLUSION GENERALE	112

Liste des Figures

FIGURE. II.1. CONDITIONS GENERALES DE DIFFRACTION	40
FIGURE. II.2. REPRESENTATION ET GEOMETRIE DU DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE A 4-CERCLES	43
FIGURE. II.3. DIFFERENTES ROTATIONS POUR AMENER UN VECTEUR EN POSITION DE REFLEXION	45
FIGURE. II.4. TRIEDRE ATTACHE AU CRISTAL	45
FIGURE. II.5. TRAJET DES RAYONS X DANS LE CRISTAL	50
FIGURE. II.6. EXTINCTION PRIMAIRE	51
<hr/>	
FIGURE. III.1. FORMULE DEVELOPEE DE LA MOLECULE-CHLORO-N-(2-METHYLPHENYL) BENZAMIDE	67
FIGURE. III.2. PICS DE LA DENSITE ELECTRONIQUE $C_{14}H_{12}ClNO$	70
FIGURE. III.3. PICS DE LA DENSITE ELECTRONIQUE, STRUCTURE APPROCHEE DE LA MOLECULE $C_{14}H_{12}ClNO$	71
FIGURE. III.4. STRUCTURE APRES L'OPTIMISATION DE LA MOLECULE $C_{14}H_{12}ClNO$	73
FIGURE. III.5. STRUCTURE FINALE DE LA MOLECULE $C_{14}H_{12}ClNO$	73
FIGURE. III.6. FORMULE DEVELOPEE DE LA MOLECULE-METHYL-N-(2-METHYLPHENYL) BENZAMIDE	73
FIGURE. III.7. PICS DE LA DENSITE ELECTRONIQUE $C_{15}H_{15}NO$.	76
FIGURE. III.8. PICS DE LA DENSITE ELECTRONIQUE, STRUCTURE APPROCHEE DE LA MOLECULE $C_{15}H_{15}NO$	76
FIGURE. III.9. STRUCTURE APRES L'OPTIMISATION DE LA MOLECULE $C_{15}H_{15}NO$	78
FIGURE. III.10. STRUCTURE FINALE DE LA MOLECULE $C_{15}H_{15}NO$	78
FIGURE. III.11. REPRESENTATION DES DISTANCES INTERATOMIQUES	80
FIGURE. III.12. SCHEMA DESCRIPTIF D'UN ANGLE DE TORSION	82
FIGURE. III.13. SUPERPOSITION ENTRE LES DEUX STRUCTURE OBTENUS PAR DRX (ROUGE) ET L'OPTIMISE PAR DFT AVEC LE MEME BASE 6-31G** (BLEU)	83
FIGURE. III.14. EMPILEMENT DE LA MOLECULE $C_{14}H_{12}ClNO$ DANS LA MAILLE CRISTALLINE	84
FIGURE. III.15. SUPERPOSITION ENTRE LES DEUX STRUCTURE OBTENUS PAR DRX (ROUGE) ET L'OPTIMISE PAR DFT AVEC LE MEME BASE 6-31G** (BLEU)	86

FIGURE III.16. EMPILEMENT DE LA MOLECULE $C_{15}H_{15}NO$ DANS LA MAILLE CRISTALLINE 86

FIGURE. IV.1. 4 MODES PROPRES DE VIBRATION DU DIOXYDE DE CARBONE 89

FIGURE. IV.2. MODES PROPRES DE VIBRATION DE LA MOLECULE D'EAU 90

FIGURE. IV.3. MODES PROPRES DE VIBRATION DU GROUPE METHYLENE 91

FIGURE. IV.4. DIFFERENTES ZONES DU SPECTRE INFRAROUGE 93

FIGURE. IV.5 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{15}H_{15}NO$ v (4000-0) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/631G** 100

FIGURE. IV.6 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{15}H_{15}NO$ v (850-0) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/631G** 100

FIGURE. IV.7 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{15}H_{15}NO$ v (1400-1200) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G** 101

FIGURE. IV.8 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{15}H_{15}NO$ v (1850-1650) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G** 101

FIGURE. IV.9 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{15}H_{15}NO$ v (3100-2920) cm^{-1} OBTENUE Par B3LYP/6 31G** 102

FIGURE IV.10 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{15}H_{15}NO$ v (3100-2920) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G** 102

FIGURE IV.11 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{15}H_{15}NO$ v (3400-3100) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G** 103

FIGURE IV.12 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{15}H_{15}NO$ v (3300-2800) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G** 103

FIGURE IV.13 SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{15}H_{15}NO$ v (3650-3400) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G** 104

FIGURE IV.14 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{14}H_{12}CLNO$ v (4000-0) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G** 106

FIGURE IV.15 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{14}H_{12}CLNO$ v (850-0) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G** 107

FIGURE IV.16 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{14}H_{12}CLNO$ v (1000-840) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G** 107

FIGURE IV.17 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{14}H_{12}CLNO$ v (1550-1400) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/631G** 108

FIGURE. IV.18 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{14}H_{12}CLNO$ v (1550-1400) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G** 108

FIGURE. IV.19 : Spectre I.R. THEORIQUE du $C_{14}H_{12}CLNO$ v (3180-3100) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G** 109

FIGURE IV.20 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{14}H_{12}CLNO$ v (3100-2900) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G** 109

FIGURE IV.21 : SPECTRE I.R. THEORIQUE du $C_{14}H_{12}CLNOv$
(3300-3100) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G**

110

FIGURE .IV.22 : SPECTRE I.R.THEORIQUE du $C_{14}H_{12}CLNO v$
(3700-3500) cm^{-1} OBTENUE par B3LYP/6-31G**

110

Liste des Tableaux

TAB.III.1. PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES DE LA MOLECULE $C_{14}H_{12}ClNO$.	68
TAB.III.2. PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES DE LA MOLECULE $C_{15}H_{15}NO$.	74
TAB.III.3. VALEURS DES LONGUEURS DE LIAISONS (Å) POUR LE COMPOSE $C_{14}H_{12}ClNO$ OBTENUES PAR DFT	80
TAB.III. 4. ANGLES DE VALENCE EN (A°) POUR LE COMPOSE $C_{14}H_{12}ClNO$ OBTENUES PAR DFT	81
TAB III.5. ANGLES DE TORSION (A°) POUR LE COMPOSE $C_{14}H_{12}ClNO$ OBTENUES PAR DFT	82
TAB III.6. VALEURS DES LONGUEURS DE LIAISONS (Å) POUR LE COMPOSE $C_{15}H_{15}NO$ OBTENUES PAR DFT	84
TAB III.7. ANGLES DE VALENCE EN (A°) POUR LE COMPOSE $C_{15}H_{15}NO$ OBTENUES PAR DFT	85
TAB III.8. ANGLES DE TORSION (A°) POUR LE COMPOSE $C_{15}H_{15}NO$ OBTENUES PAR DFT	85
TAB IV.1. FREQUENCES CALCULEES DES MODES NORMAUX IR ET LA NATURE DE MOUVEMENT DES 90 MODES DE LA MOLECULE $C_{15}H_{15}NO$	97
TAB IV.1. CONTENU (1)	98
TAB IV.1. CONTENU (2)	99
TAB IV.2. FREQUENCES CALCULEES DES MODES NORMAUX IR ET LA NATURE DE MOUVEMENT DES 81 MODES DE LA MOLECULE $C_{14}H_{12}ClNO$	104

TAB IV.2. CONTENU(1)

105

TAB IV.2. CONTENU(2)

106

Les Abréviations

HF : Hartree-Fock

DFT : La théorie de la fonctionnelle de la densité

SCF : self consistent field

KSCED : Kohn-Shamwithconstrained électron densité

KS : Kohn-Sham

BO : Born-Oppenheimer

RHF : l'approche Hartree-Fock

UHF : l'approche Hartree-Fock non restreint

STO : Les orbitales de type Slater

GTO : Les orbitales de type Gaussienne

OA : les orbitales atomiques

CGTO:une fonction gaussienne contractée

PGTOs : une combinaison linéaire de gaussiennes primitives

SV : les bases Split-Valence

ADF : Amsterdam FunctionalTheory

MP : Møller-Plesset

CI : Interaction de configurations

LDA : Approximation de la densité locale

GGA : Approximation du gradient généralisé

AM1 : Austin Martin 1

PM3 : Parametrisation Model3

MNDO : ModifiedNeglect of DiatomicOverlap

NDDO : Neglect of DiatomicDifferentialOverlap

CNDO : Complete Neglect of DifferentialOverlap

RX : rayons X

LP : Lorentz-Polarisation

Introduction

Suivant une étude de la structure cristalline à température ambiante par la diffraction des rayons X, nous présentons une étude comparative de la géométrie moléculaire de deux composés organique de formule chimique $C_{14}H_{12}ClNO$ (3-Chloro-*N*-(2-methylphenyl)benzamide) et $C_{15}H_{15}NO$ (3-Methyl-*N*-(2-methylphenyl)benzamide) calculé par la mécanique quantique pour une molécule isolée et établie par la diffraction des rayons X à 293 K pour des molécules empilées dans un cristal.

L'intérêt était alors de voir avec quelle précision on pouvait comparer les résultats d'optimisation moléculaire obtenue à partir des calculs théoriques (DFT) avec celles obtenues par la cristallographie pour les deux molécules $C_{14}H_{12}ClNO$ et $C_{15}H_{15}NO$. En parallèle à ce travail d'optimisation géométrique (DFT) et cristallographique (expérimental) du $C_{14}H_{12}ClNO$ et $C_{15}H_{15}NO$, nous avons mené une étude spectroscopique théorique. La structure cristalline pour les deux composés ($C_{14}H_{12}ClNO$) et ($C_{15}H_{15}NO$) à 293K est déterminée à partir de la diffraction des rayons X en utilisant des techniques différentes (WINGX, SHELX, Mercurey, Ortep3).

L'optimisation de la géométrie obtenue à partir des calculs théoriques (DFT) est obtenue en utilisant la chaîne de programmes GAUSSIAN09.

Vu l'importance de ce sujet, nous souhaitons donner une contribution dans le domaine de la recherche de nouveau composé organique à propriétés optiques non linéaires et les cellules organiques solaires.

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [10 (1)], telles que les électrons, les noyaux... Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits :

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

La chimie assistée par ordinateur ("Computational Chemistry " en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différentes natures, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [11 (2)]. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger. L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de «Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années : des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible

L'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calcul et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [12 (3)].

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

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

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

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres principaux. Outre une introduction générale, un rappel bibliographique des différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne y

compris celle relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode Hartree-Fock HF, les méthodes post-Hartree-Fock, les méthodes semi-empiriques et une description des bases d'orbitales atomiques font l'objet du premier chapitre.

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

Le troisième chapitre est divisé en deux parties :

Dans la première partie 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 pour deux composés ($C_{14}H_{12}ClNO$) et ($C_{15}H_{15}NO$) à la température ambiante.

Quelques notions théoriques sur la spectroscopie IR l'objet du première partie de quatrième chapitre, dans la deuxième partie nous présentons les différentes modes de vibrations obtenues par la méthode (DFT).

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.

I.1. Introduction :

Alors qu'à la fin du XIX semblait pouvoir bientôt répondre à toutes les questions, quelques expériences comme la radiation des corps noirs ou l'effet photoélectrique (et plus tard, en 1923, l'effet **Compton**¹) étaient encore sources de phénomènes mal expliqués. Les déviations observées par rapport à la physique en place s'avèrent fatales pour les tenants de la *fin de la physique* puisque un champ totalement novateur de la compréhension de la nature en a émergé: la mécanique quantique. Alors que la physique dite *classique* observe une continuité des grandeurs d'espace ou d'énergie, la mécanique quantique reflète le comportement discontinu de la nature à l'échelle des atomes. Une nouvelle physique a ainsi dû être développée pour tenir compte d'un monde où les électrons sont à la fois des ondes et des particules, où la position d'un atome en mouvement ne peut pas être parfaitement connue ou encore où les chats sont à la fois morts et vivants². Ce chapitre présente une petite partie de cette nouvelle physique en s'attachant plus particulièrement aux outils théoriques permettant de décrire des systèmes chimiques.

I.2. Théorie quantique :

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

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

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

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

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

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

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

I.2.1. Schrödinger, la fameuse équation :

Dans l'interprétation standard de la mécanique quantique, l'état quantique, encore appelé fonction d'onde, est la description la plus complète d'un système physique. L'équation de Schrödinger [1] est une équation qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système physique dans le temps. Cette équation porte le nom de son père, Erwin Schrödinger³, qui l'a découverte en 1926.

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

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

Où

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

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

\hat{H} Est l'opérateur Hamiltonien

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

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

i Est l'unité imaginaire

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

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

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

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

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

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

Où E est un scalaire, appelé *valeur propre* [2] de \hat{H} . C'est l'énergie totale du système. Cette forme est souvent suffisante en chimie théorique et elle sera utilisée dans le cadre de notre étude.

La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système.

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

Rappelons maintenant succinctement quelques notions sur les opérateurs en chimie quantique. A chaque observable physique O correspond un opérateur (\hat{O}), l'opérateur Hamiltonien \hat{H} par exemple est l'opérateur énergie. La seule valeur possible qui peut correspondre aux mesures physiques de l'observable H sera la valeur propre E (eq. (I.4)). Mais

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

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

pour l'obtenir numériquement, la connaissance de la fonction d'onde (appelée fonction propre) Ψ sera requise. En général, pour retrouver un opérateur, il suffit simplement d'écrire l'expression de l'observable sous la forme "mécanique classique" et de remplacer la coordonnée position x par l'opérateur position \hat{x} et chaque moment linéaire par l'opérateur $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. C'est ce qu'on retrouve par exemple dans le premier terme de l'Hamiltonien de l'équation (I.2) correspondant à l'énergie cinétique.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.2.2. Fonction d'onde et orbitales moléculaires :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde polyélectronique respecte en même temps le principe d'exclusion de Wolfgang Ernest Pauli⁸[4]. Celui-ci interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin :

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

Cette égalité n'est possible que si $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_i, \dots, x_n) = 0$. L'écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction d'onde qui tient compte de cette propriété est celle du déterminant de John Clark Slater⁹[5]. Celui-ci utilise l'approximation orbitalaire dont le principe est d'écrire la fonction d'onde polyélectronique à l'aide de ce que l'on appelle "orbitale moléculaire" :

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

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

Lorsque les orbitales atomiques de plusieurs atomes interagissent, on parle d'orbitales moléculaires. Donc, tout comme la fonction d'onde, une orbitale atomique indique la probabilité de présence d'un électron autour du noyau d'un atome isolé. Cette façon d'écrire

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

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

la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant est très astucieuse. On tient implicitement compte de toutes les permutations possibles pour les électrons et les spin-orbitales. D'autre part, les propriétés d'un déterminant sont exactement celles que l'on recherche pour être en adéquation avec le principe d'exclusion de Pauli. Si on permute deux lignes ou deux colonnes, un déterminant change de signe.

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

I.2.3. Méthodes de résolution approchées :

Pour la présentation des différentes méthodes de résolution approchées de l'équation de Schrödinger, nous utiliserons la notation particulière du physicien et mathématicien britannique Paul Adrien Maurice Dirac¹⁰ dans le but de faciliter l'écriture des équations de la mécanique quantique. Il est donc nécessaire de la définir. Celle-ci est porte le nom anglais de *bracket* qui signifie *crochet de parenthèse*, en l'occurrence le bra-ket $\langle \Psi | \Psi \rangle$ est composé du *bra* $\langle \Psi |$ et du *ket* $|\Psi\rangle$.

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

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

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

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

De cette façon :

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

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

La somme continue donnera :

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

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

I.2.3.1. Principe variationnel :

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

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

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

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

Ce qui veut dire que la fonction d'onde Ψ_{essai} qui donnera l'énergie E_{essai} la plus faible (Se rapprochant donc de l'énergie exacte E_0) sera la fonction d'onde la plus proche de la fonction d'onde exacte. C'est ce qu'on appelle *le Principe variationnel* [6].

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

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

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

Pour résoudre l'équation aux valeurs propres (I.4), l'idée de Douglas Rayner Hartree¹¹ et de Vladimir Alexandrovitch Fock¹² consiste d'abord à approximer la fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n spin-orbitales ψ_i . Ensuite, une deuxième approximation est faite au niveau de l'hamiltonien électronique qui est écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques appelés opérateurs de Fock $\hat{f}(i)$. Chacun de ces opérateurs $\hat{f}(i)$ représente l'influence moyenne du champ électrostatique de tous les autres électrons.

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

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

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

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

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

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

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

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

\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 :

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

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

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

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

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

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

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

Nous introduisons également le terme :

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

En remplaçant (I.25) dans l'équation (I.24) on arrive alors aux équations de Clemens Roothan¹³[7] :

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

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

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

Où :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2.3.3. Bases d'orbitales atomiques :

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

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

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

- ♣ Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais Slater Type Orbitals[10]

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

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

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

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

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

Les orbitales de type Gaussienne peuvent être formulées comme suit :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On peut ainsi définir les bases suivantes :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

D'autres bases gaussiennes ont été proposées par Dunning et Huzinaga[55,56]. Malgré les divers perfectionnements apportés à la base gaussienne, l'utilisation de ces bases présente plusieurs inconvénients [57]. Pour cette raison, la recherche d'une base plus fiable et plus pratique reste toujours un centre d'intérêt de première importance des chimistes théoriciens, et on assiste ces dernières années à un retour, même s'il est un peu timide, vers les orbitales de Slater de qualité supérieure à celle des GTOs[58]. On note également que plusieurs programmes moléculaires utilisant les STOs commencent à faire leur apparition. A titre d'exemple, nous citons les programmes ALCHEMY [57], STOP [59] et ADF (Amsterdam FunctionalTheory) [60].

Le code de calcul GAUSSIAN09 [61] dispose d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation, les fonctionnelles hybrides γ 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.

a. Base minimale, fonction de polarisation, fonction diffuse :

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

L'utilisation des bases de fonctions provenant d'un calcul atomique dans le traitement des molécules reste insatisfaisante, même si les exposants sont réoptimisés. En effet, il faut tenir compte du fait que dans la molécule, les atomes subissent une déformation

du nuage électronique, et des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut être pris en compte par l'introduction de fonctions supplémentaires dans la base atomique, dit de polarisation. L'ajout de ces fonctions est très utile dans le but d'avoir une bonne description des grandeurs telles que l'énergie de dissociation, les moments dipolaires et multipolaires,...etc. Ces fonctions nous permettent d'augmenter la flexibilité de la base en tenant compte de la déformation des orbitales de valence lors de la déformation de la molécule. Ces orbitales sont de type p, d pour l'hydrogène ; d, f et g pour les atomes de la 2^{ème} et 3^{ème} période, ..., etc. Les orbitales de polarisation, qui sont des OA de nombre quantique l plus élevé que celui des OA de valence, sont très utiles pour la localisation des états de transitions. En effet, dans une réaction, des liaisons se coupent, d'autres se créent. Il est donc essentiel de pouvoir bien décrire les déformations du nuage électronique. Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que

le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe +, signifiant la présence d'orbitales diffuses, celle des orbitales de polarisation est notée par un astérisque (*). Par exemple la base 6-31+G* désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses, et de polarisation sur les atomes lourds ; 6-311++G* est une base SV-TZ 6-311G avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, et des orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds.

b. Pseudo-potentiels de cœur :

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

I.2.3.4. Méthodes post-Hartree-Fock :

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

L'objet des méthodes post-HF est de réduire cette lacune d'Hartree-Fock en estimant au mieux E_{corr} .

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

- ♣ les méthodes perturbatives dont on citera la méthode Møller-Plesset (MP) ;
- ♣ les méthodes dites *multi-configurationnelles* dont on citera la méthode d'interaction de configurations (CI). Elles sont présentées ici à titre informatif afin de donner au lecteur une vue d'ensemble des méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger basées sur la fonction d'onde.
- ♣ **a. Interaction de configurations (CI)**
- ♣ Cette méthode corrige celle de Hartree-Fock en introduisant la fonction d'onde totale de façon plus étendue, plus précise. L'idée est d'introduire l'interaction électronique en définissant de nouvelles orbitales fictives *virtuelles* et de les ajouter aux orbitales réelles occupées telles qu'elles sont définies dans la méthode HF. Ceci est la signification du terme *configuration*. Ensuite, On autorisera les électrons qui se trouvaient dans les orbitales réelles à occuper ces orbitales virtuelles. Ce qui veut dire, en fait, qu'on introduit des excitations. D'où le terme *interaction*.
- ♣ Tout comme la fonction d'onde d'HF, ces nouveaux états seront eux aussi décrits par des déterminants de Slater. La nouvelle fonction d'onde sera alors la combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. En théorie une combinaison linéaire de tous les déterminants construits sur une base infinie d'orbitales donnerait lieu à la fonction d'onde exacte :

$$\clubsuit \Psi_{CI}^{exacte} = a_0 \Psi_{HF} + \sum_i a_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \text{(I.32) Où :}$$

- ♣ Ψ_{CI}^{exacte} est la fonction d'onde de l'état fondamental du système
- ♣ Ψ_{HF} est le déterminant de HF
- ♣ Ψ_i^a est le déterminant correspondant à l'excitation d'un électron de l'orbitale réelle i vers l'orbitale virtuelle a (simple excitation)

- ♣ Ψ_{ij}^{ab} est le déterminant de l'excitation de deux électrons des orbitales réelles i ; j vers les orbitales virtuelles a ; b (double excitation)
- ♣ Dans la pratique, la notion de l'infini est insaisissable. Le nombre de déterminants utilisé n'est jamais infini. Mais en prenant tous les déterminants possibles et en optimisant tous les coefficients de manière variationnelle on obtient l'énergie de corrélation la plus précise pour la base choisie. Ce calcul est appelé **CI complet** (pour l'anglais : full CI). Cependant, le nombre de déterminants à définir dépend du nombre d'électrons que le système contient et du nombre des fonctions de base qui décrivent ces électrons. Chaque combinaison [électron, fonction de base] est définie par un déterminant. Dans le cas d'un système à n électrons, et N fonctions de bases atomiques, le nombre de déterminants pour un **full CI** est égal à $\frac{n!}{N!(N-n)!}$. La limite est très vite atteinte rien qu'au niveau du stockage de ce nombre important de déterminants dans la mémoire de l'ordinateur. Ce qui est d'usage alors est de s'arrêter à la deuxième ou la troisième excitation dont le résultat est déjà très satisfaisant.

b. Méthode des perturbations Møller¹⁴-Plesset¹⁵ (MP) :

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

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

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

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

L'équation de Schrödinger perturbée s'écrit alors :

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

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

¹⁵MILTON SPINOZA PLESSET (1908 -1991) ETAIT UN PHYSICIEN AMERICAIN QUI A TRAVAILLE DANS LE DOMAINE DE LA MECANIQUE DES FLUIDES ET DE L'ENERGIE NUCLEAIRE.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le développement final de cette équation donne :

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

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

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

Remarque :

Dans les méthodes décrites précédemment (HF, CI et MP2), un système à n électrons est décrit par une fonction d'onde qui dépend de 4n variables (3n variables d'espace et n

variables de spin). De plus, ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul et en mémoire CPU, en particulier pour des systèmes de grandes tailles. L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de réduire le nombre de variables en remplaçant la fonction d'onde par une fonctionnelle qui est 'la densité électronique' $\rho(x, y, z)$ qui ne dépend de 3 variables seulement.

