



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
La République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
جامعة محمد الحميد بن باديس - مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2/GPM/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Etude structurale et vibrationnelle d'un nouveau composé
organique : **(3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine**

Présenté par :

1. BOUZEKRI Chaimae
2. CHAHED Meriem

Soutenu le 24/ 06/ 2020 devant le jury composé de :

Présidente : MED SEGHIR ZAHIRA	MAA	U – Mostaganem
Examineur : MENAD KARIMA	MCA	U - Mostaganem
Encadreur : BOUKABCHA Nourdine	MCA	U - Mostaganem

Année Universitaire : 2019 / 2020

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A

A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour ;

Mes sœur, mon frère, Ma famille.

Mes amis qui ont toujours été à mes cotés et avec eux j'ai partagé les meilleurs moments de ma vie.

MERCI

M. CHAHED

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A

A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour ;

Ma sœur, mon frère, Ma famille.

Mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec eux j'ai partagé les meilleurs moments de ma vie.

MERCI

CH.BOUZEKRI

REMERCIEMENTS

En premier lieu, on tient à remercier mon Dieu ALLAH qui à donner la force à achever ce projet.

Ce travail a été effectué au laboratoire de **technologie et propriétés des solides**(LTSP), équipe de cristallographie du département de génies des procédés de l'Université de Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, sous la direction scientifique de Monsieur Abdelkader CHOUAÏH Professeur à l'université de Mostaganem, je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, Grande merci pour mon encadreur monsieur Nourdine.BOUKABCHA de sa constante disponibilité et d'avoir fait preuve de grande patience.il aide moi pour découvert cette monde de la cristallographie et aide moi aussi pour choisie ma future direction.

Nous exprimons profondément et respectueuse gratitude à Mme MED SEGHIR ZAHIRA, Maitre assistante classe «A» à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Qui nous a honorés d'accepter de présider le jury de cette mémoire.

Nous voulons transmettre nos profonds remerciements et notre profonde expression respect à M^{me} **MANED Karima** Maitres de conférences classe «B» à Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Nous adresse mes vifs remerciements :

A nos familles Mes parents, ma grand-mère mes frères et nos amis qui par leurs prières et leurs encouragements, on a pu surmonter tous les obstacles. Les conseils qu'il nous a prodigué, la patience, la confiance qu'il nous a témoignés ont été déterminants dans la réalisation de notre travail de recherche.

Nos remerciements s'étendent également à tous nos enseignants durant les années des études.

Nous tenons à remercier toute personne qui a participé de près ou de loin à l'exécution de ce modeste travail.

A tout les équipe de génies des procédés des matériaux

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

A tout, pour tout, merci.

Introduction Générale.....	02
CHAPITRE I GENERALITES SUR LA DESFRACTION	
I. 1. Détermination de la structure par diffraction X.....	06
I. 1. 1. Introduction.....	06
I. 1. 2. Interaction des rayons X avec la matière	07
I. 1. 3. Facteur de structure.....	08
I. 1. 4. Intensité intégrée.....	11
I. 1. 5. Correction apportées aux intensités mesure.....	11
I. 1. 5. 1. Correction de Lorentz	12
I. 1. 5. 2. Correction de polarisation	13
I. 1. 5. 3. Correction d'extinction	13
I. 1. 5. 3. 1. Extinction primaire.....	13
I. 1. 5. 3. 2. Extinction secondaire	15
I. 1. 5. 4. Correction d'absorption	16
I. 1. 6. Théorie de la résolution structurale.....	16
I. 1. 6. 1. Introduction.....	16
I. 1. 6. 2. Généralités sur la résolution structurale.....	17
I. 1. 6. 2. 1. Méthodes Directes	19
I. 1. 6. 2. 2. Facteur de structure normalisé.....	21
I. 1. 7. Théorie de L'affinement structural	22
I. 1. 7. 1. Introduction.....	22
I. 1.7. 2. Facteurs de réalisabilité.....	23
I. 1. 7. 3. L'estimation du facteur de variance de Goodness (GooF).....	24
I. 1. 7. 4. Synthèse de Fourier.....	24
Références bibliographiques.....	26
CHAPITRE II MODELISATION MOLECULAIRE	
II.1.Introduction.....	27
II.2.Modélisation moléculaire	30
II.2.1. Approximations fondamentales.....	32
II.2.1.1. Approximation adiabatique (Born Oppenheimer).....	32

II.2.1.2. Approximation orbitélaire.....	35
II.2.2. Bases théoriques.....	36
II.2.2.1. Méthode de Hartree-Fock.....	36
II.2.2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	36
II.2.2.3. Signification de quelques bases gaussiennes.....	37
II.2.2.4. Méthode du champ auto-cohérent.....	38
II.2.3. Méthodes de calcules.....	38
II.2.3. 1. Méthodes semi-empiriques.....	38
II.2.3. 2. Méthode ab-initio	41
Références bibliographiques.....	41
CHAPITRE III DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE LA MOLECULE	
III.1.Détermination de la structure de la molécule BM.....	43
III.1.1. Diffraction des Rayon X.....	43
III.1.1.2. Résolution structurale.....	43
III.1.3.Logiciels utilisés.....	53
III.2..La Molécule (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine.....	55
III.3..Conclusion	55
Références bibliographiques.....	56
CHAPITRE IV ANALYSE STUCTUREL ET VIBRATIONAL DE LA MOLECULE	
IV.1. Introduction	58
IV.2.Outils informatique.....	59
IV.2.1. Gaussain 09	59
IV.2.2. Gauss View 06.....	60
IV.3.Donnés Cristallographiques et condition expérimentales.....	61
IV.4. Optimisation géométrique.....	61
IV.4.1 Paramètres positionnelles.....	61
IV.4.2.Longueurs des liaisons chimiques.....	62
IV.4.3. Angles de valence	64

SOMMAIRE

IV.4.4. Angles de torsion	65
IV.4.5. Liaison hydrogènes	66
IV.4.6. Empilement moléculaire cristallin.....	67
IV.5. Analyse vibrationnel de la molécule	68
Conclusion	73

Introduction Générale

Figure.1. la formule développée de la molécule étudiée..... 02

Chapitre I

Figure. I. 1. Directions de diffraction..... 07

Figure. I. 2. Conditions générales de diffraction..... 08

Figure. I. 3. Représentation du facteur de structure dans le plan complet..... 09

Figure. I. 4. Correction de Lorentz pour un cristal en rotation autour d'un axe normal au plan..... 11

Figure. I. 5. Facteur de Lorentz..... 12

Figure. I. 6. Polarisation des rayons X..... 12

Figure. I. 7. Facteur de polarisation..... 13

Figure. I. 8. Extinction primaire..... 14

Figure. I. 9. Crystal mosaïque..... 15

Figure. I. 10. Absorption des rayons X par la matière..... 19

Figure. I. 11. Algorithme de résolution structurale par les méthodes directes..... 19

Chapitre III

Figure. III.1. Schéma d'exécution du programme SHELXS..... 44

Figure. III.2. Formule développée de la molécule $C_{13}H_9ClN_2O_2$ 45

Figure. III. 3. Présentation du groupe d'espace P-1 dans un système cristallin Triclinique..... 46

Figure. III. 4. Schéma d'exécution du programme SHELXL..... 48

Figure. III. 5. Structure finale de la molécule $C_{13}H_9ClN_2O_2$ après l'affinement..... 52

Figure. III. 6. Structure optimisée de la molécule (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine..... 55

Chapitre IV

Figure. IV.1. Structure géométrique d'une dipeptide (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine..... 61

Figure. IV.2. Représentation des liaisons chimiques 63

Figure. IV.3. Représentation des angles de valence..... 64

Figure. IV.4. Schéma descriptif d'un angle de torsion..... 65

Figure. IV.5. Visualisation des liaisons hydrogènes possibles..... 67

Figure. IV.6. Empilement des molécules dans la maille élémentaire..... 68

Figure .IV.7. Mode de vibration d'élongation C-H.....	70
Figure .IV.7. Mode de vibration d'élongation C-H.....	70
Figure .IV.9. Mode de vibration de déformation angulaire symétrique.....	71
Figure.IV.10. Mode de vibration de déformation angulaire en dehors du plan, symétrique.....	71

Chapitre II

Tableau II.1. Organigramme de la structure moléculaire.....	29
--	-----------

Chapitre III

Tableau III.1. Données cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule...	47
--	-----------

Tableau III.2. Facteurs de confiance de la résolution.....	48
---	-----------

Tableau III.3. Facteurs de confiance de l'affinement.....	50
--	-----------

Tableau III.4. Positions atomiques de la molécule.....	51
---	-----------

Chapitre IV

Tableau.IV.1. Les positions des atomes dans la molécule $C_{13}H_9ClN_2O_2$	62
--	-----------

Tableau IV.2. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) de $C_{13}H_9ClN_2O_2$	63
---	-----------

Tableau IV.3. Valeurs des angles de valence de $C_{13}H_9ClN_2O_2$	64
---	-----------

Tableau IV.4. Valeurs des angles de torsion de $C_{13}H_9ClN_2O_2$	65
---	-----------

Tableau IV.5. Liaisons hydrogènes de la molécule.....	66
--	-----------

Tableau IV. 6. Spectre de l'infrarouge de la molécule.....	68
---	-----------

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'étude des structures cristallines par diffraction des rayons X a connu depuis quelques années un essor considérable [1-4]. Depuis l'avènement de l'outil informatique, et la performance croissante des appareils de diffraction des rayons X, la détermination de la structure cristalline des monocristaux, à partir des données des rayons X, reste la méthode la plus aisée et la plus efficace à mettre en œuvre pour caractériser les propriétés structurales des solides cristallins. L'étude des structures cristallines par diffraction des rayons X a connu depuis quelques années un essor considérable.

L'augmentation de la précision des résultats obtenus, grâce à l'efficacité du matériel expérimental (diffractomètre à quatre cercles) d'une part et au traitement rigoureux des données brutes d'autre part, a suscité un nombre important de travaux. La mise au point des méthodes directes a marqué un tournant décisif en cristallographie durant les années 1960 à 1970. La connaissance d'un très grand nombre de structures étant ainsi rendue possible. La cristallographie est alors devenue un outil très précieux pour les chimistes, les biologistes et les physiciens [5-7].

L'objectif principal de ce travail est la détermination de la structure cristalline tridimensionnelle d'un nouveau composé organique appartenant à la famille des **imines** : la **molécule (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine** (Schéma 1) en utilisant des méthodes expérimentales et théoriques. Une analyse structurale détaillée a été entreprise dans le but de décrire les propriétés physiques moléculaires.

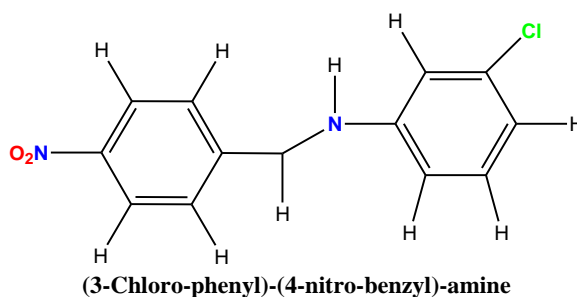


Schéma 1. Formule développée de la molécule étudiée.

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 ». 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.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'ensemble des calculs théoriques ont été réalisés par la méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP en utilisant la base de calcul 6-311G++(d,p).