I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas¹⁶ (1927), Fermi¹⁷ (1927, 1928) et Dirac (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie. Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohnen 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

I.3.1. Fondement de la théorie DFT :

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

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

¹⁶LlewellynHillethThomas(1903 -1992)était un physicienet mathématicien britanniquequi a faitdes contributions à la physique atomique.

¹⁷Enrico Fermi (1901-1954) est un [physicienitalien](#). Ses recherches serviront de socle à l'exploitation de l'[énergie nucléaire](#).

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

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

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

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

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

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

Hohenberg et Kohn décrivent la fonctionnelle énergie totale comme ceci :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Où

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$\psi_i(r)$ Sont appelées les orbitales KS. Ce sont les plus bas états propres ayant ε_i comme valeurs propres. La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les

orbitales $\psi_i(r)$ à la condition que la fonction d'onde correspondante $|\Psi\rangle = \sqrt{\frac{1}{N!}} |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n\rangle$ donne par minimisation la densité exacte de l'état fondamental.

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

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

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

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

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

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

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

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

Où :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant sur des portions infinitésimales les résultats d'un gaz

homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique. Cependant, la LDA est étonnamment efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

♣ B88

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

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

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

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

♣ PW86

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

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

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

I.3.6. Fonctionnelles hybrides :

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

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

d'échange-corrélation [42]. L'expression résultante se compose de trois paramètres ; par suite, elle est désignée par B3 [43] :

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

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

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

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

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

Remarque :

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

I.3.7. Succès et limites de la DFT :

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

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou 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.4. Méthodes semi-empiriques :

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

Enfin, la principale approximation des méthodes semi-empiriques est l'approximation ZDO (ZeroDifferentialOverlap). Elle consiste à négliger les produits de fonctions de base

correspondant à un même électron localisé sur des atomes différents. Cette approximation a les conséquences suivantes :

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

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

Les méthodes semi-empiriques négligent un grand nombre des intégrales multicentriques du terme de répulsion électroniques. Cette réduction du nombre d'intégrale à calculer permet d'utiliser des fonctions de base de Slater pour développer les orbitales atomiques. En outre, seules les orbitales atomiques de la couche de valence sont utilisées. Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la procédure SCF, ainsi que toutes les intégrales biélectroniques à trois ou quatre centres. Suivant la méthode de calcul utilisée, certaines intégrales biélectroniques sont également négligées.

Parmi les méthodes semi-empiriques existantes, nous pouvons citer les méthodes de type NDDO [49] (Neglect of Diatomic Differential Overlap) comme AM1 [50] ou PM3 [51, 52], dans lesquelles toutes les intégrales faisant intervenir le recouvrement différentiel de deux orbitales centrées sur deux atomes différents sont négligées, ou encore la méthode CNDO [53] (Complete Neglect of Differential Overlap) dans laquelle les recouvrements différentiels sont complètement négligés.

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

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

I. 5. Conclusion :

Historiquement, la description de 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, 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.

I.6. Bibliographie :

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

- [29] **E. Fermi**, Rend. Accad. Lincei, 1927, 6, 602
- [30] **J. A. Pople**, M. Head-Gordon, D.J. Fox, K. Raghavachari, and L.A. Curtiss. J. Chem. Phys., 90:5622, 1989
- [31] **L. A. Curtiss**, C. Jones, G.W. Trucks, K. Raghavachari, and J.A. Pople. J. Chem. Phys., 93:2537, 1990
- [32] **L. A. Curtiss**, K. Raghavachari, G.W. Trucks, and J.A. Pople. J. Chem. Phys., 94 :7221, 1991
- [33] **L. A. Curtiss**, K. Raghavachari, P.C. Redfern, and J.A. Rassolov, V. Pople. J. Chem. Phys., 109:7764, 1998
- [34] **J. Harris** and R.O. Jones. J. Phys., F 4:1170, 1970
- [35] **D.C. Langreth** and J.P. Perdew. Phys. Rev. B, 15:2884, 1977
- [36] **D. M. Ceperley** et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [37] **A.D. Becke**. Phys. Rev. A, 38 :3098, 1988.
- [38] **J. P. Perdew** et Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986)
- [39] **N. C. Handy** et A. J. Cohen, Mol. Phys. 99, 403 (2001)
- [40] **J. P. Perdew** et Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 244 (1992)
- [41] **J. P. Perdew**, K. Burke, et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [42] **A. D. Becke**. J. Chem. Phys., 98 :5648, 1993
- [43] **A. D. Becke**, J. Chem. Phys., 1993, 98, 1372.
- [44] **C. Lee, Yang W.**, and R. G. Parr. Phys. Rev. B, 37 :785, 1988
- [45] **P. J. Stevens**, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. J. Phys. Chem., 98:11623, 1994
- [46] **B. Miehlich**, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett., 1989, 157, 200
- [47] **V. Barone**, Chem. Phys. Lett., 1994, 226, 392.
- [48] **M. Reiher**, Inorg. Chem. 2002, 41, 6928.
- [49] **Pople, J. A.**; Santry, D. P.; Segal, G. A., Approximate Self-consistent Molecular orbital Theory I. Invariant Procedures. J. Chem. Phys 1965, 43, 5129-5135.
- [50] **Dewar, M. J. S.**; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P., AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3902-3909.
- [51] **Stewart, J. J. P.**, Optimisation of parameters for semiempirical methods II. Applications. J. Comput. Chem 1989, 10, 221-264.

- [52] **Stewart, J. J. P.**, Optimisation of parameters for semiempirical methods I. Method. J. Comput. Chem 1989, 10, 209-220.
- [53] **Pople, J. A.**; Segal, G. A., Approximate Self-consistent Molecular Orbital Theory III. CNDO Results for AB2 and AB3. J. Chem. Phys 1966, 44, 3289-3296.
- [54] **J. J. P. Stewart**. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. J. Mol Model 13, 2007, 1173.

II.1. Introduction :

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

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

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

- ♣ Les distances inter atomiques.
- ♣ Les angles de valence entre liaisons.
- ♣ Les angles de torsion définissant la conformation de la molécule.

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

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

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

L'équation de Bragg¹ comporte trois paramètres $d_{(hkl)}$, θ et λ , dont le premier est déterminé par la nature du cristal. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres restants θ et λ peuvent être arbitrairement fixé, l'autre étant nécessairement variable; Le choix du paramètre variable déterminera deux groupes de méthodes de diffraction.

- ♣ θ fixé, λ variable: méthode de laüe².
- ♣ λ fixé, θ variable: méthode des poudres et méthode du cristal tournant.

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

II.3. Conditions générales de diffraction :

Considérons un réseau dont les nœuds sont occupés par des atomes et envoyons sur ce cristal une onde (dans notre cas un faisceau de rayon X) dont la direction de propagation est donnée par le vecteur d'onde \vec{k} et dont la longueur d'onde est λ . Ce

¹Sir William Lawrence Bragg (1890 - 1971), est un physicien australien. Il a reçu conjointement avec son père, Sir William Henry Bragg, le prix Nobel de physique de 1915 « pour leurs travaux d'analyse des structures cristallines à l'aide des rayons X ».

²Max Von Laue (1879 - avril 1960) était un physicien allemand. Il obtint le prix Nobel de physique de 1914 « pour sa découverte de la diffraction des rayons X par des cristaux ».

faisceau va exciter les électrons de chaque atome qui, en retombant dans leur état initial, vont émettre une onde secondaire qui est le vecteur d'onde \vec{k}' .

Loi de Bragg :

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

$$e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}}$$

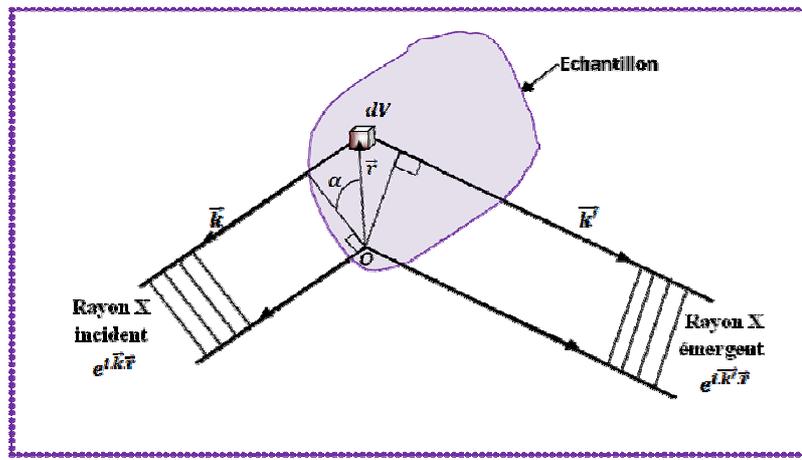


Figure II.1. Conditions générales de diffraction

L'amplitude de l'onde diffusée par un élément de volume est proportionnelle à la densité électronique local $n(\vec{r})$. Or, vu que cette dernière est une fonction périodique, on peut la développer en une série de **Fourier**³ comme mentionné précédemment. L'amplitude de l'onde diffusée dans la direction \vec{k}' est proportionnelle à l'intégrale

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

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

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

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

³Jean Baptiste Joseph Fourier(1768 - 1830), est un [mathématicien](#) et [physicienfrançais](#), connu pour ses travaux sur la décomposition de [fonctions périodiques](#) en séries [trigonométriques](#) convergentes appelées [séries de Fourier](#) et leur application au problème de la [propagation de la chaleur](#).

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

On obtient donc le système de deux équations suivant:

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

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

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

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

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

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

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

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

II.4. Mesures des intensités :

II.4.1. Dispositif :

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

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

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

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

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

II.4.2. La géométrie :

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

Une géométrie appelée EULERIENNE basée sur le fait que les 3 rotations, φ , ω , χ sont orthogonales et permettant la possibilité d'amener chaque nœud du réseau réciproque dans le plan équatorial de la sphère d'Ewald. Sur le cercle 2θ centré sur le cristal, le compteur tourne dans un plan horizontal pour intercepter le rayon diffracté, ainsi le recueil chaque rayon sauf si le cercle χ s'interpose entre le cristal et le compteur.

Une autre géométrie suggérée par les cristallographes pour remédier cet inconvénient, est la géométrie KAPPA. Elle n'est pas orthogonale et résultante de l'intersection des deux axes χ et ω qui font entre eux un angle $\alpha = 50^\circ$ [5].

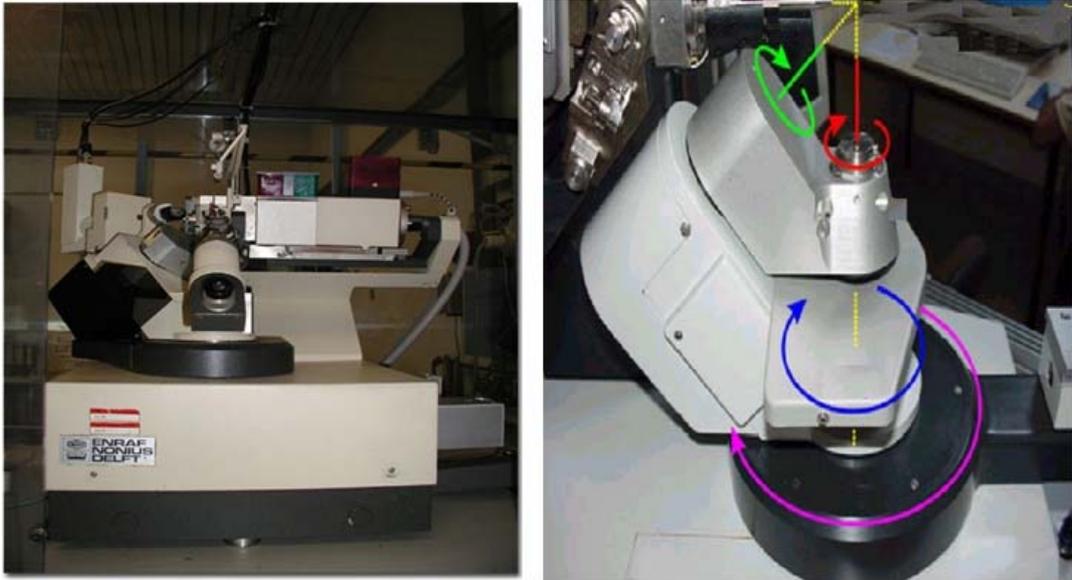


Figure II.2. Représentation et géométrie du diffractomètre automatique à 4-cercles.

II.4.3. Choix d'un monocristal

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

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

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

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

- ♣ Pilotage du goniomètre automatiquement [7].
- ♣ Contrôler la bonne marche de l'appareil.
- ♣ Montage de l'échantillon sur la tête goniométrique du diffractomètre et centrage optique dans le faisceau.
- ♣ Contrôle des intensités et du profil des raies; plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus la qualité du cristal est meilleure.
- ♣ Recherche automatique de la maille et détermination de la matrice d'orientation à partir des 25 réflexions de base.
- ♣ Affinement des paramètres de la maille.
- ♣ Mesure automatique des intensités diffractées par un monocristal dont les caractéristiques sont connue.
- ♣ Après la détermination d'une maille acceptable l'utilisateur du CAD4

Le transfert des données collectées vers un fichier CAD4.DAT [7]. Ce fichier est crée pour ranger une liste spécifique des réflexions d'être mesurées successivement. Il contient deux lignes d'information pour Chaque réflexion.

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

II.4.5. Détermination de la maille :

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

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

II.4.6. Matrice d'orientation :

Une fois le cristal monté sur la tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident, un balayage « Peak-Hunting » permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par la donnée des limites angulaires ω , χ et ϕ . Considérons un vecteur de diffusion en position quelconque repéré \vec{M}_1 (figure II.3). La rotation ϕ amène ce vecteur de \vec{M}_1 à \vec{M}_2 . Celui-ci se trouve alors dans le plan χ perpendiculaire au faisceau incident. La

rotation χ amène ce vecteur de \vec{M}_2 en \vec{M}_3 dans le plan d'incidence. Il reste maintenant à faire tourner \vec{M}_3 de l'angle ω pour amener son extrémité sur la sphère d'Ewald : soit \vec{M}_4 la position de réflexion. La rotation 2θ de même axe que ω permet de détecter le faisceau diffracté.

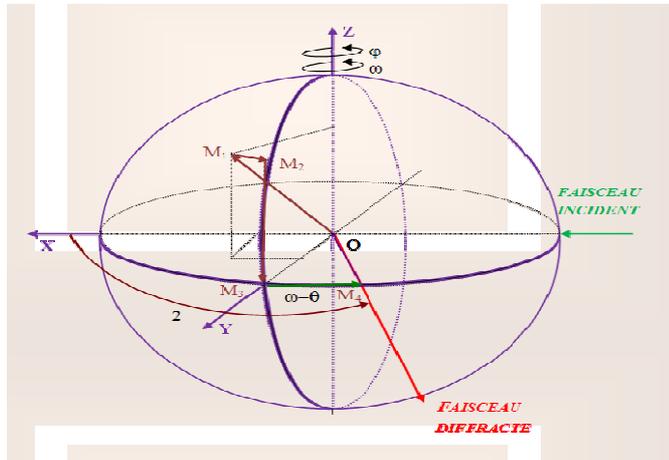


Figure. II.3. Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion.

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

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

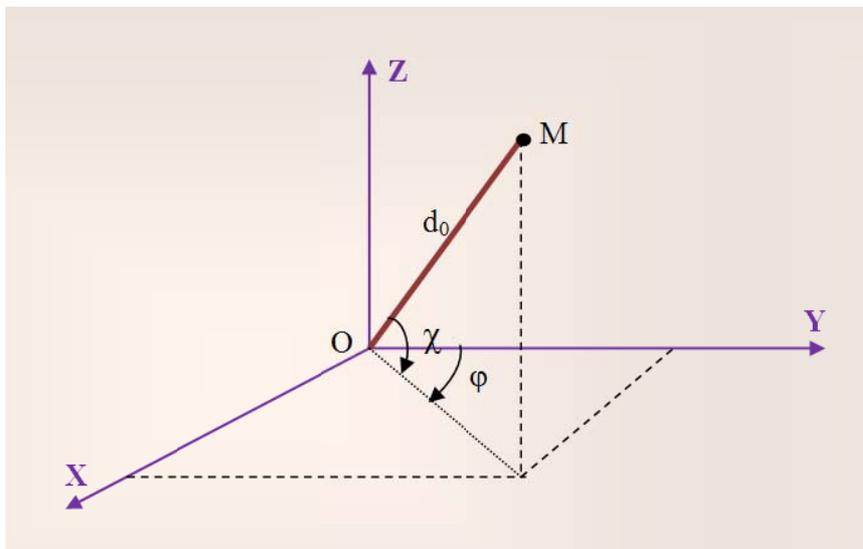


Figure II.4. Trièdre attaché au cristal

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

$$\begin{cases} X = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \sin \varphi \\ Y = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \cos \varphi \\ Z = -2 \sin \theta \cdot \sin \chi \end{cases} \quad (II.7)$$

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

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

$$\vec{a} \begin{pmatrix} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{pmatrix} \vec{b} \begin{pmatrix} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{pmatrix} \vec{c} \begin{pmatrix} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{pmatrix} \quad (\text{II.8})$$

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

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = UB \cdot \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (\text{II.9})$$

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

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

II.5. Détermination de la structure :

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

II.5.1. Traitement des données cristallographiques :

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

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

$$I_{hkl} = |F_{obs_{hkl}}|^2 \quad (\text{II.10})$$

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

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

II.5.2. Correction de Lorentz :

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

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

II.5.3. Correction de Polarisation

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

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

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

La forme générale du facteur de polarisation est :

$$p = \frac{\cos^2 2\theta |\cos^n 2\theta_m| + 1}{1 + |\cos^n 2\theta_m|} \quad (\text{II.12})$$

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

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{II.13})$$

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

La correction de polarisation consiste à diviser l'intensité mesurée par le facteur P . En pratique la correction de polarisation est toujours associée à la correction de Lorentz. On parle couramment de la correction de « Lorentz-Polarisation » désignée par LP .

Puisque l'intensité brute du faisceau diffracté est influencée par la polarisation partielle des rayons X incidents et que la vitesse de traversée de la sphère d'Ewald par les différents nœuds n'est pas la même, une correction systématique est réalisée. Elle se fait à l'aide du programme «XCAD4» [10] lequel utilise une correction combinée Lorentz-Polarisation [9] donné par l'expression :

$$LP = 1/2 \left[\frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos^2 2\theta_m} + \frac{1 + \cos 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos 2\theta_m} \right] \cdot \frac{1}{\sin 2\theta_c} \quad (\text{II.14})$$

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

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

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

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

$$F^2_{obs} = \frac{I_{raw}}{L_p} \quad (\text{II.15})$$

$$I_{raw} = \frac{A.(C-R.B)}{N_{pi}} \quad (\text{II.16})$$

Où,

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

II.5.4. Correction des intensités :

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

II.5.5. Correction de température :

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

D'après l'approximation de Debye⁴-Waller [13], l'agitation thermique conduit l'atome à occuper une sphère, et le facteur de diffusion de cet atome est donné par la relation [14]

$$f = f_0 e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (\text{II.17})$$

La correction de température [12] associée est :

$$T = e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (\text{II.18})$$

Où :

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

$$B = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle \quad (\text{II.19})$$

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

II.5.6. Correction d'absorption :

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

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu l} \quad (\text{II.20})$$

⁴Peter Joseph William Debye (1884 –1966) est un [physicien](#) et [chimiste néerlandais](#). Il est lauréat du [prix Nobel de chimie](#) de 1936

Où :

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

μ : Coefficient d'absorption.

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

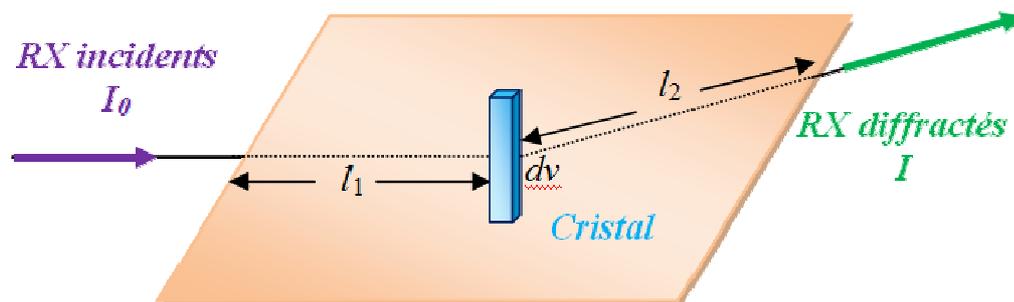


Figure II.5. Trajet des rayons X dans le cristal

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

$$T(\mu) = \frac{1}{v} \int_v e^{-\mu(l_1+l_2)} dv \quad (\text{II.21})$$

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

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

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

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

II.5.7. Corrections d’extinction :

4- L’extinction est une réduction de l’intensité diffractée due au volume du cristal [25].

Il existe deux types d’extinction : Extinction primaire et Extinction secondaire.

♣ Extinction primaire :

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

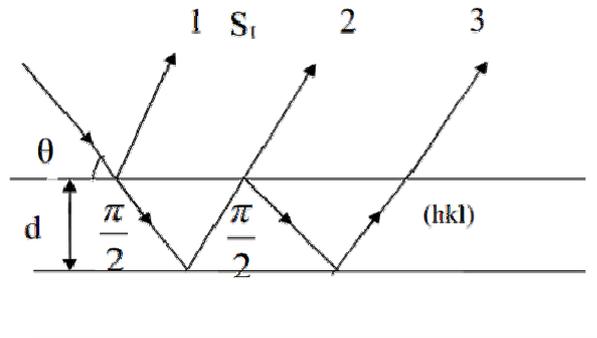


Figure. II.6. Extinction primaire

♣ Extinction secondaire :

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

$$F_{cal} = F_{obs}(1 + g \cdot I_{cal}) \quad (II.22)$$

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

II.6. Quelques notions théoriques sur la Résolution structurale :

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

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

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

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

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

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

a. Méthode de l'atome lourd :

Elle a été très largement utilisée dans les déterminations des structures cristallines. Il est aisé de déterminer la position d'un atome beaucoup plus lourd que les autres. Les vecteurs interatomiques concernant ces atomes se voient attribuer un poids nettement plus important que les autres. La fonction de Patterson permet souvent dans ce cas de localiser les atomes lourds dans la maille et de trouver par conséquent une valeur approximative de la phase pour chaque facteur de structure. Et donc le redoutable problème de la phase est relativement résolu et l'on peut alors calculer la transformée de Fourier qui donne la densité électronique dans la maille [28]. Alors de nouveaux atomes sont localisés et par un processus itératif on peut déduire d'autres positions atomiques.

a. Les méthodes directes :

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

apparaît de l'autre généralement dans le cas des monocristaux organique les méthodes principales pour déterminer le modèle structurale sont les méthodes directes [29, 30].

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

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

$$U(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j} \quad (\text{II.24})$$

$$|E(hkl)|^2 = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j^2} \quad (\text{II.25})$$

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

Les méthodes directes sont basées sur des hypothèses très simples :

- ♣ La densité électronique est positive partout dans l'espace.
- ♣ les atomes sont des objets séparés. La densité électronique est fortement « piquée » à leur position.
- ♣ les amplitudes des facteurs de structures contiennent des informations sur leurs phases.
- ♣ Les deux méthodes de résolution (méthode de Patterson et les méthodes directes) permettent de localiser les atomes lourds ou relativement lourds. La synthèse de Fourier différence itérative donne les positions des atomes restants et est calculée par a relation suivante :

$$\rho_{Obs} - \rho_{Cal} = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l [|F_{Obs}| - |F_{Cal}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}] \quad (\text{II.26})$$

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

II.6.2. Méthode des moindres carrés :

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

$$R = \sum_S \omega_S (|F_S^{Obs}| - K|F_S^{Cal}|)^2 = \sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S^2 \quad (II.27)$$

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

$$R = R(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (II.28)$$

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

$$\sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S \cdot \frac{\partial \Delta F_S}{\partial x_i} = 0 \Rightarrow \sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial x_i} = 0 \quad (II.29)$$

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

$$\frac{\partial R}{\partial x_i} = \sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial x_i} \neq 0 \quad (II.30)$$

Au premier ordre, on peut écrire:

$$\Delta \left(\frac{\partial R}{\partial x_i} \right) = \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(- \sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial x_i} \right) \right] \cdot \Delta x_i \quad (II.31)$$

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

$$\sum_i \Delta x_i \cdot \sum_S \omega_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial u_j} = \sum_S \omega_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial u_j} \quad (II.32)$$

En posant :

$$\alpha_{ij} = \sum_S \omega_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial u_j}; y_i = \sum_S \omega_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial u_j} \quad (II.33)$$

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

$$\Delta x_i = (\alpha_{ij})^{-1} \cdot y_i \quad (II.34)$$

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

II.7. Affinement de la structure :

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

II.7.1. Facteurs de reliabilité

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

$$\sum \omega (|F_{Obs}| - |F_{Cal}|)^2 \quad (II.35)$$

Où :

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

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

$$R_\omega = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{Obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (II.36)$$

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

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2(F_{Obs}^2) + (a\rho)^2 + b\rho]} \quad (II.37)$$

(a et b sont des constantes).

OU:

$$\rho = \frac{2F_{Cal}^2 + Max(F_{Obs,0})}{3} \quad (II.38)$$

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

$$R = \frac{\sum (||F_{O}| - |F_{C}||)}{\sum |F_{O}|} \quad (II.39)$$

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

Afin de déterminer si l'affinement est significatif et de tester la pondération utilisée, le programme LSFM (least-Squares-Full-Matrix) se sert d'un autre moyen dans le même ordre d'idée que le facteur R , pour renseigner sur l'écart existant entre le

modèle calculé et la structure réelle, qui est le facteur GooF (Goodness of fit) défini par :

$$S = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{n-p} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.40})$$

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

Quand S tend vers 1 nous avons un bon affinement.

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

$$R_{\omega} = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{Obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.41})$$

II.7.3. Synthèse de Fourier :

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

$$\Delta F = F_{Obs} - F_{Cal} \quad (\text{II.42})$$

Où :

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

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

$$\Delta F = (|F_{Obs}| - |F_{Cal}|) e^{i\phi_{Cal}} \quad (\text{II.43})$$

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

$$\Delta \rho = \rho_{Obs} - \rho_{Cal} = \frac{1}{v} \sum_{hkl} \Delta F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (\text{II.44})$$

II.8. Conclusion :

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

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

II.9. Bibliographie :

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

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

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

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

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

III.1.1. Introduction :

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

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

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

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



- File : éditeur de texte et de fichier.
- Model : logiciels d'analyse de la qualité des données (plot de Wilson).
- Data : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace...).
- Absorb : logiciels de correction d'absorption
- Solve : logiciels de résolution des structures (SHELXS-97...).
- Refine : logiciels d'affinement (SHELXL-97...).
- Maps : calcul de la synthèse de Fourier
- Graphics : logiciels de dessin
- Analyse : calcul géométriques des distances ; angles ; polyèdres,...)
- Publish : crée le fichier Chloro-N-(2-methylphenyl) benzamide.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 sûre rigoureusement corrects et conformes avec les méthodes modernes de pratique cristallographique. SHELX est largement utilisé et peut aussi servir comme une interface à d'autres programmes.

III.1.2. Evolution de SHELX :

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

III.1.3. Possibilités du programme SHELX-97

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

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

III.1.4. Description de SHELX97 :

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

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

Les deux programmes **SHELXS** et **SHELXL** pour leur exécution seulement deux fichiers d'entrée standards de sorte que des fichiers d'entrée peut être facilement transférés

entre différents ordinateurs PC: Un fichier des réflexions name.hkl est un fichier qui contient les informations et les instructions nécessaires pour l'exécution des programmes. Après exécution il y a création de deux fichiers: name.res qui contient les résultats peut être édité ou renommé à name.ins pour le prochain affinement de structure en utilisant SHELXL; name.lst où sont stockés les détails des différents cycles de l'affinement de la structure.

III.1.4.1. Le fichier name.hkl :

Le fichier name.hkl se compose d'une ligne par réflexion écrit dans le format (I4, 2F8.I4)

Pour $h, k, l, F^2_{obs}, \sigma(F^2_{obs})$ et (facultativement) le batch number (numéro séquentiel). Ce fichier doit être terminé par une ligne $a:h = k = l = 0, F^2_{obs} = 0, \sigma(F^2_{obs}) = 0$

Le batch number sert à distinguer les groupes de réflexions mesurées indépendamment pour lesquelles des facteurs d'échelle sont différents. Ce fichier name.hkl est lu quand l'instruction HKLF est présente à la fin du fichier name.ins. En général le fichier name.hkl doit contenir toutes les réflexions mesurées sans rejet des absences systématiques ou des réflexions équivalentes.

III.1.4.2. Le fichier name.ins :

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

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

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

- ❖ TITL : Titre attribué à la structure étudiée (Chloro-N-(2-méthylphényl) benzamide)
- ❖ CELL : Longueur d'onde (λ) et les paramètres de la maille élémentaire ($a, b, c ; \alpha, \beta, \gamma$).
- ❖ ZERR: Nombre de molécules dans la maille et les erreurs affectées à chaque paramètre.

- ❖ LATT: Type du réseau (Centro-symétrie (+), non Centro-symétrie (-))
- ❖ SYMM : Carte de symétrie engendrée par les différents éléments de symétrie du groupe considéré.
- ❖ SFAC : Type d'atomes contenus dans la maille. L'ordre de leur introduction est important, le premier atome portera le numéro 1 et le second le numéro 2 et ainsi de suite.
- ❖ UNIT : Nombre d'atomes dans la maille; il faut respecter l'ordre précisé précédemment.
- ❖ L.S : Nombre de cycles d'affinement (Least-squares).
- ❖ OMIT : Supprimer les mauvaises réflexions.
- ❖ ANIS : Introduction du caractère anisotrope.
- ❖ AFIX : Fixer les positions atomiques (pour générer les hydrogènes).
- ❖ HKLF : Lire les paramètres h, k, l, Fo, σ (Fo) avec σ (Fo) est l'erreur commise sur Fo.

TITL bq2320 in P 21/n

CELL .7107 11.1699 4.9171 21.4778 90.00 90.339 90.00

ZERR 4 .0005 .0002 .0008 .0000 .0003 .0000

LATT 1

SYMM 1/2-X,1/2+Y,1/2-Z

SFAC C H Cl N O

UNIT 14 12 1 1 1

HKLF 4

END

III.1.5. Les fonctions de SHELXS :

III.1.5.1.Introduction :

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

III.1.5.2. Utilisation de SHELXS :

Avant d'exécuter SHELXS il faut préalablement préparer le fichier name.ins. La méthode d'exécuter SHELXS et les conventions pour les noms des fichiers naturellement changera pour chaque système d'exploitation. SHELXS peut être exécuté au moyen de la commande: shelxs.sname ; Où name définit le nom de fichier qui correspond à une structure cristalline particulière, par exemple, shelxs. $C_{14}H_{12}ClNO$. Par conséquent les fichiers name.ins et name.hkl deviendront respectivement $C_{14}H_{12}ClNO.ins$ et $C_{14}H_{12}ClNO.hkl$.

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

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

III.1.6. Les fonctions de SHELXL :**III.1.6.1. Introduction :**

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

III.1.6.2. Utilisation du programme SHELXL :

a. Exécution du programme :

De même que pour SHELXS, SHELXL nécessite pour son exécution les deux fichiers name.ins et name.hkl. SHELXL est normalement exécutable sur n'importe quel système informatique au moyen de la commande: Shelxl.name. Lors de son exécution, SHELXL calcule automatiquement l'intensité moyenne.

Des réflexions équivalentes et éliminées les absences systématiques. Les résultats de l'affinement sont reportés dans deux fichiers name.lst et name.res créés automatiquement par SHELXL. Dans le fichier name.lst on retrouve les résultats des différents cycles d'affinement (Fourier différence, les distances interatomiques, les angles de liaisons et les facteurs de reliabilités). Ce fichier peut être édité, examiné et imprimé facilement. Alors que dans le fichier name.res on retrouve seulement les instructions du fichier name.ins ainsi que le résultat d'affinement des coordonnées atomiques avec le facteur d'échelle et le chemin de pondération. Ce fichier peut être édité, renommé et mis à jour pour servir à un des affinements ultérieurs.

b. Fichier name.ins pour SHELXL

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

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

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

c. Affinement par SHELXL en fonction de F^2 :

Traditionnellement la plupart des structures cristallines ont été affinées en fonction de F . Pour un monocristal de bonne qualité les paramètres géométriques obtenus par l'affinement basé.

Sur toutes les valeurs F^2_{obs} sont identiques à ceux obtenus par l'affinement en fonction de F où les valeurs de F_{obs} telle que $F_{\text{obs}} \leq 3 \sigma(F_{\text{obs}})$ sont négligées [6].

d. Traitement initial des intensités des réflexions :

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

III.2. Détermination de la Structure de la molécule C₁₄H₁₂ClNO par Diffraction RX :

La molécule (Z)- Chloro-N-(2-méthylphényl) benzamide cristallisé dans le structure monoclinique avec groupe d'espace P 21/n.

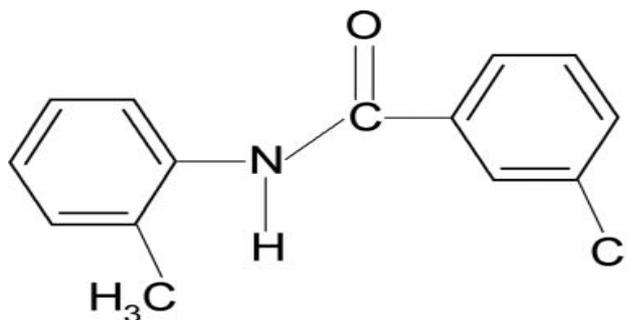


Figure. III.1. formule développée de la molécule- Chloro-N-(2-méthylphényl) benzamide

[1]

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

$$Z = \frac{\text{massedelamaille}}{\text{massedelamolécule}} = \frac{\rho \cdot V \cdot N}{M} \quad (\text{III.2})$$

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

ρ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

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

Avec :

- C₁₄H₁₂ClNO
- $a = 11.1699 \text{ \AA}, b = 4.9171 \text{ \AA}, c = 21.4778 \text{ \AA}$
- $\alpha = \gamma = 90, \beta = 90.339^\circ$
- $V = 1179.63 \text{ \AA}^3$
- $\rho = 1.4333 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$
- $M = 245.70 \text{ g/mole}$

On trouve : $Z = 4$

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule - **Chloro-N-(2-methylphenyl) benzamide** dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le tableau suivant :

Tab.III 1 : Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule C₁₄H₁₂ClNO

LES PARAMETRES DE LA MOLECULE	
Température (k)	293
Formule chimique	C ₁₄ H ₁₂ ClNO
Masse moléculaire (g/mole)	245.70
LES PARAMETRES DE LA MAILLE	
a(Å)	11.1699 (0.002)
b(Å)	4.9171 (0.0007)
c(Å)	21.4778 (0.003)
α (°)	90 (0.011)
β (°)	90.339 (0.02)
γ (°)	90 (0.009)
Z	4
Groupe d'espace	P 21/n.
Longueur d'onde (Å)	0.7107
Volume (Å ³)	1179.63
Densité (g/cm ³)	1.4333

III.3. Résolution structurale :

La résolution structurale de la molécule **Chloro-N-(2-methylphenyl) benzamide** est effectuée en utilisant le programme SHELXS avec les paramètres de contrôles suivants :

```

TITL C14H12ClNO
CELL .7107 11.1699 4.9171 21.4778 90.00 90.339 90.00
ZERR 4 .0005 .0002 .0008 .0000 .0003 .0000
LATT 1
SYMM 1/2-X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC C H Cl N O
UNIT 14 12 1 1 1

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 :

```

TITL C14H12ClNO
CELL .7107 11.1699 4.9171 21.4778 90.00 90.339 90.00
ZERR 4 .0005 .0002 .0008 .0000 .0003 .0000
LATT 1
SYMM 1/2-X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC C H Cl N O
UNIT 14 12 1 1 1
OMIT 6.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20

MOLE 1
CL1 3 0.2270 0.5696 0.1880 11.000000 0.05
Q1 1 0.1592 1.0810 0.0495 11.000000 0.05 243.74
Q2 1 0.2079 1.4224 -0.0244 11.000000 0.05 240.31
Q3 1 0.2715 0.9873 -0.0440 11.000000 0.05 238.63
Q4 1 0.2804 1.2351 -0.1424 11.000000 0.05 225.24
Q5 1 0.1601 0.8065 0.1410 11.000000 0.05 210.30
Q6 1 0.3315 1.0425 -0.1016 11.000000 0.05 205.78
Q7 1 0.2174 0.8839 0.0892 11.000000 0.05 204.53
Q8 1 0.4373 0.9195 -0.1131 11.000000 0.05 201.36

```

Q9	1	0.2143	1.1727	-0.0103	11.000000	0.05	191.86
Q10	1	-0.0014	1.1143	0.1194	11.000000	0.05	190.00
Q11	1	0.4930	0.7075	-0.0671	11.000000	0.05	185.61
Q12	1	0.0533	1.2002	0.0660	11.000000	0.05	180.80
Q13	1	0.0539	0.9217	0.1599	11.000000	0.05	167.90
Q14	1	0.4952	0.9523	-0.1673	11.000000	0.05	159.01
Q15	1	0.4443	1.1526	-0.2091	11.000000	0.05	146.01
Q16	1	0.3480	1.2693	-0.1993	11.000000	0.05	143.79
Q17	1	0.2827	0.7869	0.2265	11.000000	0.05	97.71
Q18	1	0.2844	1.5520	-0.2365	11.000000	0.05	80.30
Q19	1	0.2196	1.4301	-0.1763	11.000000	0.05	75.75
Q20	1	0.0997	0.6996	0.2010	11.000000	0.05	73.36
Q21	1	0.1567	0.9610	-0.1484	11.000000	0.05	70.60
Q22	1	0.2365	1.2717	0.0925	11.000000	0.05	64.74
Q23	1	0.6083	0.4537	-0.1179	11.000000	0.05	64.54
Q24	1	0.5022	0.5419	-0.1656	11.000000	0.05	62.10
Q25	1	0.2796	1.7599	-0.0426	11.000000	0.05	60.57
MOLE 2							
HKLF 4							
END							

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

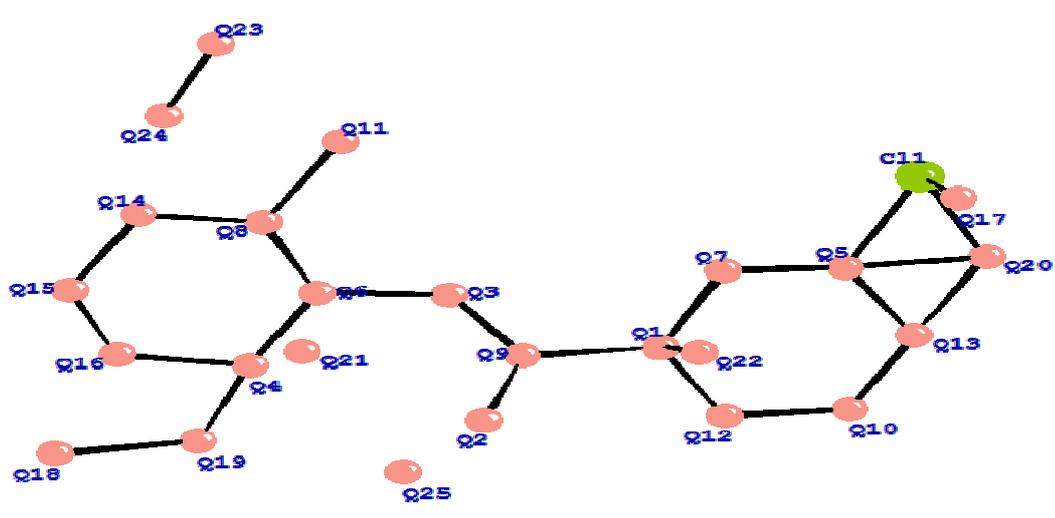


Figure III.2. Pics de la densité électronique C₁₄H₁₂ClNO

Nous remarquons que L'atome(Cl) est identifié directement par le logiciel, pourquoi ? Parce que ces pics sont caractérisés par des intensités plus importantes par rapport aux autres pics puisque ils sont considérés comme des atomes lourds. A l'aide de la nature de la

molécule proposée par le laboratoire ayant réalisé la synthèse de la molécule, et les résultats obtenus dans le fichier de sorties **helx.lst** (distances et angles de liaisons), nous avons pu identifier les autres atomes.

La forme de la molécule obtenue est proche de celle obtenu dans la référence [7], sauf que nous sommes en présence des positions parasites et les impuretés étrangères à la molécule. Ces dernières sont supprimées pour obtenir la molécule nette.

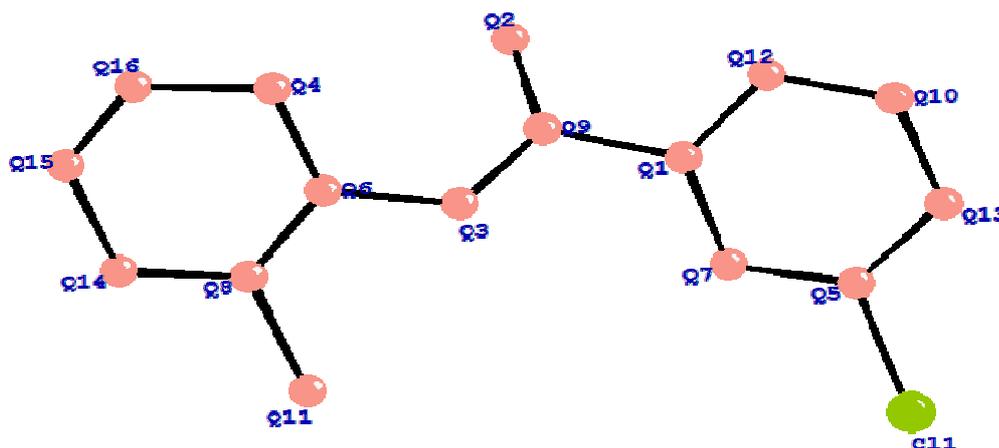


Figure III.3. Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule
C₁₄H₁₂ClNO

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:

TITL	C ₁₄ H ₁₂ ClNO
CELL	.7107 11.1699 4.9171 21.4778 90.00 90.339 90.00
ZERR	4 .0005 .0002 .0008 .0000 .0003 .0000
LATT	1
SYMM	1/2-X, 1/2+Y, 1/2-Z
SFAC	C H CL N O
UNIT	14 12 1 1 1
OMIT	6.00 180.00
L.S.	4
BOND	
FMAP	2
PLAN	20
MOLE	1
CL1	3 0.2270 0.5696 0.1880 11.000000 0.05
C2	1 0.1592 1.0810 0.0495 11.000000 0.05 243.74
O1	5 0.2079 1.4224 -0.0244 11.000000 0.05 240.31
N1	4 0.2715 0.9873 -0.0440 11.000000 0.05 238.63