Dans cette étude, l'intérêt s'est porté pour la détermination la structure cristalline par des méthodes de calculs théoriques tels que semi empirique et Ab initio d'un dipeptide organique, de **(3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine**, de formule chimique $C_{13}H_9ClN_2O_2$. Ce composé se trouve dans un système cristallin Triclinique avec un groupe de symétrie P -1, donc il est noncentrosymétrique.

Ce manuscrit se divise en 4 chapitres :

- ✓ Le premier est essentiellement consacré à l'étude bibliographique sur le concept fondamental de la diffraction X.
- ✓ le deuxième chapitre est consacrée à des rappels théoriques sur la modélisation moléculaires.
- ✓ Dans Le troisième chapitre, nous exposons la détermination de la structure de **(3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine**, dans ce cas-là nous avons utilisé les deux programme SHELXS et SHELXL. Pour exécuté les deux programme nous avons utilisé deux fichiers d'entre le premier **.HKL** qui contient réflexion et intensité et la deuxième fichier **.INS** qui contient les paramètres cristallographie. Après exécution le programme donner deux fichiers sortie fichier **.RES** et fichier **.LST** qui contient les données cristallines et les différentes étapes des calculs de résolution effectués ainsi qu'un bref résumé de la résolution de la structure et les coordonnées atomiques.
- ✓ Le quatrième chapitre est consacrée à l'analyse les propriétés structurales de la molécule en déterminant : les distances entre les atomes, les angles de valences et de torsion et aussi les longueurs des liaisons hydrogène et l'analyse vibrationnelle de la molécule **(3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine**,

Références Bibliographiques

- [1] N.BOUKABCHA. Effet de la substitution sur le moment dipolaire d'un composé propriétés optiques non-linéaires. Modélisation Moléculaire. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mémoire de Magister (2012).
- [2] Y.BENELHADJ DJELLOUL, Résolution et affinement de la structure d'un nouveau

INTRODUCTION GÉNÉRALE

composé à propriétés optiques non linéaires page 1 , université Abdelhamid ibn badis de Mostaganem. Mémoire de Magister (2010).

[3] Panorama de l'utilisation des solvants en France fine de 2004, ND2230, institut nationale de la recherche et de la, paris, article scientifique (2005)

[4] Les cétones, ED 4241, institut nationale de la recherche et de la sécurité, paris, article scientifique (2009)

[5] Jalons [En ligne] Christelle Rabier Réf. 01411 <http://fresques.ina.fr/jalons/fiche-media/InaEdu01411/les-rayons-x-et-l-histoire-de-leurs-proprietes.html>

[6] Manual de WinGX 2013

[7] N.BOUKABCHA Thèse de doctorat Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mémoire de Magister (2017).

CHAPITRE I

Généralités sur la diffraction X

I. 1. Détermination de la structure par diffraction X

I. 1. 1. Introduction

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations structurales sur des matériaux moléculaires via la détermination de leur distribution électronique. Elle peut être utilisée pour différents types d'études: les minéraux et sels inorganique, les molécules organique, organométalliques, protéines dont la taille peut aller de quelques atomes à plusieurs milliers. Comme toute méthode expérimentale, la diffraction des rayons X repose sur des propriétés physiques de la matière ce qui induit des conditions requises et par là même des limites d'applications.

La diffraction des rayons X par un monocristal est un phénomène d'interaction particule matière. L'échantillon est en effet exposé à un faisceau de rayons X qui va interagir avec la distribution électronique du matériau.

Les rayons X peuvent, comme toute onde électromagnétique, interagir avec la matière selon deux phénomènes : la diffusion et l'absorption. Le phénomène de diffusion est la clé des expériences des rayons X. Dans les expériences des diffractions X, la diffusion est essentiellement élastique. Cette technique repose également sur le fait que les échantillons utilisés sont des cristaux en trois dimensions et présentent, par définition, une périodicité spatiale. Cette périodicité de l'échantillon affecte le schéma de diffraction et impose des directions préférentielles de diffusion.

La diffraction des rayons X par les cristaux est une technique d'analyse importante pouvant servir à indiquer les positions relatives des atomes dans un solide. Les techniques utilisant la diffraction des rayons X sont universellement utilisées pour identifier la nature chimique et la structure des composés cristallisés. Ces techniques permettant aussi de distinguer les produits cristallisés des produits amorphes (verres..) lesquels ne donnent pas de diffraction de rayons X. L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique.

I. 1. 2. Interaction des rayons X avec la matière

Dans un cristal, les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström ce qui implique que les rayonnements utilisés dans une expérience de diffraction auront des longueurs d'ondes variant de 0,5 à 2 Å. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques vont réagir avec les électrons des atomes de la matière.

On peut distinguer deux types d'interaction des rayons X avec la matière (monocristaux)

- ❖ **Interaction inélastique** : au cours de l'interaction, la longueur d'onde du photon X est modifiée par transfert de tout ou partie de son énergie à la matière (absorption, effet Compton). Dans l'absorption, les photons incidents cèdent la totalité de leur énergie aux atomes. Dans l'effet Compton les photons incidents sont déviés de leur trajectoire initiale avec perte d'une partie de leur énergie.
- ❖ **Interaction élastique** : les photons sont déviés de leur trajectoire initiale sans modification de leur énergie. La conservation de la longueur d'onde dans le phénomène de diffusion (diffusion Thomson) est à l'origine de l'existence de phénomène de diffraction. Les ondes diffusées peuvent interférer entre elles, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions privilégiées [1] (Figure. I.1).