```

C13  1  0.2804  1.2351 -0.1424 11.000000  0.05  225.24
C4   1  0.1601  0.8065  0.1410 11.000000  0.05  210.30
C8   1  0.3315  1.0425 -0.1016 11.000000  0.05  205.78
C3   1  0.2174  0.8839  0.0892 11.000000  0.05  204.53
C9   1  0.4373  0.9195 -0.1131 11.000000  0.05  201.36
C1   1  0.2143  1.1727 -0.0103 11.000000  0.05  191.86
C6   1 -0.0014  1.1143  0.1194 11.000000  0.05  190.00
C14  1  0.4930  0.7075 -0.0671 11.000000  0.05  185.61
C7   1  0.0533  1.2002  0.0660 11.000000  0.05  180.80
C5   1  0.0539  0.9217  0.1599 11.000000  0.05  167.90
C10  1  0.4952  0.9523 -0.1673 11.000000  0.05  159.01
C11  1  0.4443  1.1526 -0.2091 11.000000  0.05  146.01
C12  1  0.3480  1.2693 -0.1993 11.000000  0.05  143.79
HKLF 4
END

```

III.4. Affinement structural de la molécule :

Les intensités de 2411 réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, sont réduites en 2154 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé C₁₄H₁₂ClNO, en se basant sur les méthodes directes. Les extinctions systématiques observées ont conduit au Groupe d'espace **P 21/n**. La résolution de la structure a été menée par les méthodes directes du programme **SHELX S-97**. Des séries de Fourier-différences ont été utilisées pour placer les atomes manquants. A l'aide d'un programme de moindre carrés **SHELXL-97**.

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 fiabilité ainsi que l'estimé de la variance (G.O.F) suivante : $\omega R_2 = 0.2126$; $R_1 = 0.0616$; G.O.F = 0.903.

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

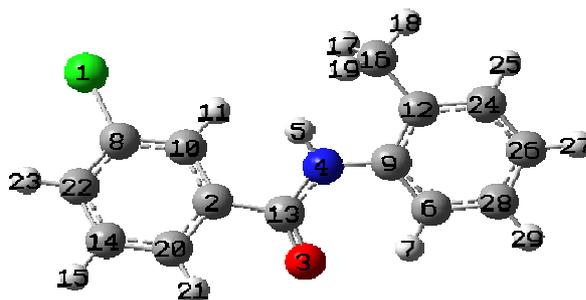


Figure III.4. Structure après l'optimisation de la molécule C₁₄H₁₂ClNO

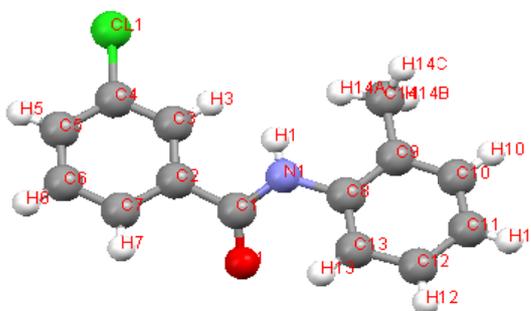


Figure III.5. Structure finale de la molécule C₁₄H₁₂ClNO

On utilisant les mêmes étapes pour le deuxième composé :

La molécule 3-Methyl-N-(2-méthylphényl)benzamide cristallisé dans le structure monoclinique avec groupe d'espace P 21/c.

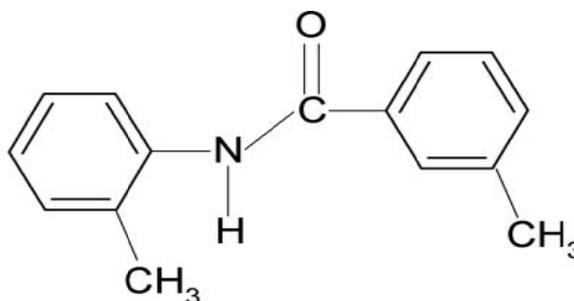


FIGURE. III.6. formule développée de la molécule-méthyl-N-(2-méthylphényl)benzamide [2]

- C₁₅H₁₅NO
- $a = 11.1896 \text{ \AA}$, $b = 4.95027 \text{ \AA}$, $c = 24.1164 \text{ \AA}$
- $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 116.512^\circ$
- $V = 1195.37 \text{ \AA}^3$
- $\rho = 1.4333 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$
- $M = 225.28 \text{ g/mole}$
- On trouve : $Z = 4$

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule **-methyl-N-(2-methylphenyl)benzamide** dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le tableau suivant :

- **Tab.III 2 :** Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule C₁₅H₁₅NO

LES PARAMETRES DE LA MOLECULE	
Température (k)	293
Formule chimique	C ₁₅ H ₁₅ NO
Masse moléculaire (g/mole)	225.28
LES PARAMETRES DE LA MAILLE	
a(Å)	11.1896 (0.002)
b(Å)	4.95027(0.0007)
c(Å)	24.1164 (0.003)
α (°)	90 (0.011)
β (°)	116.512 (0.02)
γ (°)	90 (0.009)
Z	4
Groupe d'espace	P 21/c.
Longueur d'onde (Å)	0.7107
Volume (Å ³)	1195.37
Densité ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)	1.4333

La résolution structurale de la molécule **-methyl-N-(2-methylphenyl)benzamide** est effectuée en utilisant le programme SHELXS avec les paramètres de contrôles suivants :

```

TITL C15H15NO
CELL .7107 11.1896 4.95027 24.1164 90.00 116.512 90.00
ZERR 4 .0003 .0014 .0005 0.0000 0.0002 0.0000
LATT 1
SFAC C H N O
UNIT 15 15 1 1
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 :

```

TITL C15H15NO
CELL .7107 11.1896 4.95027 24.1164 90.00 116.512 90.00
ZERR 4 .0003 .0014 .0005 0.0000 0.0002 0.0000
LATT 1
SYMM -X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC C H N O
UNIT 15 15 1 1
OMIT 4.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
Q1 1 0.1303 0.6017 0.4124 11.000000 0.05 303.50
Q2 1 0.3128 0.5036 0.5430 11.000000 0.05 299.70
Q3 1 0.1132 0.4126 0.4515 11.000000 0.05 277.39
Q4 1 0.0281 0.6863 0.3583 11.000000 0.05 272.73
Q5 1 -0.1173 0.3840 0.3789 11.000000 0.05 267.77
Q6 1 0.4270 0.4641 0.6005 11.000000 0.05 263.43
Q7 1 -0.0167 0.3010 0.4318 11.000000 0.05 262.64
Q8 1 0.2383 0.0802 0.5260 11.000000 0.05 260.38
Q9 1 0.4189 0.2611 0.6417 11.000000 0.05 260.22
Q10 1 0.5411 0.5907 0.6117 11.000000 0.05 255.62
Q11 1 -0.1028 0.5718 0.3414 11.000000 0.05 243.37
Q12 1 0.2252 0.3255 0.5105 11.000000 0.05 231.67
Q13 1 0.6610 0.5359 0.6666 11.000000 0.05 218.54
Q14 1 0.5584 0.7920 0.5677 11.000000 0.05 206.06
Q15 1 0.5364 0.2264 0.7004 11.000000 0.05 196.50
Q16 1 0.0500 0.8939 0.3203 11.000000 0.05 185.58
Q17 1 0.6477 0.3663 0.7103 11.000000 0.05 160.30
Q18 1 0.2147 0.7813 0.4288 11.000000 0.05 111.09
Q19 1 -0.2096 0.5917 0.2882 11.000000 0.05 109.88
Q20 1 0.3645 0.6840 0.4930 11.000000 0.05 74.47
Q21 1 0.7491 0.3369 0.7693 11.000000 0.05 72.76
Q22 1 -0.0152 0.1435 0.4662 11.000000 0.05 61.80
Q23 1 0.5549 0.3940 0.5702 11.000000 0.05 59.99
Q24 1 0.7528 0.6892 0.6814 11.000000 0.05 57.13
Q25 1 -0.1969 0.8805 0.2670 11.000000 0.05 54.91
MOLE 2
HKL 4
END

```

Ce sont des pics de densité électronique élevée, et sont positionnés selon le premier atome dans la formule brute. Il s'agit généralement des atomes de carbone. La figure (III.6) montre le squelette de la molécule obtenue avec le programme Cameron.

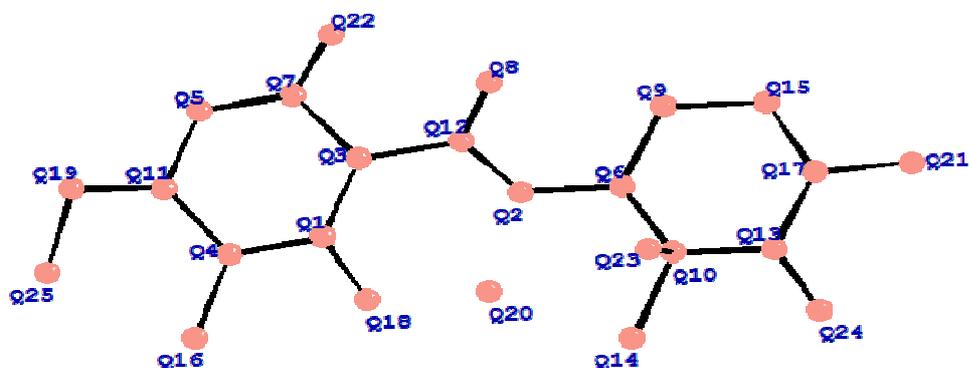


Figure III. 7. Pics de la densité électronique $C_{15}H_{15}NO$

A l'aide de la nature de la molécule proposée par le laboratoire ayant réalisé la synthèse de la molécule, et les résultats obtenus dans le fichier de sorties **helx.lst** (distances et angles de liaisons), nous avons pu identifier les autres atomes.

La forme de la molécule obtenue est proche de celle obtenu dans la référence [7], sauf que nous sommes en présence des positions parasites et les impuretés étrangères à la molécule. Ces dernières sont supprimées pour obtenir la molécule nette.

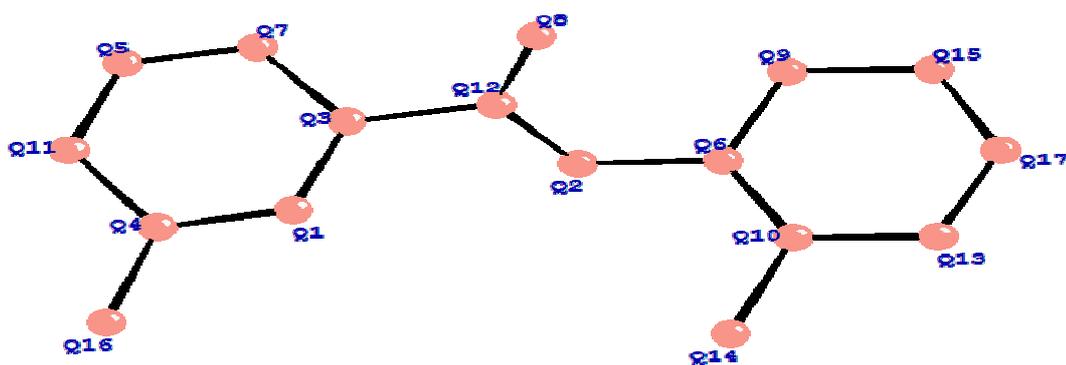


Figure III.8. Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule
 $C_{15}H_{15}NO$

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:

```

TITL C15H15NO
CELL .7107 11.1896 4.95027 24.1164 90.00 116.512 90.00
ZERR 4 .0003 .0014 .0005 0.0000 0.0002 0.0000
LATT 1
SFAC C H N O
UNIT 15 15 1 1
OMIT 4.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
C2 1 0.1303 0.6017 0.4124 11.000000 0.05 303.50
N1 3 0.3128 0.5036 0.5430 11.000000 0.05 299.70
C1 1 0.1132 0.4126 0.4515 11.000000 0.05 277.39
C3 1 0.0281 0.6863 0.3583 11.000000 0.05 272.73
C5 1 -0.1173 0.3840 0.3789 11.000000 0.05 267.77
C8 1 0.4270 0.4641 0.6005 11.000000 0.05 263.43
C6 1 -0.0167 0.3010 0.4318 11.000000 0.05 262.64
O1 4 0.2383 0.0802 0.5260 11.000000 0.05 260.38
C13 1 0.4189 0.2611 0.6417 11.000000 0.05 260.22
C9 1 0.5411 0.5907 0.6117 11.000000 0.05 255.62
C4 1 -0.1028 0.5718 0.3414 11.000000 0.05 243.37
C7 1 0.2252 0.3255 0.5105 11.000000 0.05 231.67
C10 1 0.6610 0.5359 0.6666 11.000000 0.05 218.54
C15 1 0.5584 0.7920 0.5677 11.000000 0.05 206.06
C12 1 0.5364 0.2264 0.7004 11.000000 0.05 196.50
C14 1 0.0500 0.8939 0.3203 11.000000 0.05 185.58
C11 1 0.6477 0.3663 0.7103 11.000000 0.05 160.30
HKLF 4
END

```

Les intensités de 2124 réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, sont réduites en 1553 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé C₁₅H₁₅NO, en se basant sur les méthodes directes. Les extinctions systématiques observées ont conduit au Groupe d'espace P 21/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 moindres carrés SHELXL-97,

Les atomes d'hydrogène sont positionnés par des séries de Fourier-différences, leurs positions atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotropes ont été affinés pour

donner des valeurs finales de reliabilité ainsi que l'estimé de la variance (G.O.F) suivante :
 $\omega R_2 = 0.126$; $R_1 = 0.042$; G.O.F = 0.903.

La numérotation des atomes correspond à celle de la figure III.8, vue en perspective de la molécule dessinée à l'aide du programme Cameron.

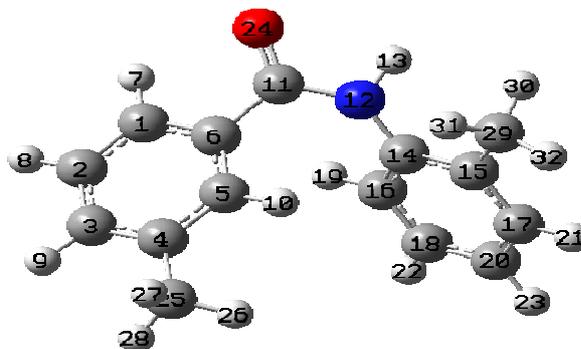


Figure III.9 Structure après l'optimisation de la molécule C₁₅H₁₅NO

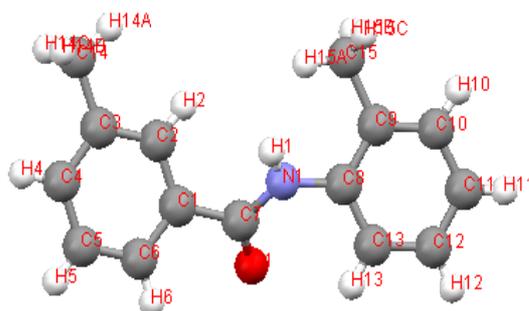


Figure III.10. Structure finale de la molécule C₁₅H₁₅NO

III.5. Analyse Structurale du composé C₁₄H₁₂ClNO et C₁₅H₁₅NO :

III.5.1. Introduction :

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

Le choix de la méthode de calcul est l'outil le plus important pour reproduire des résultats expérimentaux ou encore pour offrir des données satisfaisantes à l'application mais le choix

de la base d'orbitales atomiques et aussi un autre outil d'une importance à ne pas négliger. Une base mal adaptée à un type de calcul peut aboutir à des résultats désastreux. Une base d'OA infinie est la solution idéale pour tout calcul mais l'accès à de telle base est quasi-impossible. Seules les bases d'OA finies sont accessibles.

La grande majorité des optimisations de géométrie réalisées avec GAUSSIAN09 [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 la géométrie structurale pour les deux composés (C₁₄H₁₂ClNO et C₁₅H₁₅NO). Ce calcul est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant le fonctionnelle B3LYP (DFT/B3LYP) avec la base 6-31G**

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

La résolution de la structure (DFT) 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 (DFT) 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.

III.5.2. Longueurs des liaisons chimiques :

Soient Δx , Δy , Δz les différences de coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la figure ci-dessous, le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du

réseau en A. \overrightarrow{AB} sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives Δx , Δy , Δz et les coordonnées absolues $a\Delta x$, $b\Delta y$, $c\Delta z$.

La longueur de la liaison AB est donnée par :

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

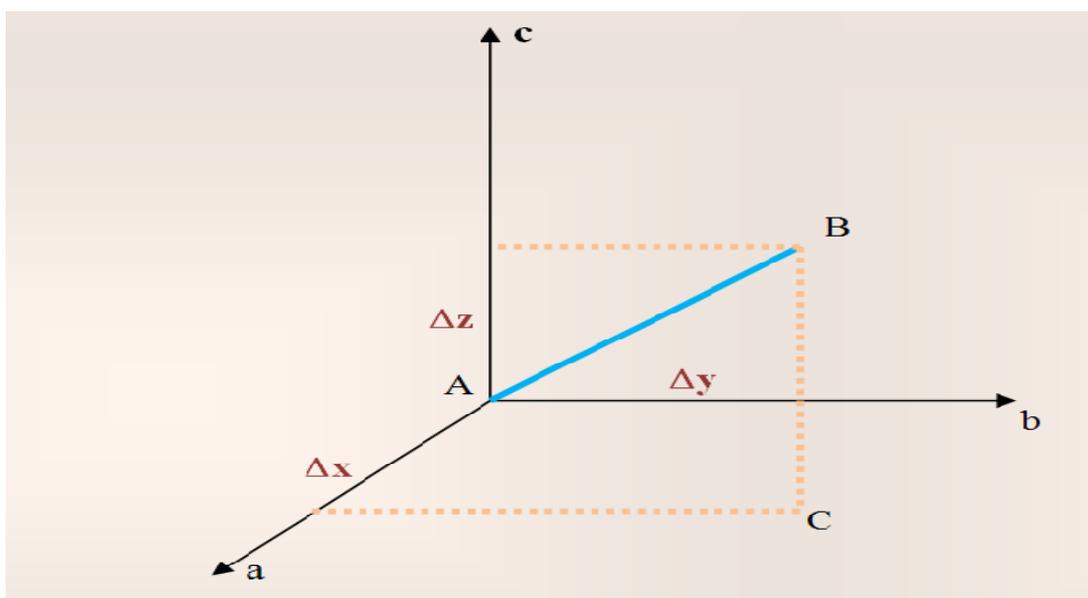


Figure III.11. Représentation des distances interatomiques

Les distances interatomiques avec leurs erreurs (RX) sont résumées dans le **tableau III.3**.

A partir des résultats de l'analyse structurale (DFT), 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 1.384 Å, la distance C₁-O₁ [1.227Å] correspondant à une double liaison. La distance C-H à une valeur constante de 0.93 Å

Tab.III.3. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) pour le composé C₁₄H₁₂CLNO obtenues par DFT

	RX ^a	RX ^b	DFT ^c
C1-O1	1.227(2)	1.213	1.22557
C1-N1	1.349(2)	1.348	1.37722
C1-C2	1.499(2)	1.490	1.50830
C2-C7	1.389(3)	1.386	1.40071
C2-C3	1.395(2)	1.396	1.40165
C3-C4	1.381(2)	1.406	1.39348
C4-C5	1.378(3)	1.378	1.39363

C4-CL1	1.7412(18)	1.740	1.75918
C5-C6	1.380(3)	1.332	1.39658
C6-C7	1.384(3)	1.385	1.39226
C8-C13	1.392(2)	1.398	1.40258
C8-C9	1.398(3)	1.399	1.41473
C8-N1	1.424(2)	1.434	1.41436
C9-C10	1.390(3)	1.430	1.39692
C9-C14	1.501(2)	1.507	1.51212
C10-C11	1.374(3)	1.331	1.39479
C11-C12	1.376(3)	1.421	1.39323
C12-C13	1.383(3)	1.412	1.39401

III.5.3. 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 :

$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = AB \cdot AC \cos \gamma \quad (\text{III .5})$$

$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C \quad (\text{III .6})$$

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 $\hat{BAC} = \gamma$ est donnée par :

Tab III.4. Angles de valence en (A°) pour le composé C₁₄H₁₂CLNO obtenues par DFT

	RX ^a	RX ^b	DFT ^c
O1-C1-N1	123.60(16)	123.84	124.49077
O1-C1-C2	120.50(16)	120.19	120.75450
N1-C1-C2	115.91(14)	115.98	114.74879
C7-C2-C3	119.89(16)	119.53	119.51680
C7-C2-C1	118.25(16)	118.92	117.19051
C3-C2-C1	121.82(16)	121.52	123.26779
C4-C3-C2	118.93(17)	118.51	119.43254
C5-C4-C3	121.61(17)	121.05	121.40509
C5-C4-CL1	119.08(14)	120.17	119.47606
C3-C4-CL1	119.31(14)	118.78	119.11688
C4-C5-C6	119.01(17)	118.95	118.79166
C5-C6-C7	120.75(18)	122.83	120.60025
C6-C7-C2	119.78(17)	119.11	120.23719
C13-C8-C9	120.67(16)	123.80	120.32480
C13-C8-N1	120.84(16)	118.73	122.30844
C9-C8-N1	118.48(15)	117.45	117.36372
C10-C9-C8	117.66(17)	116.74	118.28073
C10-C9-C14	120.08(17)	120.56	120.17447
C8-C9-C14	122.26(16)	122.70	121.54472

C11-C10-C9	121.86(19)	121.91	121.74555
C10-C11-C12	119.91(18)	120.12	119.18311
C11-C12-C13	119.99(18)	121.28	120.68578
C12-C13-C8	119.91(18)	116.14	119.78001
C1-N1-C8	125.45(14)	125.35	129.17965

III.5.4. Angles de torsion :

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

$$\cos \alpha = \frac{(AB \cdot BC) \cdot (BC \cdot CD)}{AB(BC)^2 \cdot CD \sin \theta \cdot \sin \theta} \quad (\text{III} . 7)$$

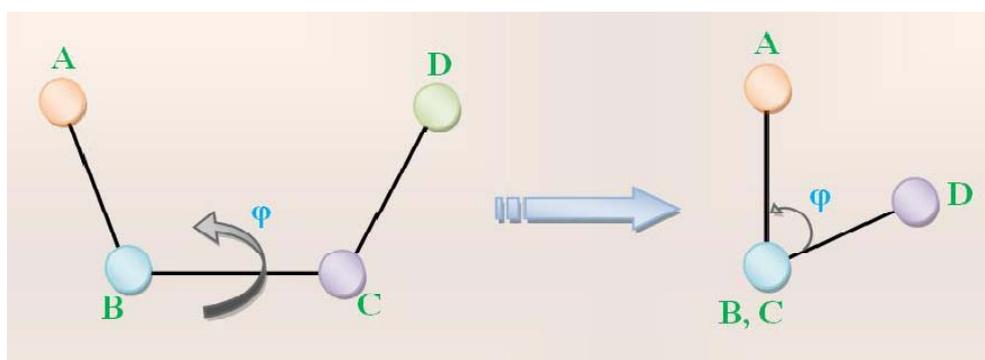


Figure III.12. Schéma descriptif d'un angle de torsion.

Les valeurs des angles de torsion et leurs erreurs sont présentées dans le tableau III.5.

Tab III.5. Angles de torsion (A°) pour le composé C₁₄H₁₂CLNO obtenues par DFT

	RX ^a	RX ^b	DFT ^c
O1-C1-C2-C7	36.2(2)	35.61	24.56938
N1-C1-C2-C7	-144.13(16)	-144.31	-154.58303
O1-C1-C2-C3	-141.61(19)	-142.30	-153.60338
N1-C1-C2-C3	38.0(2)	37.78	27.24421
C7-C2-C3-C4	0.2(3)	-0.83	1.11331
C1-C2-C3-C4	177.98(15)	177.07	179.24558
C2-C3-C4-C5	1.2(3)	1.03	-0.03642
C2-C3-C4-CL1	-178.37(13)	-178.02	-179.52379
C3-C4-C5-C6	-1.2(3)	0.06	-0.63818
CL1-C4-C5-C6	178.37(15)	179.10	178.84739
C4-C5-C6-C7	-0.2(3)	-1.39	0.23114
C5-C6-C7-C2	1.6(3)	1.59	0.84692
C3-C2-C7-C6	-1.5(3)	-0.42	-1.51947
C1-C2-C7-C6	-179.42(16)	-178.37	-179.76385
C13-C8-C9-C10	0.5(3)	1.50	-0.01662
N1-C8-C9-C10	179.64(16)	179.99	-179.39782

C13-C8-C9-C14	-179.74(17)	-179.17	179.88119
N1-C8-C9-C14	-0.6(3)	-0.68	0.49999
C8-C9-C10-C11	0.3(3)	-0.86	0.00484
C14-C9-C10-C11	-179.4(2)	179.80	-179.89442
C9-C10-C11-C12	-0.7(3)	0.21	0.02511
C10-C11-C12-C13	0.3(3)	-0.11	-0.04381
C11-C12-C13-C8	0.6(3)	0.67	0.03232
C9-C8-C13-C12	-1.0(3)	-1.41	-0.00162
N1-C8-C13-C12	179.91(17)	179.88	179.34814
O1-C1-N1-C8	1.9(3)	2.07	1.92436
C2-C1-N1-C8	-177.71(15)	-178.02	-178.95937
C13-C8-N1-C1	-40.0(3)	-40.72	5.38296
C9-C8-N1-C1	140.87(17)	140.71	-175.24901

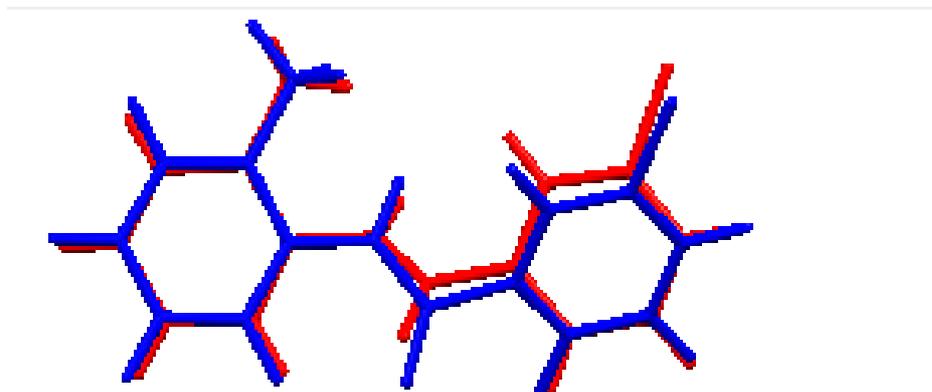


Figure III.13. Superposition entre les deux structure obtenus par DRX (rouge) et l'optimisé par DFT avec le même base 6-31G** (bleu)

III.5.5. Empilement moléculaire cristallin :

La figure III.14 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 P 2₁/n bien avec quatre molécules par maille. Les quatre positions sont symétriques l'une par rapport à l'autre. Ces résultats attestent de la qualité du spectre et l'efficacité des modèles utilisés lors de la résolution et l'affinement structural.

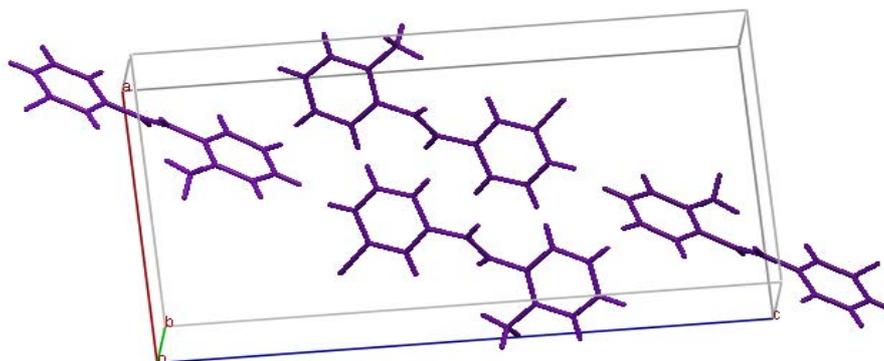


Figure III.14. Empilement de la molécule C₁₄H₁₂CLNO dans la maille cristalline

On utilisant les mêmes étapes pour le deuxième composé :

A partir des résultats de l'analyse structurale (DFT), 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 1.384 Å, la distance C₇-O₁ [1.2262Å] correspondant à une double liaison. La distance C-H à une valeur constante de 0.93 Å

Tab.III.6. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) pour le composé C₁₅H₁₅NO obtenues par DFT

	RX ^a	RX ^b	DFT ^c
C1-C6	1.390(2)	1.382	1.40232
C1-C2	1.391(2)	1.393	1.39956
C1-C7	1.495(2)	1.496	1.49974
C2-C3	1.385(2)	1.394	1.40065
C3-C4	1.381(2)	1.378	1.39974
C3-C14	1.508(2)	1.500	1.51177
C4-C5	1.383(2)	1.377	1.39735
C5-C6	1.376(2)	1.371	1.39095
C7-O1	1.2262(16)	1.224	1.22639
C7-N1	1.3517(18)	1.351	1.38771
C8-C13	1.391(2)	1.395	1.40097
C8-C9	1.402(2)	1.400	1.41091
C8-N1	1.4194(19)	1.409	1.42036
C9-C10	1.380(2)	1.373	1.39910
C9-C15	1.504(2)	1.518	1.50965
C10-C11	1.374(2)	1.379	1.39470
C11-C12	1.373(2)	1.357	1.39492
C12-C13	1.376(2)	1.387	1.39315

Tab III.7. Angles de valence en (A°) pour le composé C₁₅H₁₅NO obtenues par DFT

	RX ^a	RX ^b	DFT ^c
C6-C1-C2	119.03(14)	119.81	119.54113
C6-C1-C7	118.77(13)	118.63	117.25202
C2-C1-C7	122.16(13)	121.51	123.01861
C3-C2-C1	121.63(14)	120.97	121.19205
C11-C10-C9	122.13(16)	121.62	121.65216
C12-C11-C10	119.58(16)	120.14	119.49480
C4-C3-C2	118.03(14)	117.72	118.31569
C4-C3-C14	121.44(14)	121.54	121.29326
C2-C3-C14	120.54(14)	120.75	120.39083
C3-C4-C5	121.22(15)	121.45	120.98779
C6-C5-C4	120.25(15)	120.71	120.14431
C5-C6-C1	119.82(15)	119.31	119.79693
O1-C7-N1	123.11(14)	122.85	119.31214
O1-C7-C1	121.14(13)	120.65	121.02144
N1-C7-C1	115.75(12)	116.50	119.56009
C13-C8-C9	120.07(14)	119.21	120.27261
C13-C8-N1	121.22(13)	121.38	121.49520
C9-C8-N1	118.71(13)	119.38	118.19089
C10-C9-C8	117.84(14)	118.60	118.21201
C10-C9-C15	120.56(14)	119.94	120.94833
C8-C9-C15	121.60(14)	121.40	120.83952
C11-C12-C13	120.16(15)	119.79	120.02409
C12-C13-C8	120.21(15)	120.47	120.32070
C7-N1-C8	125.73(12)	126.28	131.03998

Tab III.8. Angles de torsion (A°) pour le composé C₁₅H₁₅NO obtenues par DFT

	RX ^a	RX ^b	DFT ^c
C6-C1-C2-C3	0.0(2)	-0.46	0.81850
C7-C1-C2-C3	-178.03(13)	-177.71	175.69192
C1-C2-C3-C4	-1.1(2)	-0.71	0.45884
C1-C2-C3-C14	179.15(13)	179.27	-179.71014
C2-C3-C4-C5	1.1(2)	0.46	-0.88571
C14-C3-C4-C5	-179.21(15)	-179.52	179.28485
C3-C4-C5-C6	0.2(2)	0.98	0.02552
C4-C5-C6-C1	-1.4(2)	-2.15	1.27321
C2-C1-C6-C5	1.3(2)	1.89	-1.68500
C7-C1-C6-C5	179.36(14)	179.22	-176.85039
C6-C1-C7-O1	-36.9(2)	-36.6	30.28969
C2-C1-C7-O1	141.04(15)	140.68	-144.69357
C6-C1-C7-N1	143.59(14)	143.81	-153.48524
C2-C1-C7-N1	-38.4(2)	-38.91	31.53149
C13-C8-C9-C10	0.4(2)	1.95	-0.66915
N1-C8-C9-C10	-179.00(13)	-176.36	-178.36677
C13-C8-C9-C15	-179.54(14)	-179.19	179.19478
N1-C8-C9-C15	1.1(2)	0.89	1.49715
C8-C9-C10-C11	-0.8(2)	-4.83	-0.59091
C15-C9-C10-C11	179.06(15)	177.88	179.54532
C9-C10-C11-C12	0.6(3)	4.77	0.80612

C10-C11-C12-C13	0.1(3)	-1.72	0.25158
C11-C12-C13-C8	-0.6(2)	-1.08	-1.50408
C9-C8-C13-C12	0.4(2)	0.95	1.71859
N1-C8-C13-C12	179.69(14)	179.22	179.33869
O1-C7-N1-C8	-1.3(2)	-2.04	-154.76241
C1-C7-N1-C8	178.10(13)	177.54	28.94753
C13-C8-N1-C7	39.2(2)	40.92	30.19633
C9-C8-N1-C7	-141.47(15)	-140.81	-152.13564

a référence [7], b,c structure modélisé (RX et DFT)

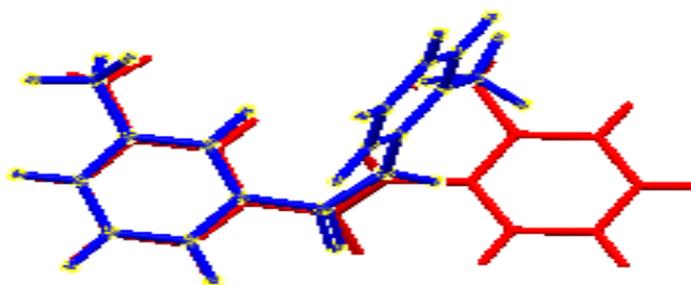


Figure III.15. Superposition entre les deux structure obtenus par DRX (rouge) et l'optimisé par la base DFT avec le même base 6-31G** (bleu)

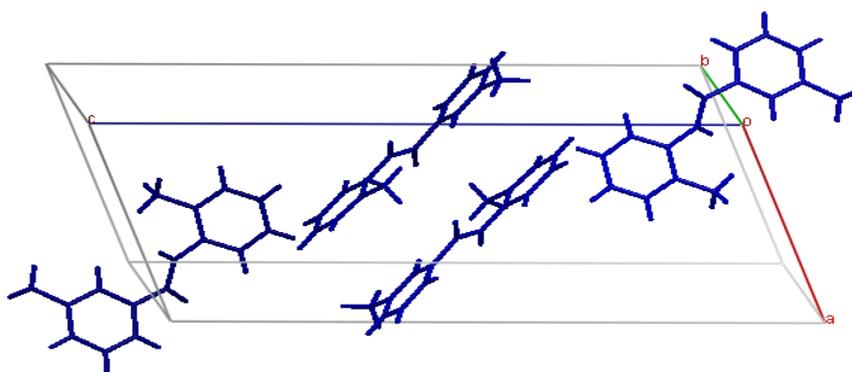


Figure III.16. Empilement de la molécule $C_{15}H_{15}NO$ dans la maille cristalline

III.6. Conclusion :

Les valeurs des angles de liaison obtenues par la méthode DFT avec la base 6-31G** 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 DFT, les valeurs des angles et longueurs de liaisons obtenues montrent un bon accord avec l'expérience.

III.7. Bibliographie :

- [1] **Pannetier, J.**, powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer Verlag 207 (1994)
- [2] **Tancret, N.**, Thèse, Université de Lille. Détermination de structures ab initio par diffraction X sur poudre : Application à quelques oxydes (1995)
- [3] **Caglioti, G.**, Paoletti, Ricci, A., F. P., Nuclear Instruments, 3 223 (1958)
- [4] **International Center for Diffraction Data (ICDD)**, Powder diffraction. File Newtown Square, P. A. (USA) (1993)
- [5] **Louër, D.**, (Accuracy in powder diffraction) Ed. E. Prince J. K. Stalick, Nist Special Pub. 846 92 (1992)
- [6] **Runge, C.**, Phys. Z., 18 509 (1917)
- [7] Vinola Z. Rodrigues, Peter Herich, B. Thimme Gowda And Jozef Kozisek, Acta Cryst. (2011). E67, O3381
- [8] B. Thimme Gowda, Miroslav Tokarcik Vinola Z. Rodrigues, Jozef Kozisek And Hartmut Fuess, Acta Cryst. (2010). E66, O1849
- [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. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009)

IV.1 introduction :

La plupart des méthodes physiques d'analyse des structures des molécules organiques résultent d'une interaction de la matière avec les radiations électromagnétiques de différentes énergies. Selon cette énergie, l'effet sur les molécules est différent, en ce qui concerne l'infrarouge, l'énergie étant faible, on peut observer uniquement des vibrations moléculaires. Comme vous le savez, on peut assimiler chaque molécule à un ensemble d'atomes reliés entre eux par des liaisons simples, doubles, triples, comparables à des ressorts plus ou moins tendus. Chaque ensemble "atome + liaison + atome" constitue un vibreur. Sous l'effet d'une certaine quantité d'énergie, donc d'une certaine fréquence, cet ensemble absorbe cette énergie pour entrer en vibration.

IV.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)

IV.2.1. Variables attribués aux mouvements de vibration :

Cas d'une molécule linéaire : le dioxyde de carbone Composée de trois atomes, la molécule de dioxyde de carbone (CO_2) possède quatre mouvements de vibration indépendants sur lesquels tout mouvement de vibration peut se décomposer. Ces mouvements sont appelés modes propres de vibration. Ces différents mouvements sont représentés dans la figure IV.1

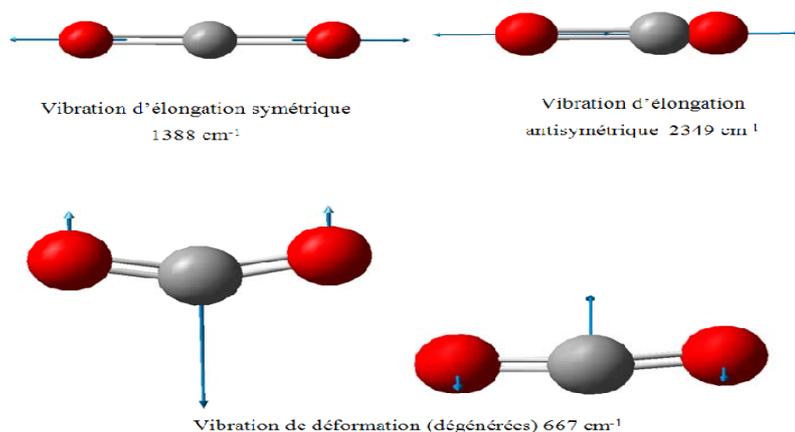


Figure IV.1 4 modes propres de vibration du dioxyde de carbone

D'un point de vue général, les différents modes sont classés en fonction de deux paramètres :

- un mode de vibration qui modifie les longueurs des liaisons est dit d'élongation, sinon, c'est une vibration de déformation angulaire (plane ou non),
- un mode de vibration qui conserve la symétrie moléculaire est dit symétrique, il est asymétrique s'il conduit à la perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule.

Parmi les différents modes de vibration du dioxyde de carbone, seuls trois modifient le moment dipolaire électrique de la molécule (dont deux sont dégénérés) et seront donc actifs en infrarouge. En pratique le dioxyde de carbone présente une absorption à 2349 cm^{-1} , souvent observée sur les spectres utilisant l'air comme milieu de référence du fait d'une mauvaise compensation.

IV.2.2. Cas d'une molécule non linéaire : la molécule d'eau et le group méthylène :

La molécule d'eau (H_2O) est composée de trois atomes et est de géométrie coudée, elle possède par conséquent trois modes propres de vibration (Figure. IV.2)

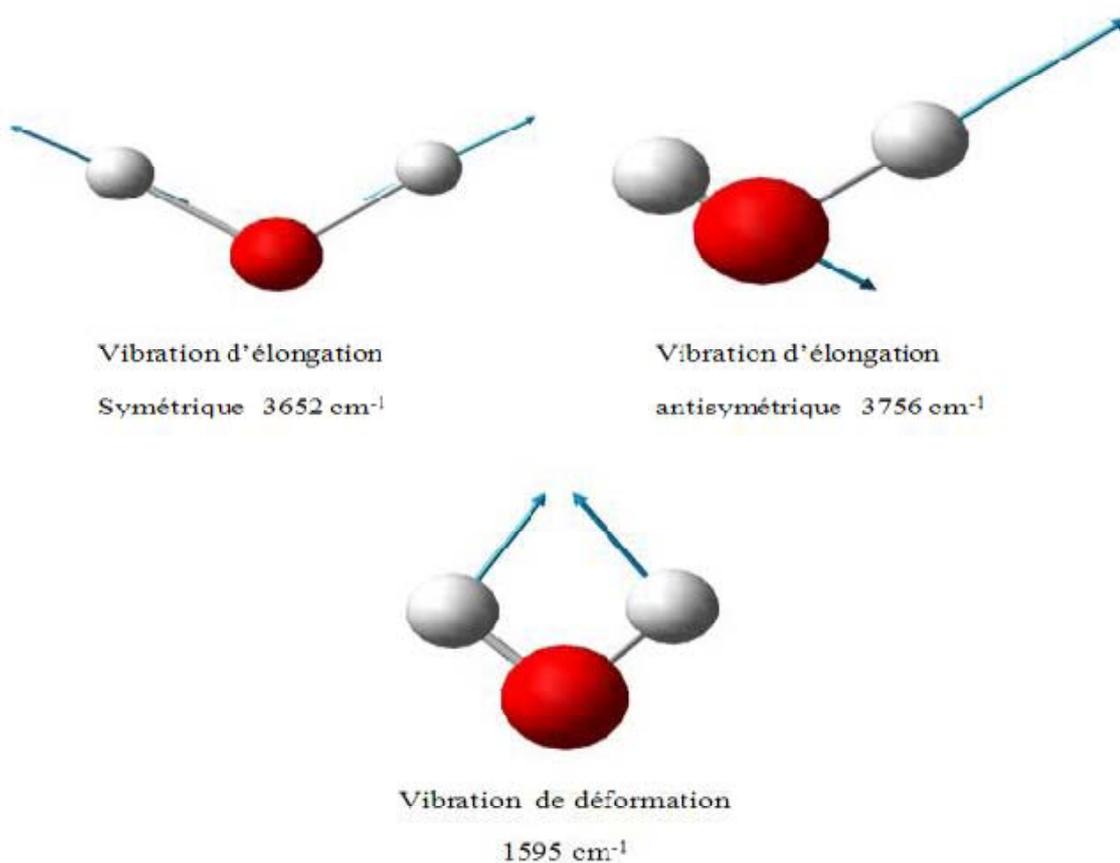


Figure IV.2 modes propres de vibration de la molécule d'eau.

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 IV.3).