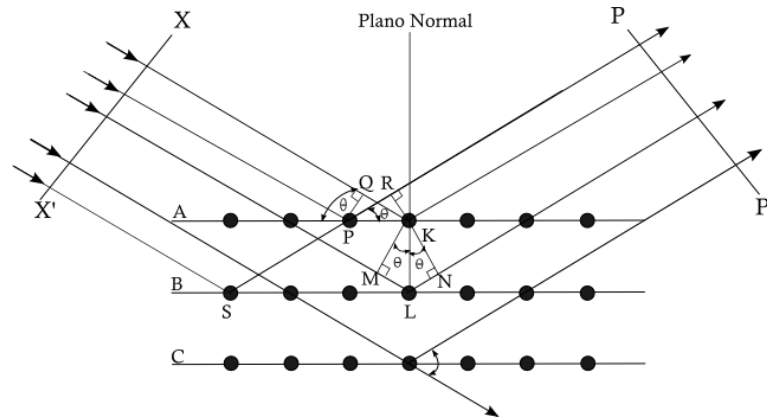


Figure. I. 1. Directions de diffraction

Afin d'expliquer le principe de la diffraction des rayons X par un monocristal, l'on se limitera à la diffraction élastique ou Thomson.

Si l'on appelle \vec{k} et \vec{k}_0 , les vecteurs unitaires portés respectivement par les directions des faisceaux diffusé et incident, on démontre que l'intensité diffusée par un cristal dans la direction \vec{k} s'écrit :

$$I(\vec{x}) = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot |F(\vec{x})|^2 \cdot |G(\vec{x})|^2 \tag{I.1}$$

Relation dans laquelle \vec{x} est le vecteur de diffusion :

$$\vec{x} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda}, \quad |\vec{x}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

Les grandeurs I_0 , a_e et LP représentent respectivement l'intensité de l'onde incidente, la longueur de diffusion de l'électron et le facteur de Lorentz-Polarisation.

$F(\vec{x})$ et $G(\vec{x})$ sont respectivement le facteur de structure et la fonction d'interférence. Cette dernière prend une valeur non nulle à l'intérieur d'un domaine centré sur un nœud du réseau réciproque tel

que $\vec{x} = \vec{H}$ est un vecteur du réseau réciproque. $G(\vec{x})$ prend alors sa valeur maximal égale à N (N étant le nombre total de mailles dans le cristal) [2].

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

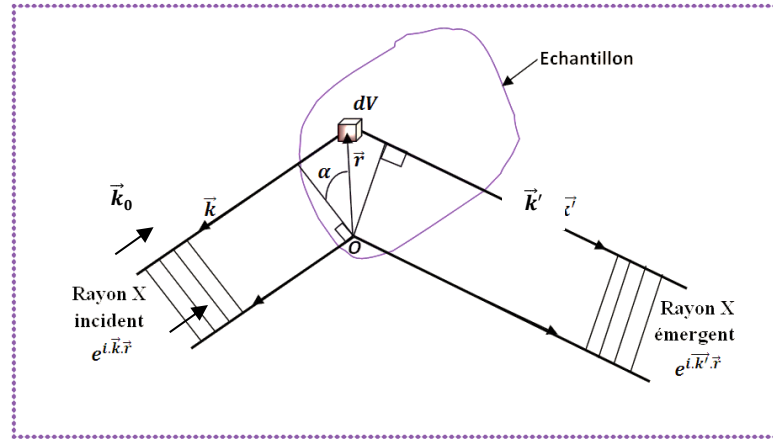


Figure. I. 2. Conditions générales de diffraction

I. 1. 3. Facteur de structure

Dans un cristal les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström ce qui implique que les rayonnements utilisés dans une expérience de diffraction auront des longueurs d'onde variant de 0.5 à 2 Å. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques vont interagir avec les électrons des atomes de la matière. Seule la diffusion cohérente, sans perte d'énergie, du rayonnement par les atomes est intéressante pour nous. Les résultats des expériences de diffraction permettent d'avoir accès aux cartes de densités électroniques dans la maille cristalline. En effet, chaque atome de numéro atomique Z contient Z électrons qui sont distribués autour du noyau.

Chaque électron j a sa propre densité électronique $\rho(r)_j$ et un facteur de forme f_e . f_a est le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique qui est la somme des facteurs de forme de chaque électron de l'atome :

$$f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho(r)_j e^{iQr} dv(r) \tag{I.3}$$

Ce facteur de diffusion atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour la valeur nulle de 2θ , le facteur de diffusion atomique est égal au nombre d'électron Z . Seulement, à l'échelle de la maille, le nuage électronique ne peut pas être considéré comme ponctuel ce qui implique que le facteur de diffusion atomique diminue avec l'angle de diffraction (interférences destructives). Le phénomène est accentué par le fait que les atomes du cristal bougeant autour de leur position atomique moyenne (dépend de la température), les rayons X ne

voient pas les atomes exactement à la même position dans les différentes mailles du cristal. Cette diminution est prise en compte par le facteur de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.

La maille contenant généralement plusieurs atomes, il convient pour déterminer l'amplitude diffractée dans une direction donnée, d'additionner les amplitudes complexes f_a diffusées par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes du cristal est appelée facteur de structure et s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp\left(-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right) \cdot \exp\left(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right) \quad \text{I.4}$$

Avec :

N_j = nombre d'atomes dans le réseau.

f_j = facteur de diffusion de l'atome j .

$\exp\left(-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right)$ = transformée de Fourier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome avec :

B_j = facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome j

$\exp\left(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right)$ = phase des ondes diffusées avec :

x_j, y_j, z_j coordonnées réduites de l'atome et h, k, l indices de Miller repérant une famille de plans réticulaires.