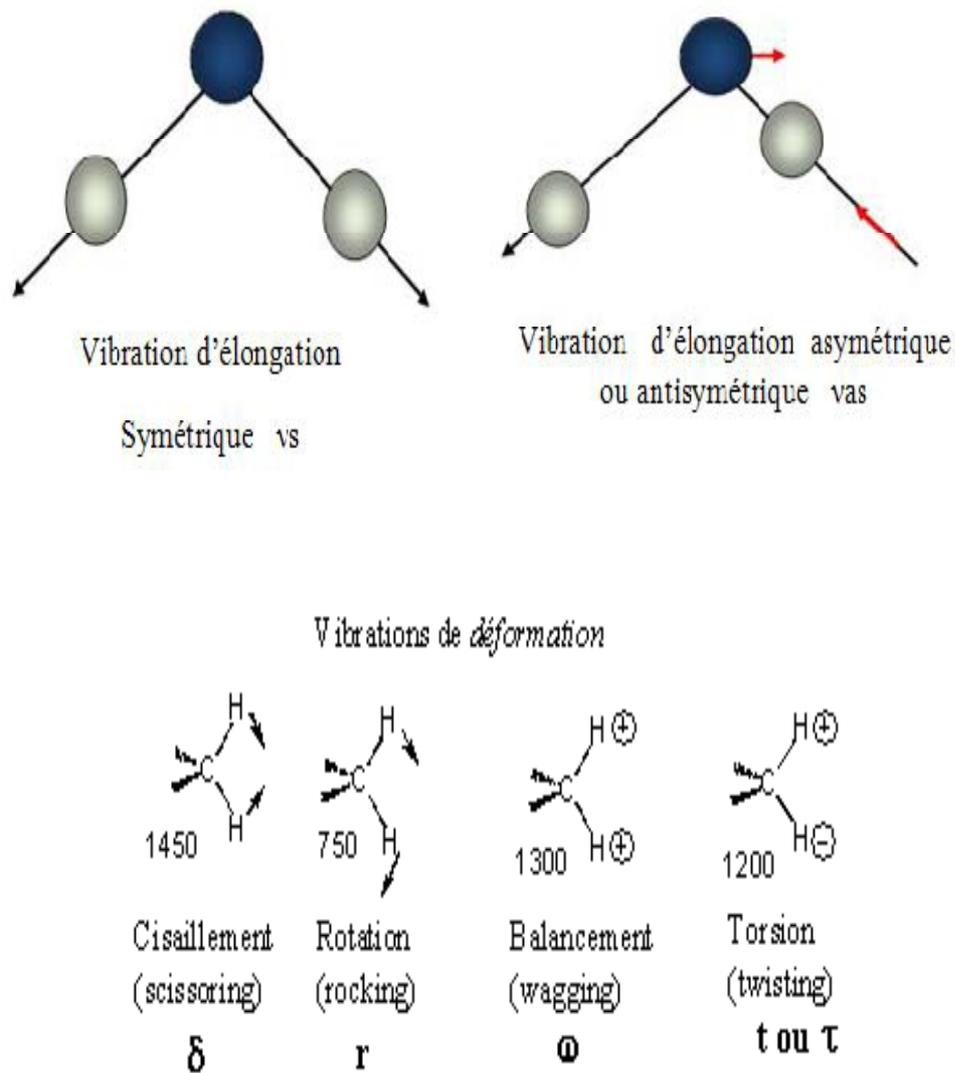


Figure IV.3 modes propres de vibration du groupe méthylène

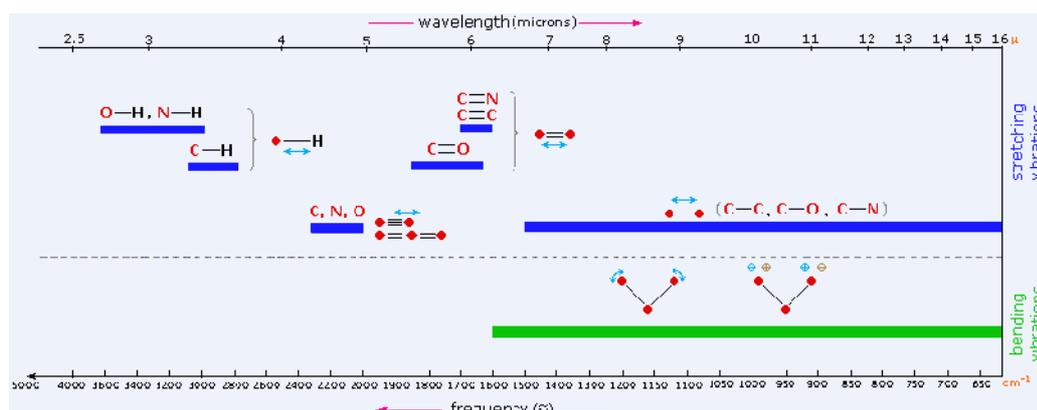
IV.2.3. Différentes zones du spectre en infrarouge :

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend du type d'atome et du type de la liaison. Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges. Et donc les molécules qui n'absorbent pas dans l'IR sont celles qui n'ont pas de moment dipolaire permanent. Par ailleurs, dans la zone du proche infrarouge, les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais aux vibrations harmoniques et aux vibrations de combinaisons.

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. Dans la figure IV.4 sont illustrées quelques fréquences relatives à des liaisons de quelques produits organiques.

Chaque pic d'absorption est donc caractéristique d'un certain type de liaison et on distingue par exemple:

- les vibrations de stretching, généralement intenses de $4000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$
- les vibrations de bending de $2000\text{-}1500\text{cm}^{-1}$
- la région de $1500\text{-}600\text{cm}^{-1}$ étant en général qualifiée d'empreinte digitale.



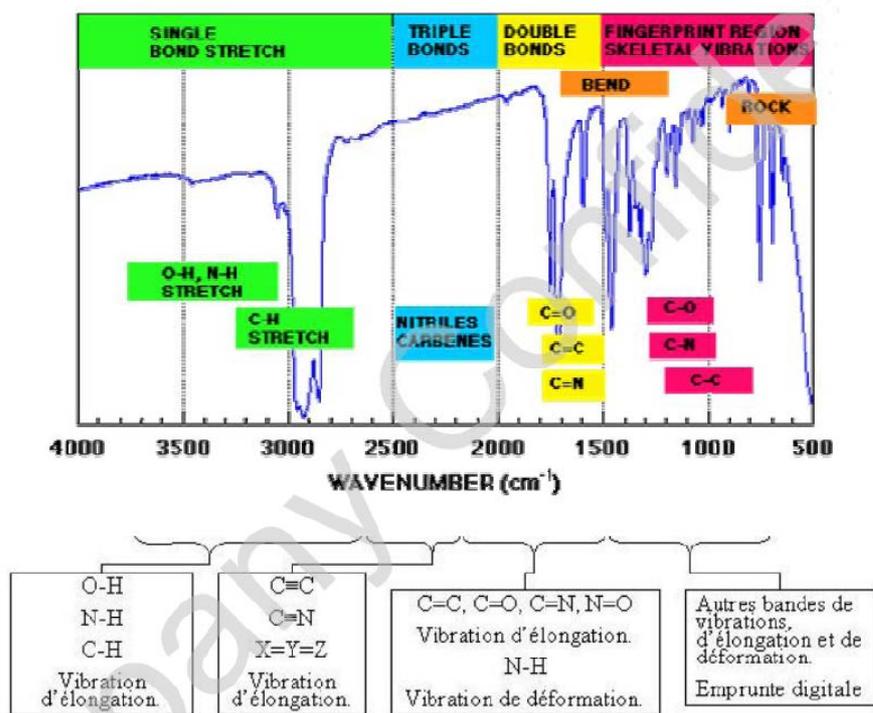


Figure IV.4 différentes zones du spectre infrarouge.

- 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 entre 3300 et 3500 cm^{-1} . En 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.

- 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 3000 cm^{-1} , alors que dans le cas d'un carbone insaturé, ces bandes sont au-delà de 3000 cm^{-1} .

- vibrations d'élongation des liaisons C=O

La vibration d'élongation de la liaison C=O absorbe entre 1650 et 1800 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.

- vibrations de déformation :

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.

La position de la bande d'absorption dépend de :

La masse des atomes attachés à la liaison (plus les atomes sont gros plus faible est la fréquence). La force de cette liaison. (Plus forte est la constante et plus élevée est la fréquence). Il faut plus d'énergie pour étirer une liaison que de la déformer, donc les bandes dues au stretching ont lieu à des fréquences plus élevées que celles dues au "ben ding".

L'intensité de la bande dépend de l'existence de plusieurs groupes du même type la valeur du moment dipolaire du groupe fonctionnel la variation du moment dipolaire. Plus il y a de groupes du même type et plus la liaison est polarisée, plus forte sera l'intensité.

IV .3. Simulation du spectre théorique :

IV. 3.1. Définition des degrés de liberté :

- **Translation (le mouvement de translation)**

La molécule peut se translater dans l'espace. L'énergie cinétique de translation est définie par :

$$E_{ct} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{IV.4})$$

Ou v est la vitesse du centre de masses de la molécule qui peut être décomposée dans les 3 directions X, Y, Z

$$E_{ct} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \quad (\text{IV.5})$$

Ou V_x est la vitesse en x. et m est la masse de la molécule.

La molécule dispose donc de 3 degrés de liberté en translation v_x, v_y, v_z

▪ **Rotation (le mouvement de rotation) :**

La molécule peut également tourner autour de ses axes d'inertie. L'énergie cinétique de rotation de la molécule est définie par :

$$E_{ct} = \frac{1}{2} I_x W_x^2 + \frac{1}{2} I_y W_y^2 + \frac{1}{2} I_z W_z^2 \quad (\text{IV.6})$$

Où I_x, I_y et I_z sont les moments d'inertie suivant les axes X, Y et Z et W_x, W_y, W_z sont les vitesses angulaires autour de ces axes. La molécule dispose donc de 3 degrés de liberté en rotation V_x, V_y, V_z (Sauf dans le cas d'une molécule linéaire ou l'un des axes se confondent avec les liaisons et le moment d'inertie correspondant est nul)

▪ **Vibration :**

Le nombre de degrés de liberté est de $3N$ (N étant le nombre total d'atomes), donc, en règle général, le nombre de modes de vibration est de :

$3N - 6$ pour une molécule poly atomique non linéaire

$3N - 5$ pour une molécule poly atomique linéaire

IV.3.2. Loi de Hooke :

A l'équilibre, la fréquence ν est définie par la relation suivante:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{IV.7})$$

c Est la vitesse de la lumière en ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), k est la constante de force de la liaison en ($\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$) Et μ est la masse réduite définie comme suit:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{IV.8})$$

Où m_1 et m_2 sont les masses des atomes attachés à la liaison de constante de force K

I , le moment d'inertie s'exprime comme suit:

$$I = \left[\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \right] r^2 \quad (\text{IV.9})$$

I , le moment d'inertie s'exprime alors simplement en fonction de la masse réduite par la relation

$$I = \mu \cdot r^2 \quad (\text{IV.10})$$

On peut donc dire que:

$$E = \frac{1}{2}IW^2I = mr^2 \quad (\text{IV}.11)$$

Plus la force de liaison est grande plus la fréquence d'absorption est élevée.

IV .3.3. Loi de Planck :

$$E = h\nu \quad (\text{IV}.12)$$

h (Cte de Planck) = 6,626 10⁻³⁴ JHZ (ou 6, 626 10⁻²⁷ en erg.s CGS)

IV .3.4. Calcul analytique des spectres IR :

A partir d'une structure minimisée (Mécanique Moléculaire, Semi empirique ou Ab Initio), on calcule analytiquement la matrice des dérivées secondes ($\frac{DE^2}{DX^2}, \frac{DE^2}{DY^2}, \frac{DE^2}{DZ^2} \dots \frac{DE^2}{DXY}, \frac{DE^2}{DXZ}$) qui contient donc des sous-

blocks de 3.3 éléments par atome. (Dès que le nombre d'atomes dans la molécule dépasse 50, le temps de calcul et l'espace mémoire deviennent prohibitifs.)

Chaque élément de la matrice est ensuite réduit de la masse réduite correspondante, puis le programme extrait les fonctions et vecteurs propres. Des fréquences négatives

Nous indiquent que la molécule est mal minimisée ou qu'elle se trouve dans un minimum local très éloigné de l'optimum global.

IV .3.5. Spectroscopie infrarouge de C₁₅H₁₅NO (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 DFT.

Tab IV.1 : fréquences calculées des modes normaux IR et la nature de mouvement des 90 modes de la molécule du C₁₅H₁₅NO

mode	fréquence	intensité	Prédiction de modes de vibration avec PED \geq 10%
90	3558.2724	25.6305	<input type="checkbox"/> N-H (70)
89	3226.3978	5.3035	<input type="checkbox"/> C-H A (77)
88	3221.9895	7.5841	<input type="checkbox"/> C-H B (80)
87	3207.4784	28.5614	<input type="checkbox"/> C-H B (82)
86	3205.9595	4.2637	<input type="checkbox"/> C-H A(74)
85	3199.2923	27.4821	<input type="checkbox"/> C-H A(80)
84	3192.2386	11.0396	<input type="checkbox"/> C-H B(80)
83	3179.2778	9.9152	<input type="checkbox"/> C-H B(74)
82	3178.7890	10.5562	<input type="checkbox"/> C-H A(74)
81	3132.0539	16.3152	<input type="checkbox"/> ascH3B(77)
80	3126.7514	15.3112	<input type="checkbox"/> ascH3A(74) + δ cH3A(17)
79	3100.1715	17.5185	<input type="checkbox"/> ascH3A(77)
78	3087.4370	16.4814	<input type="checkbox"/> ascH3B(77) + δ cH3B(13)
77	3042.5841	27.0765	<input type="checkbox"/> sycH3A(86)
76	3029.6618	28.6790	<input type="checkbox"/> sycH3B(83)
75	1758.8124	369.8368	<input type="checkbox"/> c=o(14)
74	1664.2192	9.0545	<input type="checkbox"/> C-C B(24) + δ C-C-C B(11) + δ C-C-H B(30)
73	1662.3941	7.6667	<input type="checkbox"/> C-C A(25) + δ C-C-C A(11) + δ C-C-H A(33)
72	1643.0502	17.0211	<input type="checkbox"/> C-C A(26) + δ C-C-C A(12) + δ C-C-H A(29)
71	1638.1074	11.4591	<input type="checkbox"/> C-C B(26) + δ C-C-C B(12) + δ C-C-H B(25)
70	1546.2021	76.3648	<input type="checkbox"/> C-C B(16) + δ cH3B(12) + δ C-C-H B(37)
69	1539.9162	4.4595	<input type="checkbox"/> C-C A(13) + δ CH ₃ A(30) + δ C-C-H A(33)
68	1533.2062	3.7802	δ cH3B(57) + δ C-C-H B(12)
67	1522.5717	12.1283	δ cH3A(56) + δ C-C-H A(19)
66	1518.6859	4.7204	δcH3A(88)
65	1513.8966	8.0116	δ cH3B(78)
64	1495.3540	6.6289	<input type="checkbox"/> C-C B(12) + δ cH3B(36) + δ C-C-H B(30)
63	1469.8529	6.1886	<input type="checkbox"/> C-CA(10)+ δ CH ₃ A(22)+ δ C-C-HA(13)+ δ HNC (10)

Tab IV.1 contenu (1)

mode	fréquence	intensité	Prédiction de modes de vibration avec PDB≥10%
62	1462.5006	10.9351	δcH3A(17) + δcH3B(10) + δ C-C-H A(11)
61	1446.0766	3.4694	δcH3B(64)
60	1443.2758	0.4512	δcH3A(77)
59	1367.4372	440.5688	□ C-C A(10) + □ C-N (7) + ρ C-C-H A(12)
58	1364.1520	23.0342	□ C-C A(26) + ρ C-C-H A(45)
57	1347.5393	0.9518	□ C-C B(31) + δcH3B(25) + δ C-C-H B(16)
56	1336.4656	35.4784	□ C-C A(16) + δcH3A(18) + ρ C-C-H A(28)
55	1328.1959	37.0204	δcH3B(16) + ρ C-C-H B(37)
54	1280.5055	21.2999	□ C-C B(12) + δ C-C-H B(18)
53	1243.3458	30.1668	□ C-C A(10) + δ C-C-C A(11) + δ C-C-H A(23)
52	1215.5304	1.4218	δ C-C-H B(29) + δ C-C-C B(13)
51	1203.6749	0.9405	□ C-C A(13) + δ C-C-H A(61)
50	1195.8063	0.1810	□ C-C B(12) + δ C-C-H B(76)
49	1153.5270	13.3483	δcH3B(12) + δ C-C-H A(19) + δ C-C-H B(17)
48	1134.2181	7.3079	δcH3B(12) + δ C-C-H A(22) + δ C-C-H B(12)
47	1116.5597	19.4256	□ C-C A(11) + δ C-C-H A(20)
46	1079.9902	3.7330	□ C-C B(16) + δcH3B(19) + δ C-C-H B(33)
45	1076.6000	8.7705	δcH3A(53) + D H-C-C-C A(12)
44	1073.9613	5.5196	δcH3B(52) + δ C-C-H B(14) + D C-C-C-C B(10)
43	1027.5922	0.3461	δcH3A(53)
42	1018.2380	1.6287	□ C-C A(13) + δcH3B(16) + δ C-C-C A(21) + δ C-C-H A(14)
41	1017.2348	2.5628	δcH3B(45)
40	986.2317	0.5318	δ C-C-H A(63) + D C-C-C-C A(11)
39	979.3925	0.2213	τ C-C-H B(77) + D C-C-C-C B(11)
38	943.8022	5.1432	δ C-C-H B(36) + δ C-C-H A(17)
37	940.5444	1.3508	δ C-C-H B(23) + δ C-C-H A(31)
36	926.1305	2.2286	δ C-C-H B(18)
35	912.1929	7.6632	τ C-C-HA(37) + DH-C-C-CA(11) + DH-C-C-C A(12)
34	881.0604	3.9736	δ C-C-H B(33)
33	871.7615	1.5931	τ C-C-H B(43)
32	826.1818	9.2427	τ C-C-H A(31) + D C-C-C-C A(11)
31	807.5147	2.1399	δ C-C-H B(17) + δ C-C-H A(15)
30	770.5589	27.6639	□ C-C-H B(46)
29	756.6257	76.6225	□ C-C-H A(24)
28	735.5989	7.8834	δcH3B(13) + δ C-C-H B(21) + D C-C-C-C B(20)
27	714.2028	1.0095	δ C-C-H A(15) + δ C-C-H B(11) + D C-C-C-C B(14)
26	704.2254	1.0205	δcH3A(12) + δ C-C-H A(21) + D C-C-C-C A(23)
25	666.8090	12.8388	δ C-C-H B(12)
24	634.6280	23.1691	δ C-C-H A(12)

Tab IV.1 contenu (2)

mode	fréquence	intensité	Prédiction de modes de vibration avec PDB≥10%
23	590.5110	44.7446	D H-N-C-C B(21)+D H-N-C-C A(10)
22	565.2240	13.5632	δC-C-H B(17)+DC-C-C-CB(11)+DH-N-C-C B(12)
21	545.6289	5.2149	δ C-C-H B(14) + D C-C-C-C B(12)
20	527.2038	2.4611	δ C-C-H A(12) +δ C-C-C A(13)
19	503.4141	2.0112	δcH3A(14) +δ C-C-H A(13) + D C-C-C-C A(11)
18	460.4232	2.6446	δ C-C-H B(13)+δ C-C-H A(11)+DC-C-C-C A(11)+ D C-C-C-C B(12)
17	453.7404	5.1036	δcH3B(13)+δC-C-HB(16)+δC-C-HA(10)+ DC-C- C-C B(13)
16	439.8649	1.0592	δcH3B(10) +δ C-C-H A(14) + D C-C-C-C A(13)
15	411.9232	2.3927	δ C-C-H A(16) + D C-C-C-C A(18)
14	358.1499	0.6702	δcH3A(10)
13	344.7088	5.3554	ρcH3B(11)
12	288.6592	9.9488	τcH3B(11) + D C-C-C-C B(11)
11	247.4850	0.1633	δcH3B(17)
10	220.3853	1.3477	δcH3A(13) + τ C-C-H A(13) + D H-C-C-C A(11)
9	198.2720	0.3539	δcH3B(20) + ρ C-C-H B(11) + D C-C-C-C B(10)
8	172.4656	0.5785	δcH3A(12) +δcH3B(36)
7	159.7700	0.5357	δcH3B(65)
6	133.3174	1.4445	δcH3B(22)
5	93.7459	2.0878	DC-C-N-C (10) +DC-N-C=O(10) +D C-N-C-C(17) + D C-C-C=O(12)
4	50.8852	0.6951	D C-C-C-N A(12)
3	42.0197	0.1191	δcH3A(80)
2	38.3060	0.2943	δcH3A(85)
1	31.0938	0.3932	δcH3A(25) + D H-N-C-C B(21) +D C-N-C-C B(18)

□ : Elongation, δ:(Déformation angulaire dans le plan) ρ : Rotation (Déformation angulaire dans le plan), □ : Balancement (Déformation angulaire hors de plan), τ : Torsion (Déformation angulaire hors de plan).

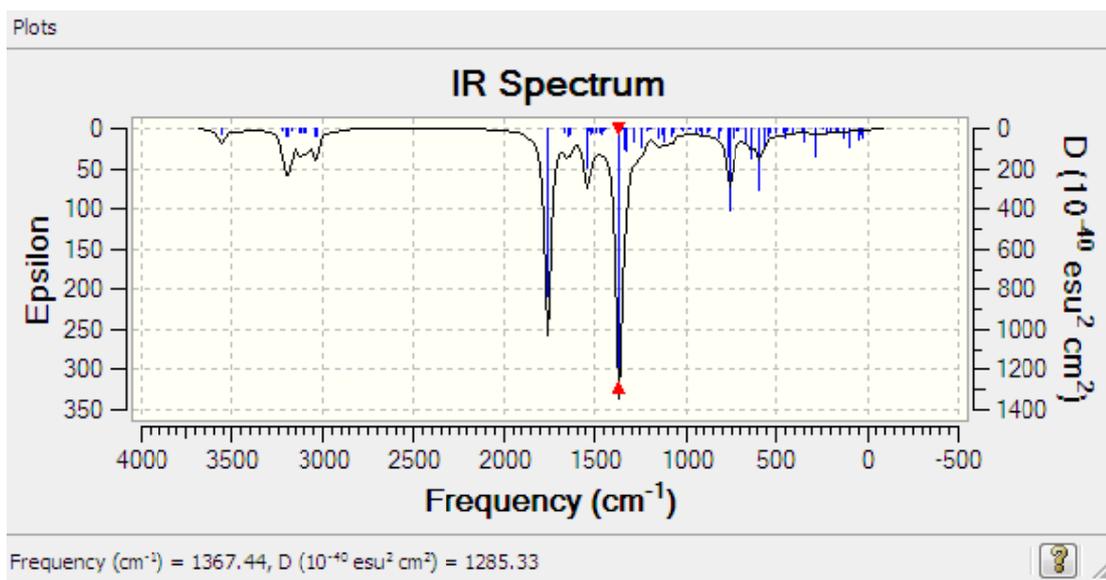


Figure IV.5 : Spectre I.R. théorique C₁₅H₁₅NOv (4000-0) cm⁻¹ obtenue par B3LYP/6-31G**

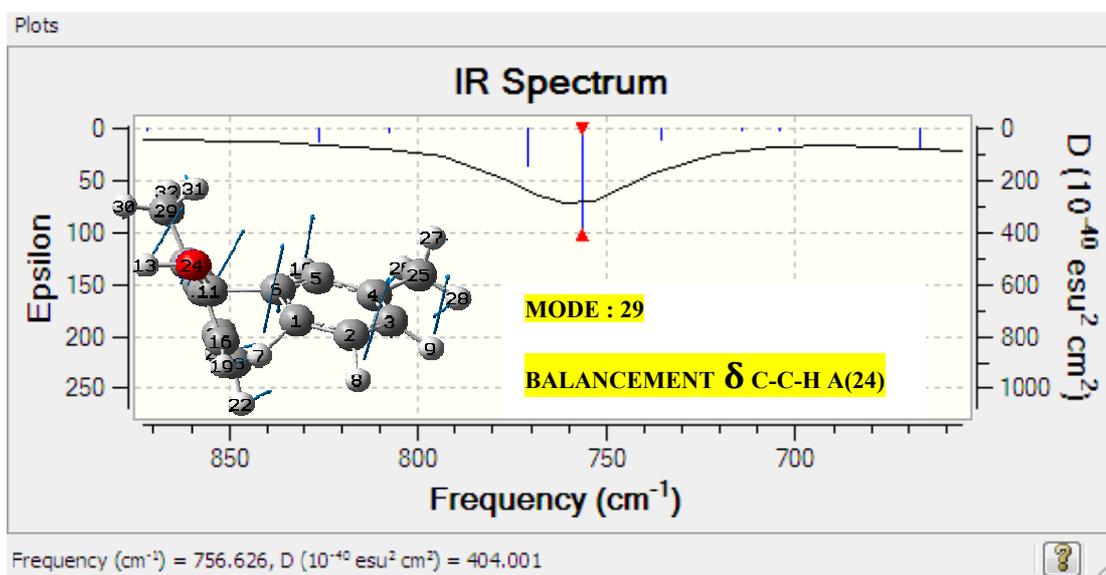


Figure IV.6 : Spectre I.R. théorique C₁₅H₁₅NOv (850-0) cm⁻¹ obtenue par B3LYP/6-31G**

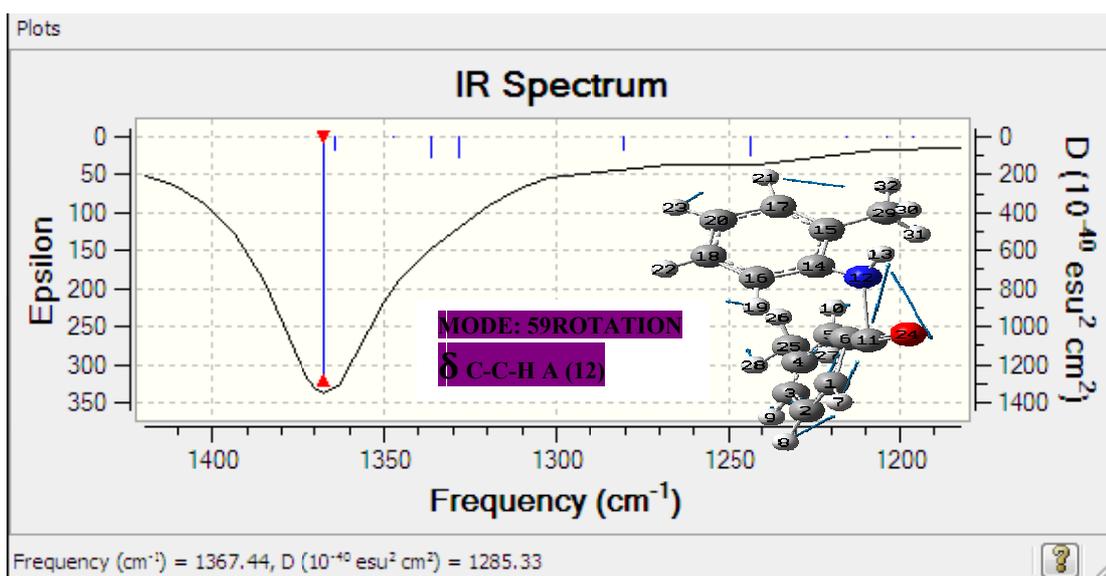


Figure IV.7 : Spectre I.R. théorique $C_{15}H_{15}NOv$ (1400-1200) cm^{-1} obtenue par B3LYP/6-31G**

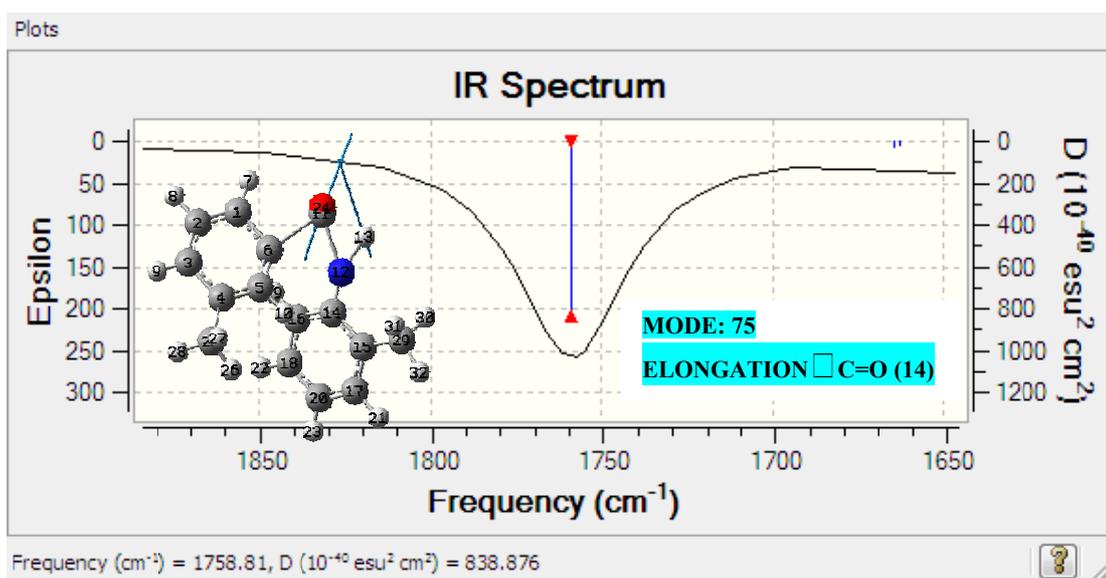


Figure IV.8 : Spectre I.R. théorique $C_{15}H_{15}NOv$ (1850-1650) cm^{-1} obtenue par B3LYP/6-31G**

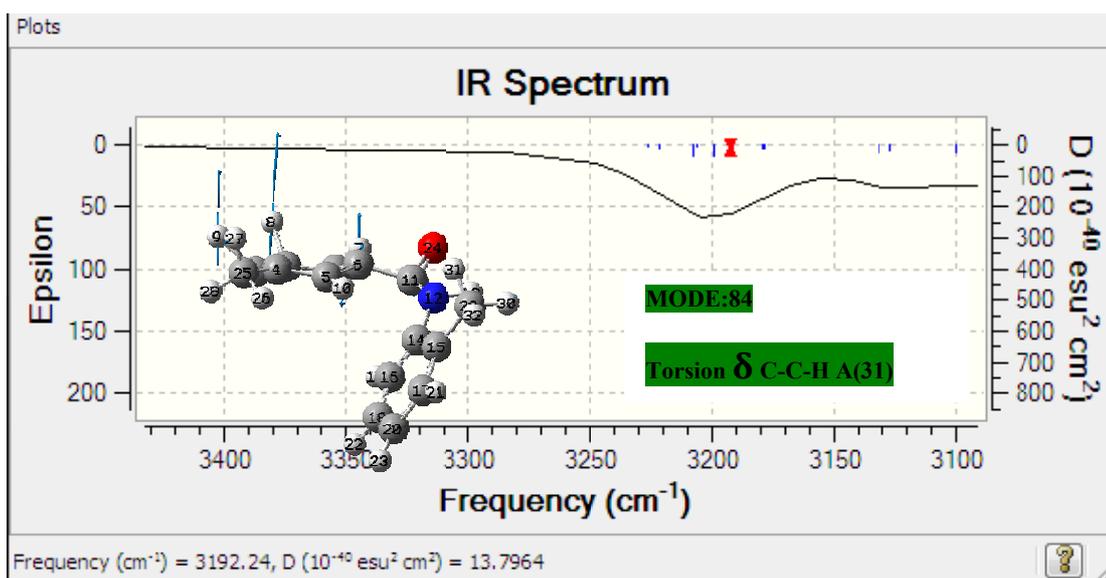


Figure IV.11 : Spectre I.R. théorique C₁₅H₁₅NOv (3400-3100) cm⁻¹ obtenue par B3LYP/6-31G**

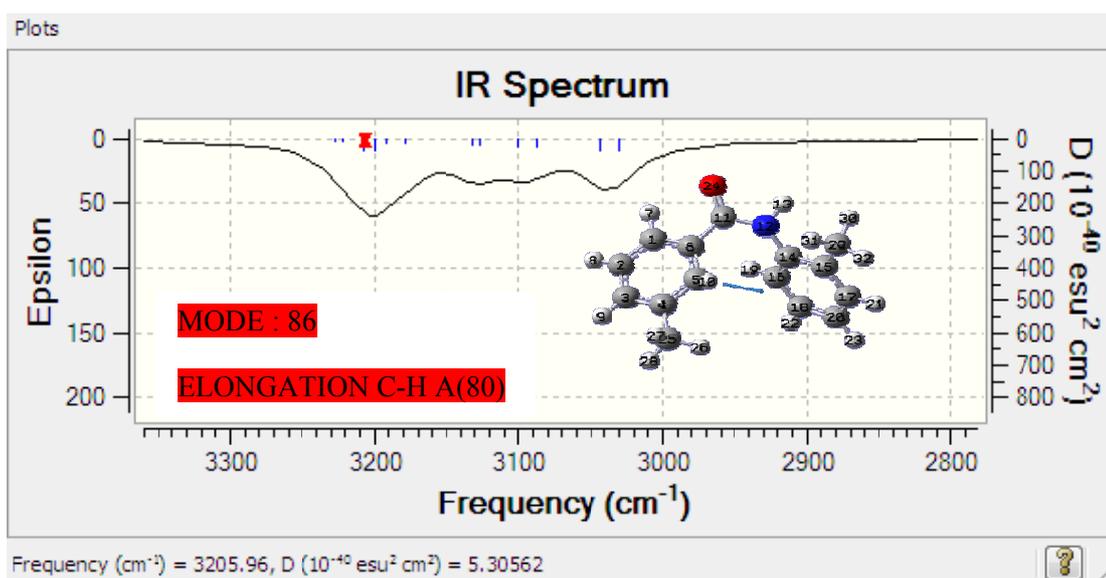


Figure IV.12 : Spectre I.R. théorique C₁₅H₁₅NOv (3300-2800) cm⁻¹ obtenue par B3LYP/6-31G**

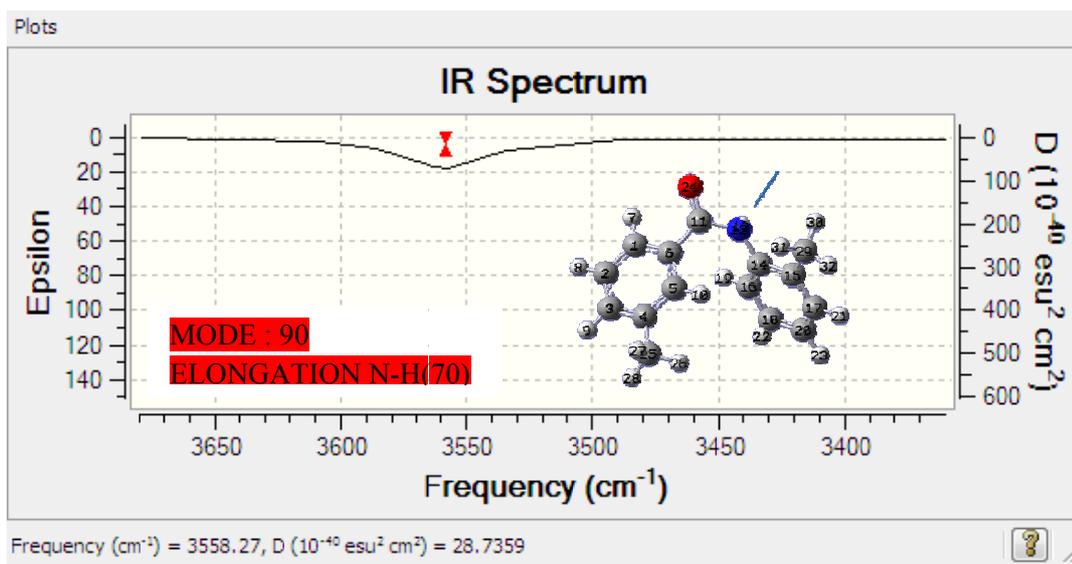


Figure IV.13 : Spectre I.R. théorique C₁₅H₁₅NOv (3650-3400) cm⁻¹ obtenue par B3LYP/6-31G**

IV .3.6. Spectroscopie infrarouge de C₁₄H₁₂CLNO (Théorique) :

Tab IV.2 : fréquences calculées des modes normaux IR et la nature de mouvement des 81 modes de la molécule du C₁₄H₁₂CLNO

mode	fréquence	intensité	Prédiction de modes de vibration avec PDB ≥ 10%
81	3641.5481	19.0516	☐ N-H (75)
80	3275.0603	4.7516	☐ C-H B (76)
79	3235.3083	3.3573	☐ C-H A (80)
78	3227.3262	2.6802	☐ C-H A (80)
77	3213.0554	2.5818	☐ C-H A (73)
76	3209.3830	32.3492	☐ C-H B (82)
75	3202.3861	10.3334	☐ C-H A (78)
74	3192.3861	17.4074	☐ C-H B (80)
73	3179.3925	9.1139	☐ C-H B (76)
72	3131.6791	15.0869	☐ ascH3(74) + δcH3(18)
71	3064.0566	22.7102	☐ ascH3(74) + δcH3(16)
70	3020.1340	28.0114	☐ sycH3(87)
69	1766.2765	174.4316	☐ C=O(15)
68	1667.8432	1.7397	☐ C-C B(24) + δ C-C-H B(26) + δ C-C-C B(11)
67	1650.7952	2.8353	☐ C-C A(26) + δ C-C-C A(12) + δ C-C-H A(33)
66	1647.7231	93.5105	☐ C-C B(22) + δ C-C-C B(10) + δ C-C-H B(21)
65	1625.3268	49.4337	☐ C-C A(28) + δ C-C-C A(12) + δ C-C-H A(38)
64	1582.2918	387.3365	☐ C-C B(11) + δ C-C-H B(21) + δcH3(16)
63	1540.8624	48.4796	δ C-C-H B(23) + δcH3(49)
62	1524.4155	29.4996	☐ C-C A(12) + δ C-C-H A(35) + δcH3(21)
61	1521.4570	6.8858	δcH3(76)
60	1504.1395	78.4300	δ C-C-H A(14) + δ C-C-H B(15) + δcH3(29)
59	1496.9462	84.4683	☐ C-C B(12) + ρ C-C-H B(34) + δcH3(25)

Tab IV.2 contenu(1)

mode	fréquence	intensité	Prédiction de modes de vibration avec PDB≥10%
58	1457.6878	10.0816	□ C-C A(22) + δ C-C-H A(42)
57	1443.6272	5.8820	δcH3(70)
56	1359.2465	91.4921	□ C-CA(11)+□ C-CB(24)+δC-C-HA(13)+δ C-C-H B(12) +δcH3(17)
55	1357.4197	12.1991	□ C-C A(27) + □ C-C B(12) + δ C-C-H A(32)
54	1331.1744	48.6746	ρ C-C-H B(41) + δcH3(20)
53	1324.3214	0.9950	□ C-C A(16) +ρC-C-H A(45)
52	1291.0360	125.1107	□ C-C B(18) +□ C-N(6) + δ C-C-H B(16)
51	1265.8967	93.5737	δ C-C-H A(14) +δ C-C-H B(14)
50	1218.1553	2.7098	□ C-C B(13) + δ C-C-C B(15) +δ C-C-H B(31)
49	1200.6601	3.4820	□ C-C A(14) + δ C-C-H A(72)
48	1196.6852	0.2364	□ C-C B(11) + δ C-C-H B(69)
47	1161.6924	12.3539	δ C-C-H A(13) +δ C-C-H B(21)
46	1134.5543	15.1802	□ C-C A(10) + δ C-C-H A(26) + δ C-C-H B(13) + δcH3(13)
45	1115.9665	12.3462	□ C-C A(13) + δ C-C-H A(29)
44	1103.8255	24.2655	□ C-C A(13) + δ C-C-H A(27) + δ C-C-C A(10)
43	1081.0736	8.5078	□ C-C B(20) + δ C-C-H B(35) +δcH3(14)
42	1073.5558	2.0909	δ C-C-H B(10) + δcH3(61) + D C-C-C-C B(11)
41	1015.2723	2.8642	□ C-C A(12) + δ C-C-H A(19) +δ C-C-C A(21) +δcH3(21)
40	1014.9768	5.5038	δ C-C-C A(10) +δcH3(41)
39	995.5016	1.3403	τ C-C-H A(70) + D C-C-C-CA(12)
38	991.6216	0.7970	τ C-C-H B(69) + D C-C-C-C B(11)
37	946.5251	2.2164	τ C-C-H B(61)
36	936.4921	0.2604	δ C-C-H A(64)
35	922.5210	15.0122	δ C-C-H A(21)
34	900.1922	8.1071	δ C-C-H A(46)+ D C-C-C-CA(13)+D H-C-C-CA(14)
33	886.8792	1.5800	τ C-C-H B(59)
32	854.0469	1.6402	δ C-C-H B(10) +δ C-C-C B (12) + δ C-C-H A(25)
31	817.7568	14.6457	τC-C-H A(51) + D C-C-C-CA(13)
30	800.9253	15.5957	δ C-C-H A(20)
29	775.6385	53.6470	□ C-C-H B(50)
28	753.4607	20.7545	δ C-C-H A(25)
27	743.0079	32.6395	□ C-C-H A(31)
26	733.2150	3.3630	δcH3(21) +δ C-C-H B(23) + D C-C-C-C B(29)
25	686.7752	3.9967	□ C-C-H A(30) + D C-C-C-CA(33)
24	673.4394	3.8356	δ C-C-C A(22) +δ C-C-H A(26)
23	614.0807	11.4902	δ C-C-C B(13) +δ C-C-H B(11) +δ C-C-H A(16)
22	571.1102	51.9865	D H-N-C-CB(24)+D H-N-C-C A(13)+D H-N-C=O A(12)
21	560.0078	0.5775	δ C-C-H A(14) +δ C-C-H B(14) + D C-C-C-C B(10)
20	548.2516	8.1330	δ C-C-H B(18) + D C-C-C-C B(15)
19	509.5424	10.3341	δ C-C-H A(26) + D C-C-C-CA(16)
18	463.6533	5.7539	δ C-C-H A(27) + D C-C-C-CA(18)
17	453.8024	2.1831	δcH3(24) + τ C-C-H B(24) + D C-C-C-C B(22)
16	435.2413	0.6069	δ C-C-H A(25) +D C-C-C-C A(17)
15	430.9978	5.1004	δ C-C-H A(26) +D C-C-C-C A(17)
14	394.5543	1.1886	□ C-CL (5) + δ C-C-H A(21) + D C-C-C-C A(14)
13	338.8674	10.8094	D C-N-C=O(11)
12	308.8368	0.8828	δcH3(18)
11	288.8300	0.9480	δcH3(25) +D C-C-C-C B(13) +D C-C-C-N B(11)

Tab IV.2 contenu(2)

mode	fréquence	intensité	Prédiction de modes de vibration avec PDB≥10%
10	241.9486	0.0932	δ C-C-H A(19)
9	204.7447	0.8451	δ cH3(14) + τ C-C-H A(26) + D C-C-C-C A(12)
8	196.1852	1.0478	δ cH3(24) + δ C-C-H A(15) + δ C-C-H B(11) + D C-C-C-C B(10)
7	195.4667	0.3999	δ cH3(79)
6	169.0034	3.2525	ρ C-C-H A(23) + δ C-C-C13(12)
5	143.9437	1.0425	δ cH3(19) + δ C-C-H A(11) + δ C-C-C13(10)
4	75.8740	3.6763	δ H-N-C9(10)+DC-C-N-CB(19)+DC-C-C-OA(12)+ DC-C-C-NA(12)
3	58.3005	1.4192	DC-C-N-CB(17)+DC-C-N-HB(10)+DC-C-C=OA(14)+DC-C-C-N A(14)
2	40.6565	1.1869	D C-C-C=O A(11)+D C-C-C-N A(14)+D C-N-C-C B(10)
1	21.3918	0.1623	δ cH3(15) + D C-C-N-C B(22) + D H-N-C-C B(19)

□ : Elongation, δ :(Déformation angulaire dans le plan) ρ : Rotation (Déformation angulaire dans le plan), □ : Balancement (Déformation angulaire hors de plan), τ : Torsion (Déformation angulaire hors de plan).