Par définition, l'intensité diffractée n'est autre que $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$. Il s'agit donc de passer de I_{hkl} obtenue par l'expérience aux coordonnées atomiques x_j, y_j, z_j dans la maille. En réalité seul le module de structure est accessible à l'expérience la phase de F_{hkl} reste inconnue ce qui rend la résolution difficile c'est le problème de l'indétermination de phase.

Le facteur de structure F_{hkl} peut être exprimé comme étant la somme vectorielle des facteurs de diffusion atomique f_j associés à chaque atome de la maille cristalline [3](figure. I. 3).

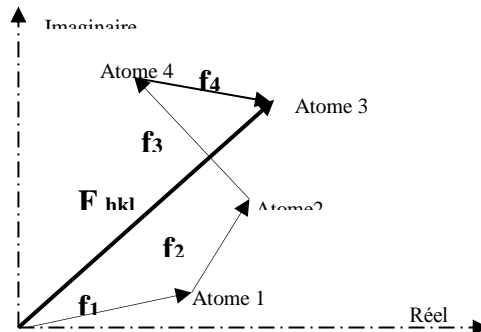


Figure. I. 3. Représentation du facteur de structure dans le plan complexe - somme des contributions de chacun des atomes.

I. 1. 4. Intensité intégrée

Les mesures expérimentales déterminent l'intensité intégrée I en fonction de l'angle de Bragg θ . Après soustraction du fond continu, on peut mesurer pour chaque pic de diffraction l'intensité intégrée I_{hkl} , c'est-à-dire l'aire sous la courbe $I(\theta)$. Cette intensité intégrée permet de remonter au carré du module du facteur de structure, F_{hkl} , en prenant en compte un certain nombre de facteurs de proportionnalité.

La formule qui relie l'intensité intégrée d'un pic de diffraction au facteur de structure dans une expérience de diffraction des rayons X s'écrit:

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \lambda^3 r_0^2 \frac{V}{V_c^2} \frac{1}{\omega} [L] \times [P] \times [A] \times [T] \times [E] |F_{hkl}|^2 \quad \text{I.5}$$

Où: I_0 est l'intensité du faisceau incident.

λ Longueur d'onde.

r_0 le rayon classique de l'électron.

V_c le volume de la maille élémentaire.

V le volume de l'échantillon diffractant.

ω la vitesse de balayage angulaire (rotation du cristal autour de l'axe ω).

[P] le facteur de polarisation.

[A] est un facteur qui tient compte des effets d'absorption.

[E] tient compte des effets d'extinction.

[T] est le facteur de *Debye-Waller*, qui provient du fait que les atomes vibrent autour de leur position moyenne.

Dans le cas d'un solide monoatomique et en supposant que les vibrations des atomes soient isotropes :

$$T = e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad \text{I.6}$$

Avec $B = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle$, $\langle U^2 \rangle$ étant le déplacement quadratique moyen des atomes à la température considérée.

[L] est un facteur géométrique, appelé facteur de Lorentz, qui dépend de la façon dont l'intensité intégrée a été mesurée.

La formule (I.5), avec les facteurs (A) et (E) pris égaux à l'unité, est valable pour un cristal de petite taille ou pour un cristal mosaïque constitué de cristallites légèrement désorientées.

I. 1. 5. Correction apportées aux intensités mesurées

Un traitement des données est nécessaire car les intensités mesurées sont affectées par un certain nombre de facteurs d'atténuations, les uns sont liés à l'angle de diffraction θ , ils conduisent

aux corrections de Lorentz, Polarisation les autre sont liés au fait que l'intensité I des rayons X diminue après la traversée d'un cristal.

I. 1. 5. 1. Correction de Lorentz

En faisant tourner le cristal à la vitesse angulaire ω , le réseau réciproque tourne autour de son origine à la même vitesse angulaire. Tout nœud (h k l) de ce plan acquiert une vitesse v linéaire égale en module à $\omega \|r_{hkl}^*\|$.

Le temps que met un nœud pour traverser la sphère d'Ewald est inversement proportionnel à la composante normale V_n suivant la direction de déplacement qui est celle de vecteur s.

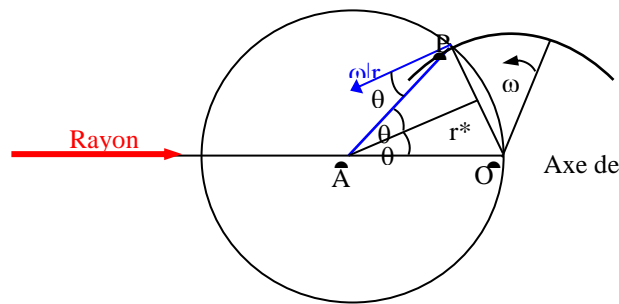
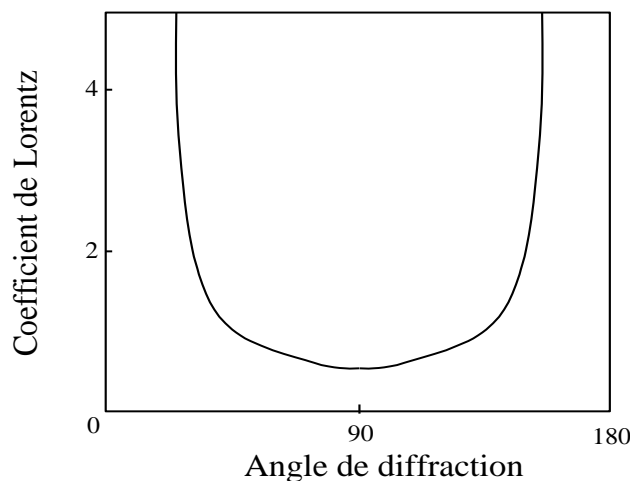


Figure. I. 4. Correction de Lorentz pour un cristal en rotation autour d'un axe normal au plan défini par les faisceaux de RX incident et diffusé.

Le facteur de Lorentz [4] est une correction angulaire appliquée à toute réflexion hkl pour tenir compte des différences entre les vitesses V_n avec lesquelles les nœuds hkl traversent la sphère d'Ewald son expression générale est :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \tag{I.7}$$

La variation de ce paramètre avec l'angle 2θ est représentée sur la figureI.5 en pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la correction de polarisation. On parle couramment de la correction de Lorentz-Polarisation désignée par le paramètre LP.



I. 1. 5. 2. C

Figure. I. 5. Facteur de Lorentz

Les rayons X subissent une polarisation partielle après diffraction. L'onde diffusée peut être décomposée en une onde perpendiculaire et une autre parallèle au plan de diffraction (figure I.6).

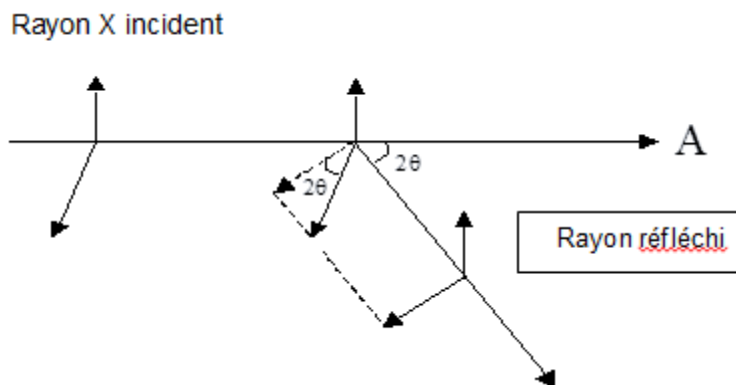


Figure. I. 6. Polarisation des rayons X

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

Il en résulte une diminution de l'intensité diffractée. On montre que cette dernière est multipliée par le facteur de polarisation.

$$p = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \tag{I.8}$$

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

$$I = \frac{I_{\text{mesurée}}}{P} \tag{I.9}$$

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

$$I = \frac{I_0}{\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}} \tag{I.10}$$

L'angle 2θ variant entre les valeurs extrêmes 0 et $\pm\pi$, (figure I.7) et par conséquent le facteur de polarisation P varie entre 1/2 et 1. Ainsi pour chaque réflexion, l'intensité mesurée est P fois l'intensité réelle.

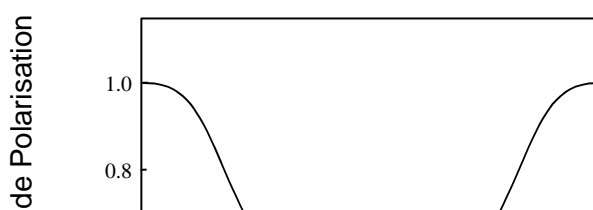


Figure. I. 7. Facteur de polarisation**I. 1. 5. 3. Correction d'extinction**

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

I. 1. 5. 3. 1. Extinction primaire

Le phénomène d'extinction est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, c'est-à-dire un cristal pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques secondes d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinématique est remplacée par la théorie dynamique [5, 6].

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

Le coefficient d'extinction primaire est donnée par :

$$Y_p = \frac{I_c}{I_d} \quad \text{I.11}$$

Où I_d est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et I_c celle fournie par la théorie cinématique. Ce coefficient Y_p est en général très voisin de 1 et affecte principalement les facteurs de structure de module élevé et à faible valeur de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

Dans la théorie cinématique, seules les ondes diffusées par les différents points du cristal interfèrent, alors que dans la théorie dynamique un état interférentiel s'installe entre les ondes incidentes et les ondes diffusées qui constituent un système couple (Figure I.8).

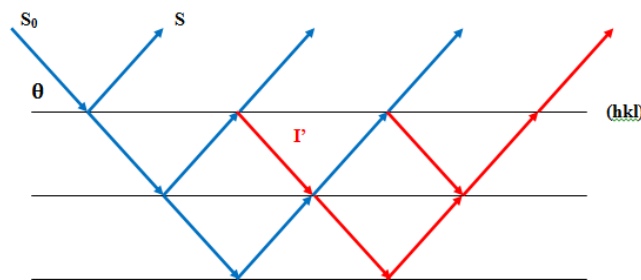


Figure I. 8. Extinction primaire

I. 1. 5. 3. 2. Extinction secondaire

Ce phénomène est lié à l'existence des défauts structuraux (dislocations,.....) dans un cristal, entraînant la rupture de la cohérence optique, d'où un phénomène d'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffractée.

L'extinction secondaire ne peut être décrite qu'en considérant le cristal comme mosaïque, c'est-à-dire former de blocs parfaits, de dimension t , présentant de petites désorientations les uns par rapport aux autres (moins de 0.5 degré) (figure I. 9).

Dans la pratique, on peut rencontrer deux types de cristaux, les cristaux du type I dont l'extinction est donnée par la largeur de la mosaïque, par contre dans les cristaux du type II, le phénomène d'extinction est dominé par la dimension moyenne t , des domaines parfaits.

La plupart des cristaux étudiés actuellement sont de type I [7]. En raison de la complexité du phénomène d'extinction, des approximations ont été introduites dans le calcul de l'extinction secondaire [8]. On suppose en particulier que la distribution est isotrope ce qui permet d'obtenir facilement l'expression du facteur d'extinction secondaire.