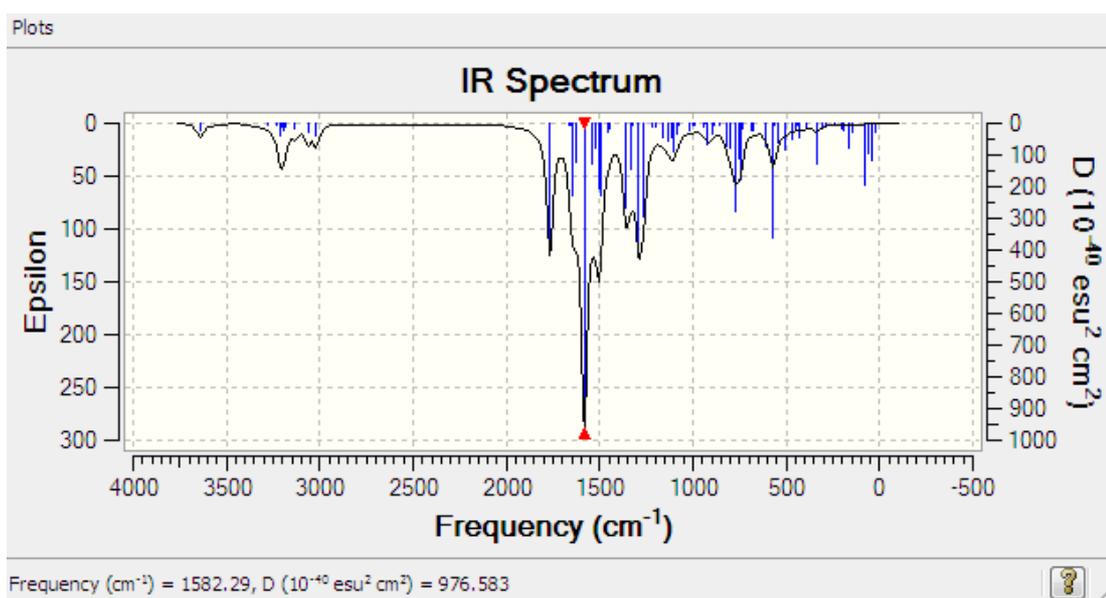


Figure IV.14 : Spectre I.R. théorique du C₁₄H₁₂CLNOv (4000-0) cm⁻¹ obtenue par B3LYP/6-31G**

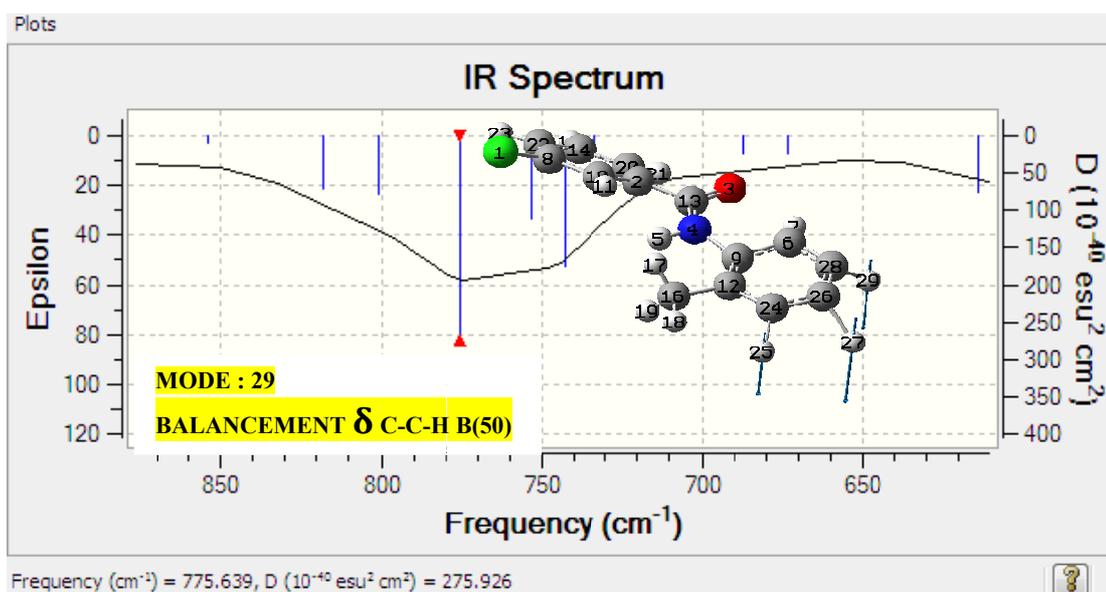


Figure IV.15 : Spectre I.R. théorique du $C_{14}H_{12}ClNO_v$ ($850-0$) cm^{-1} obtenue par B3LYP/6-31G**

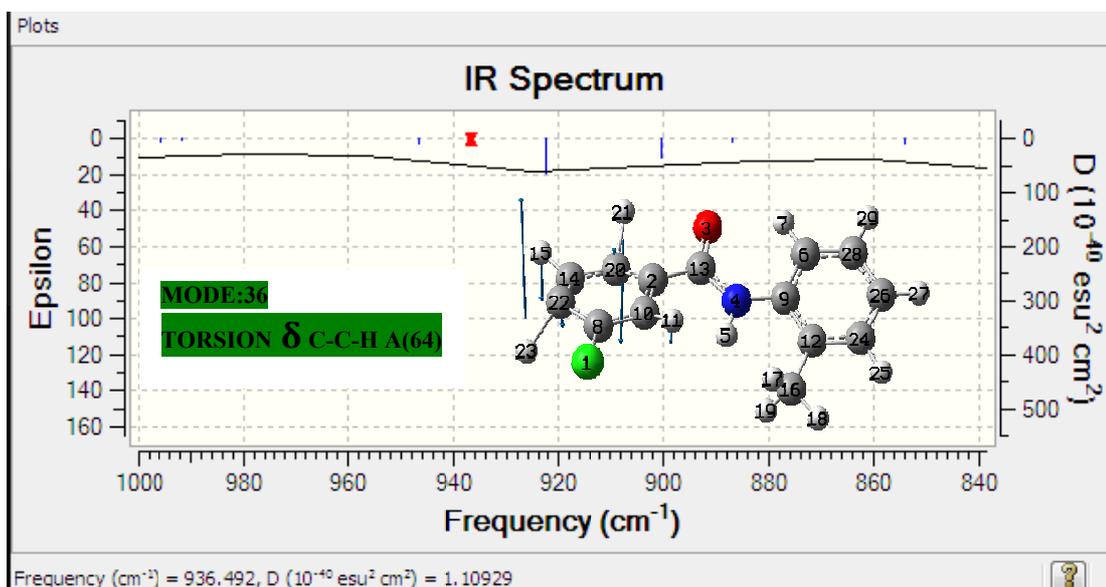


Figure IV.16 : Spectre I.R. théorique du $C_{14}H_{12}ClNO_v$ ($1000-840$) cm^{-1} obtenue par B3LYP/6-31G**

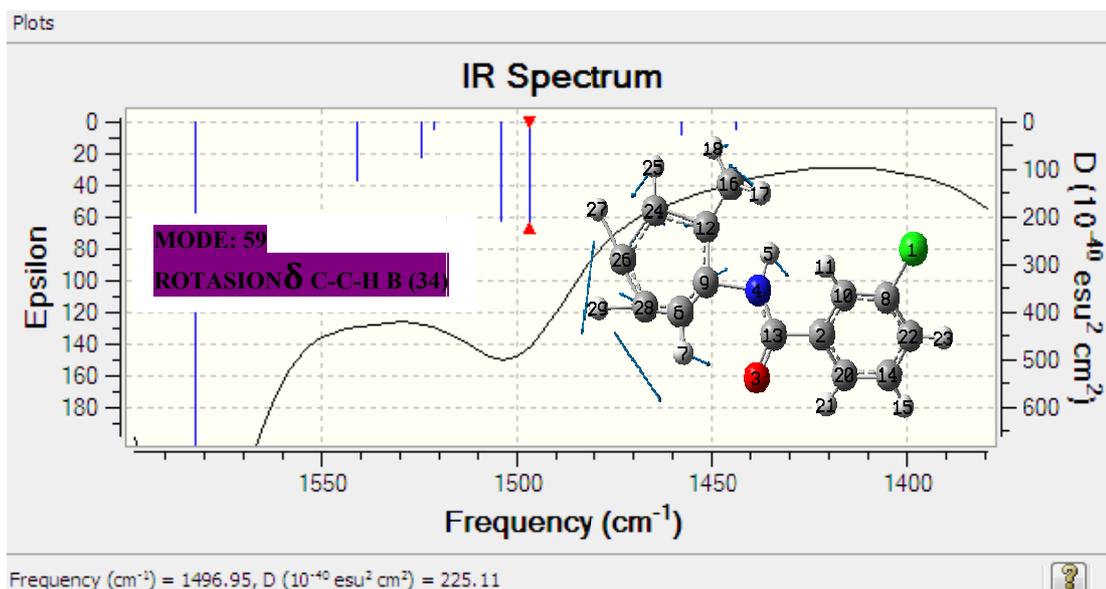


Figure IV.17 : Spectre I.R. théorique du C₁₄H₁₂CLNOv (1550-1400) cm⁻¹ obtenue par B3LYP/6-31G**

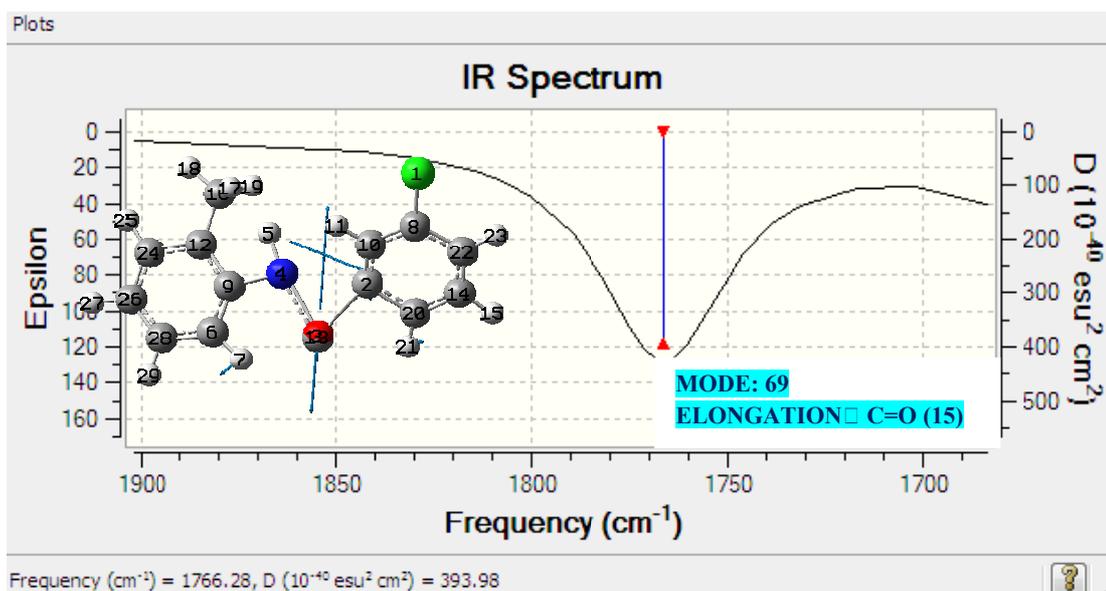


Figure IV.18 : Spectre I.R. théorique du C₁₄H₁₂CLNOv (1550-1400) cm⁻¹ obtenue par B3LYP/6-31G**

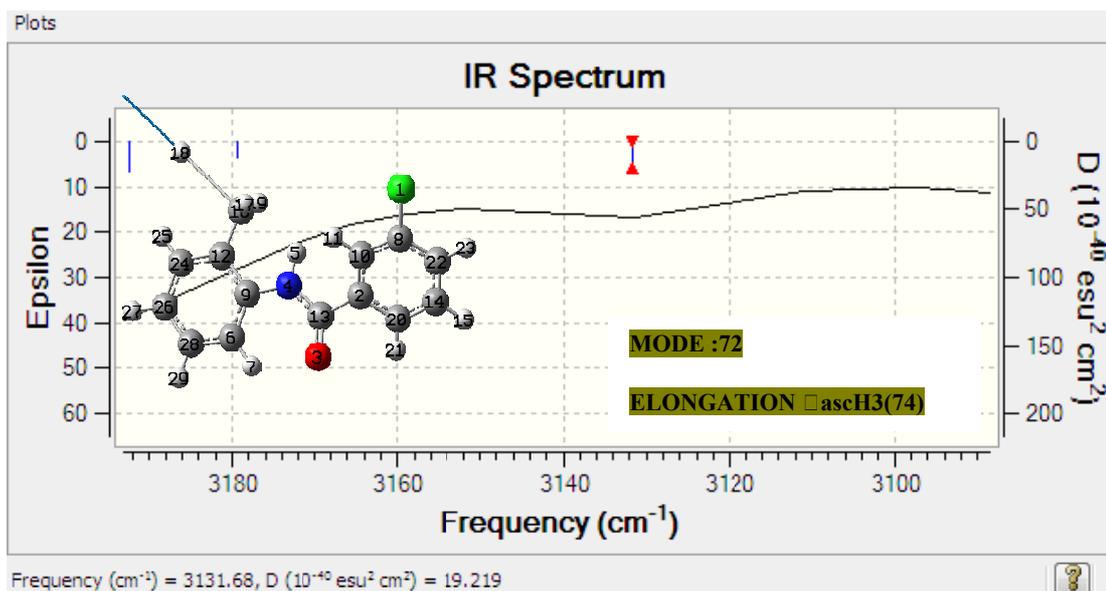


Figure IV.19 : Spectre I.R. théorique du C₁₄H₁₂CLNOv (3180-3100) cm⁻¹ obtenue par B3LYP/6-31G**

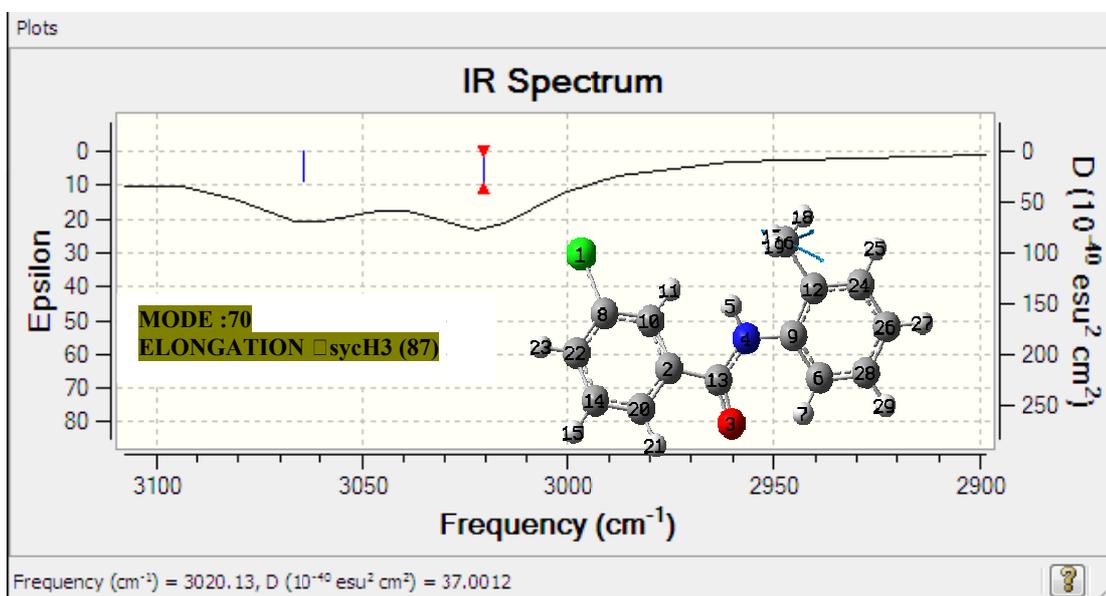


Figure IV.20: Spectre I.R. théorique du C₁₄H₁₂CLNOv (3100-2900) cm⁻¹ obtenue par B3LYP/6-31G**

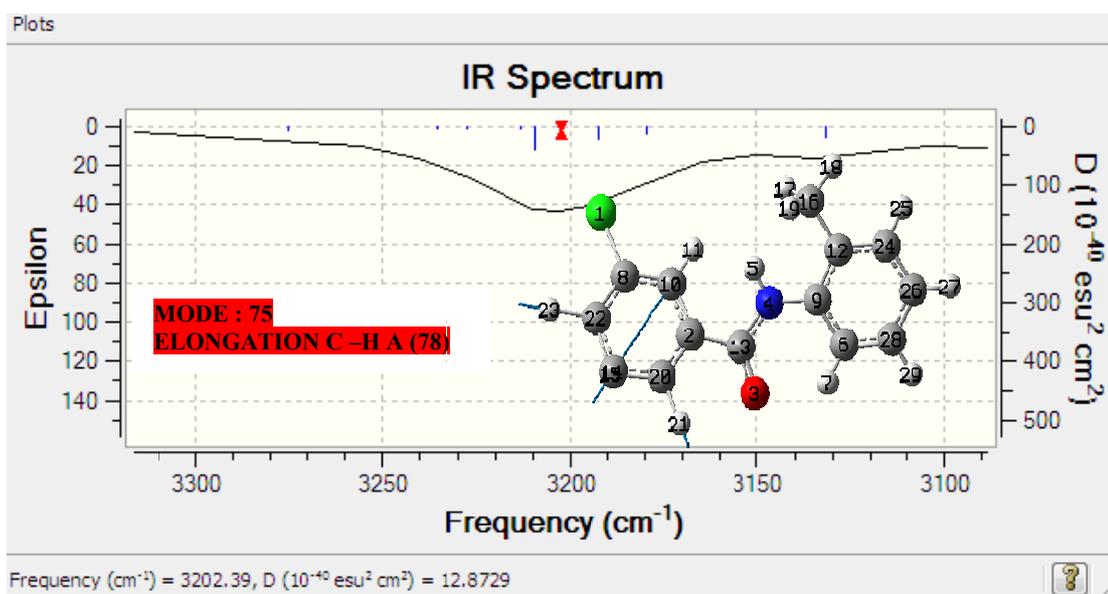


Figure IV.21 : Spectre I.R. théorique du $C_{14}H_{12}ClNO$ v (3300-3100) cm^{-1} obtenue par B3LYP/6-31G**

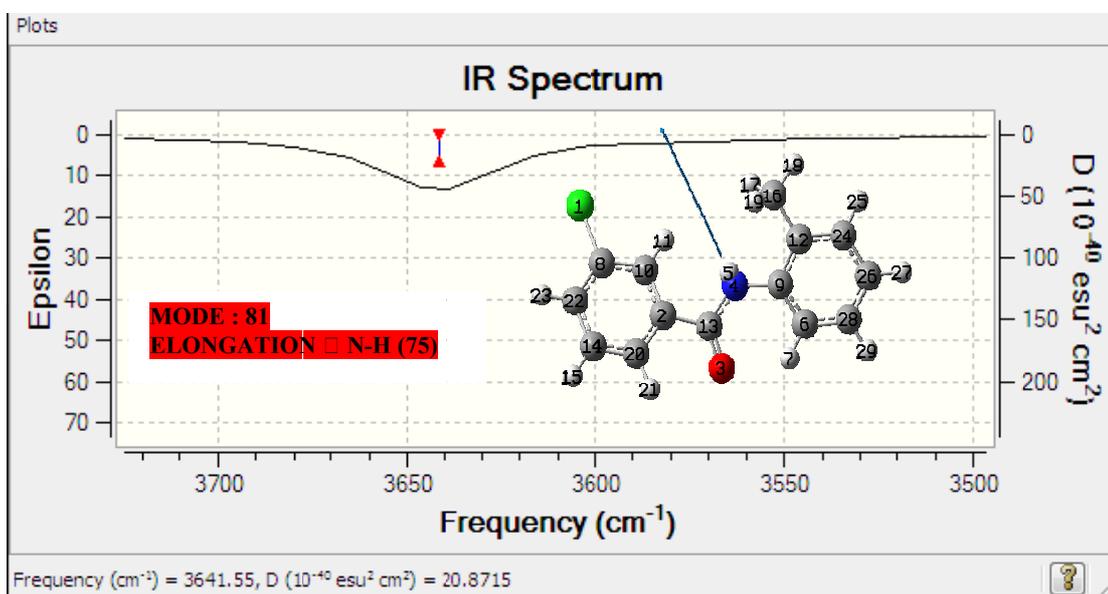


Figure IV.22 : Spectre I.R. théorique du $C_{14}H_{12}ClNO$ v (3700-3500) cm^{-1} obtenue par B3LYP/6-31G**

IV .4. Conclusion :

- Les calculs de spectroscopie IR ont permis l'identification des différents modes de vibration des différents mouvements de la molécule isolée.
- La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.

Conclusion

L'étude présentée dans ce mémoire nous a permis, en premier point, de déterminer la structure absolue de deux molécules ($C_{14}H_{12}CLNO$ et $C_{15}H_{15}NO$) à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

La résolution structurale a été effectuée à l'aide du programme Shelxs, ce qui nous a permis de positionner les atomes dans la maille. Ces positions atomiques ont été améliorées en utilisant le programme d'affinement structural Shelxl.

A partir des méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique pour les deux molécules 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 pour les deux composés ($C_{14}H_{12}CLNO$ et $C_{15}H_{15}NO$). Ceci témoigne de la qualité de la structure retenue.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique bien adaptée pour le calcul des modes vibrationnel.

La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.

Les calculs théoriques de spectroscopie IR ont permis l'identification des différents modes de vibration des mouvements de la molécule.

Ces composés présentent une délocalisation électronique importante. Ils peuvent avoir des applications en physique sur le développement des cellules photovoltaïques et optoélectronique, les résultats sont prometteurs.

En perspectives, une étude de la distribution de la densité électronique à partir des données de diffraction des rayons X pour les deux composés ($C_{14}H_{12}CLNO$ et $C_{15}H_{15}NO$)

In **P 21/n** permettra de déterminer les différentes propriétés électrostatiques et de les confirmer aux résultats trouvés par modélisation moléculaire.

Abstract

We report here the Crystal structure of 3 - Chloro-N-(2-methylphenyl) benzamide ($C_{14}H_{12}ClNO$) and 3-Méthyl-N-(2-méthylphenyl) benzamide ($C_{15}H_{15}NO$) compound. The Crystal structure has been determined by X-ray diffraction. The compound crystallizes in the monoclinic system with space group **P 21/n** and **P 21/c** and **Z = 4**. The structure has been refined to a final $R = 0.0616$ for 2154 and $R = 0.042$ for 1553 observed reflections. The refined structure was found to be significantly non planar. The molecule exhibits intermolecular bond type N-H...O

Calculation of IR spectroscopy held in quantum Chemistry allowed the attribution of frequencies to the different vibrational modes of the molecule.

Key Word: X ray diffraction, Quantum Chemistry, DFT, thiazolidinone. IR spectroscopy.

Résumé :

Nous rapportons ici la structure cristalline de deux composés organique 3 - Chloro-N-(2-méthylphenyl) benzamide ($C_{14}H_{12}ClNO$) et 3-Méthyl-N-(2-méthylphenyl) benzamide ($C_{15}H_{15}NO$) Ces deux structure ont été déterminée par diffraction des rayons X. Les deux composés cristallise dans le groupe d'espace **P 21/n** et **P 21/c** du système monoclinique avec **Z = 4**. La structure cristalline a été affinée jusqu'à un résidu R de 0,0616 et 2154 réflexions pour le premier composé et R de 0,042 et 1553 réflexions pour le deuxième composé observées respective. Les interactions intermoléculaires possibles par les liaisons de type C-H et N-H ... O

Les calculs théoriques de spectroscopie ont permis l'identification des différents modes de vibration de la molécule.

Mots clés : diffraction des rayons X, mécanique quantique, DFT, spectroscopie IR.

الملخص:

في هذا الملخص نوضح البنية البلورية لمركبين عضويين هما :

1- 3 - Chloro-N-(2-methylphenyl) benzamide ($C_{14}H_{12}ClNO$)

2- 3-Méthyl-N-(2-methylphenyl) benzamide ($C_{15}H_{15}NO$)

لقد تحصلنا على هاتين البنيتين عن طريق انعراج الأشعة السينية

المركبين يتبلوران في المجموعتين الفضائيتين (الزمرة) $P 21/n$ و $P 21/c$ على الترتيب، ثنائية الميل

وعدد الجزيئات هو $Z = 4$.

لقد تمت تسوية البنيتين البلوريتين إلى غاية المعامل 0.0616 من أجل 2154 انعكاس بالنسبة

للمركب الأول و 0.042 من أجل 1553 انعكاس بالنسبة للمركب الثاني.

الروابط المتحصل عليها هي: $C-H$ و $N-H \dots O$

الحسابات الكيميائية الكونتية أعطت معلومات عن مختلف أنماط الاهتزاز.

الكلمات الافتتاحية:

انعراج الأشعة السينية، الميكانيك الكونتي، نظرية تابع دالة الكثافة، الأشعة تحت الحمراء.