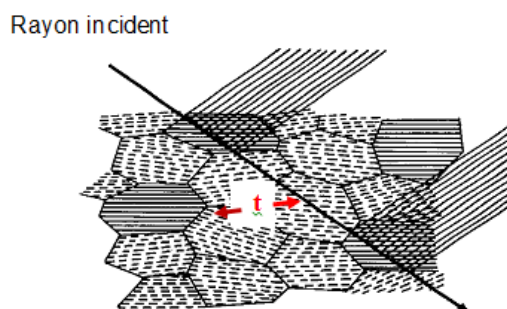


Figure. I. 9.Crystal mosaïque

I. 1. 5. 4. Correction d'absorption

Un faisceau de rayon X est absorbé par la matière. Dans l'approximation des interactions faibles, la variation d'intensité du faisceau sur une distance dl parcourue dans le cristal suit la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{dI}{I} = \mu \cdot dl \quad \text{I.12}$$

Où μ est le coefficient d'absorption linéaire. Il dépend de la longueur d'onde de la radiation utilisée et de la nature de l'échantillon traversé, l est la longueur traversée.

En intégrant l'équation précédente, nous obtenons :

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot l} \quad \text{I.13}$$

Cette dernière relation reflète la décroissance de l'intensité du faisceau incident en fonction du trajet l parcouru dans le cristal.

La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets de rayonnement à l'intérieur de la matière à la même longueur.

La figure (I.10) montre que les longueurs des trajets de rayonnements à l'intérieur de la matière dépendent de la position du point diffusant les rayons X, et de l'angle d'incidence et de diffusion [4].

Les corrections de Lorentz-polarisation et d'extinction de tâches ont été appliquées à l'ensemble des réflexions. Par contre, la correction d'absorption a été négligée.

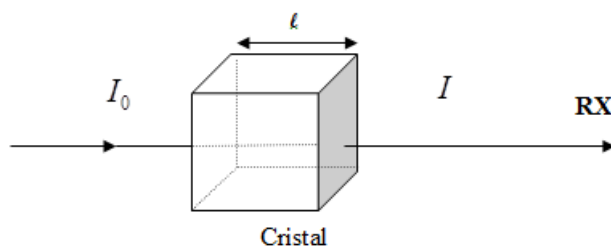


Figure. I. 10. Absorption des rayons X par la matière

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 [9], Gaussienne [10], sphérique et cylindrique.
- 2-Les corrections semi-empiriques : Psi-Scans [11], CAMEL-JOCKEY [12] et Multiscan[13]
- 3-Les corrections affinées : DIFABS [14], XABS2 [15] et SHELXA [16].

I. 1. 6. Théorie de la résolution structurale

I. 1. 6. 1. Introduction

L'objectif de notre investigation est la recherche des positions atomiques dans la maille. Ce repérage des atomes va conduire à l'architecture des molécules. On accédera ainsi aux longueurs des liaisons et aux valeurs des angles qu'elles forment. Cette étude qui conduit à la détermination de la structure de la matière à l'échelle atomique est appelée : Résolution structurale [17].

I. 1. 6. 2. Généralités sur la résolution structurale

La détermination de la structure d'un cristal est la recherche de la densité électronique [18] en tout point de la maille. Or la densité électronique en tout point de coordonnées (x, y, z) peut se calculer à partir de synthèses de Fourier. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier et les coefficients du développement sont les facteurs de structure [19]:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{[-2\pi i(hx+ky+lz)]} \quad \text{I.14}$$

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

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= A_{hkl} + iB_{hkl} \\ F_{hkl} &= \sum_k f_k \exp(i2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)) \\ A_{hkl} &= \sum_k f_k \cos 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k) \\ B_{hkl} &= \sum_k f_k \sin 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} F &= |F| \cdot \exp i\varphi \\ A &= |F| \cdot \cos \varphi \\ B &= |F| \cdot \sin \varphi \\ \Rightarrow |F|^2 &= A^2 + B^2 \end{aligned}$$

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

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

Après réduction des données on dispose des intensités expérimentales I_{hkl} et des facteurs de structure observés $F_0(hkl)$. Cependant les informations sur les facteurs de structure ne sont que partielles. En effet, la mesure des intensités $I(hkl)$ ne peut fournir que la valeur absolue $|F|$ du facteur de structure $F = |F| \exp i\Phi$ car :

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

Or la connaissance des phases est indispensable au calcul des synthèses de Fourier. Cette connaissance des phases est le problème crucial de la détermination des structures cristallines. Les méthodes de résolution des structures sont donc des méthodes de contournement du problème, qui ont pour but la détermination des phases puis la construction de la distribution électronique

$\rho(x, y, z)$, les maxima de cette distribution correspondent bien évidemment aux positions des différents atomes dans la maille.

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

I. 1. 6. 2. 1. Méthodes Directes

La résolution du problème de phase par les méthodes directes est une importante technique, plus particulièrement par leur capacité de donner de bonnes informations des phases pour les structures qui ne contiennent pas des atomes lourds. Ce nom général donné aux méthodes directes qui cherchent à obtenir les phases approximatives des réflexions à partir des intensités mesurées ou l'amplitude du facteur de structure sans aucune autre information disponible. On imagine que les phases sont codées dans ces quantités, même bien que leurs valeurs actuellement ne sont enregistrés expérimentalement. Cette philosophie conduit à une recherche des méthodes analytiques pour la détermination des phases, qui sont indépendantes des propositions structurales et a initié le développement de probabilité de phase [20, 21].

A partir de cette hypothèse avec les données éventuellement disponibles : symétrie du groupe spatial, propriétés physico-chimiques des atomes et moléculaires du cristal, les facteurs de structure peuvent être évalués pour déduire leurs phases.

Si le modèle de départ est correct, il y a convergence et les coordonnées des atomes repérées sont affinées.

Contrairement à la méthode de Patterson qui vise à déterminer un modèle structural sans passer par l'information de phase, les méthodes directes [22, 23]. Cherchent à retrouver la phase, ou plus exactement des restrictions sur les valeurs possibles de la phase, à partir des intensités mesurées.

Ces méthodes ont été développés pour la première fois par les deux pionniers de la recherche dans ce domaine *Karle* et *Hauptman* [24] 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 :

$$U(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j}$$

$$|E(hkl)|^2 = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j^2}$$

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 :

$$\rho_{Obs} - \rho_{Cal} = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l [|F_{Obs}| - |F_{Cal}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}] \quad \text{I.15}$$

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} .

Les algorithmes de calcul les plus connus sont Multan et Shelx.

Le mécanisme de la résolution structurale est schématisé par la figure I.11.

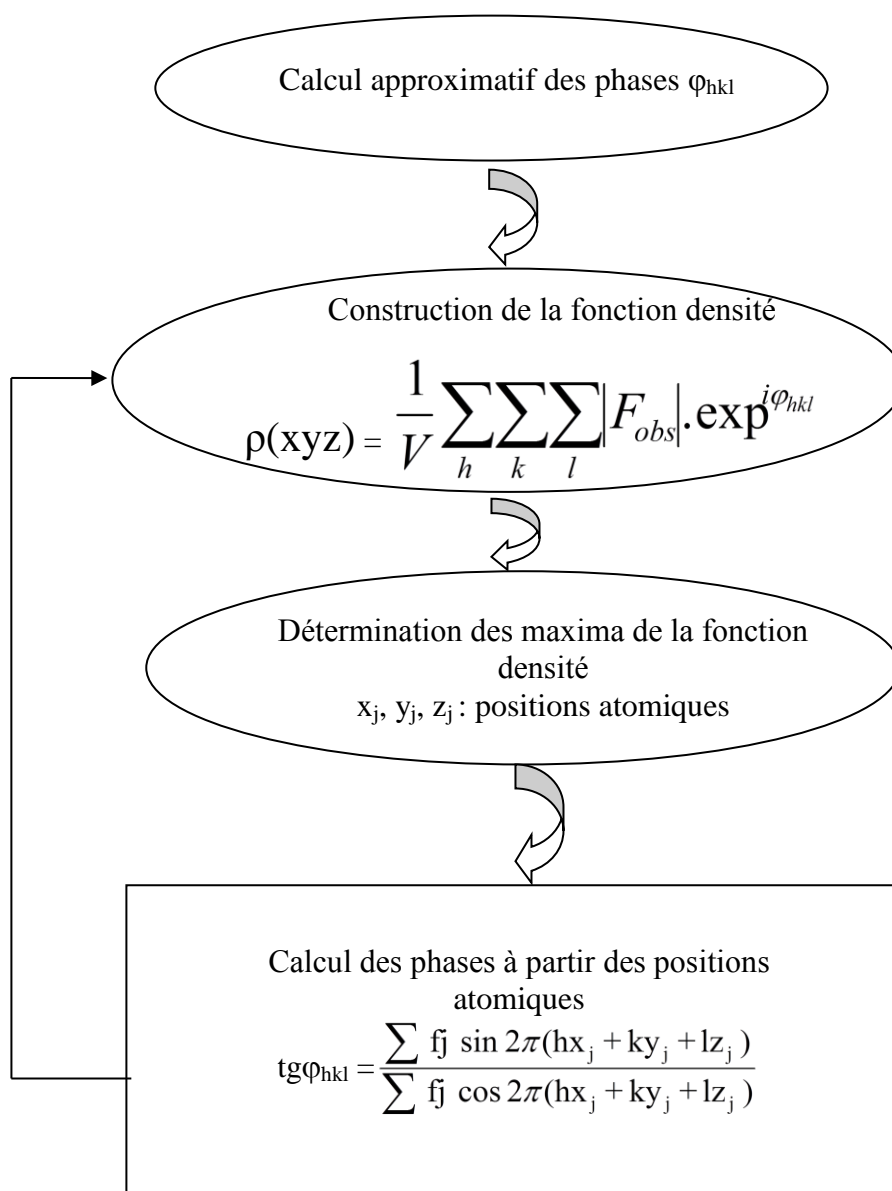


Figure. I. 11. Algorithme de résolution structurale par les méthodes directes

I. 1. 6. 2. 2. Facteur de structure normalisé

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

❖ *Méthode de la courbe K*

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

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

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

ε est un paramètre dépendant du groupe d'espace.

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

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

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

❖ *Méthode de Wilson*

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

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

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

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

B est le facteur de température et A le facteur d'échelle ajustant $\langle I \rangle$ aux intensités expérimentales.

La valeur de A est l'ordonnée à l'origine et $-2B$ est la pente de la droite.

❖ *Méthode de Debye*

Un désavantage de la courbe de Wilson est que la droite des moindres carrés n'atteint pas les bosses que l'on observe dans les variations de la moyenne $\langle I \rangle$ en fonction de $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$

Ces bosses sont dus à la structure moléculaire du composé étudié. Ceci peut être corrigé en remplaçant $\sum_j f_j^2$ par $\sum_n g_n^2$ où g est le facteur de diffusion calculé à partir de la formule de

Debye :

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

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

I. 1. 6. 3. Méthode des Moindres Carrés

Dans notre cas, nous faisons face à un système à p inconnues et n équations avec n supérieur à p . Selon le principe de Legendre; la solution la plus adéquate est celle qui minimise la somme des carrés des erreurs à savoir :

$$S = \sum_i \omega_i \left[\left| F_o \right|_i - K \left| F_c \right|_i \right]^2 \tag{I.16}$$

Où ω_i est le poids affecté à la réflexion i (pondération de la réflexion i), F_{oi} et F_{ci} sont les facteurs de structure observés et calculés, respectivement. K étant un facteur permettant la mise à l'échelle des F_o et F_c ; est appelé facteur de remise à l'échelle.

Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structural de prendre comme pondération le rapport $\frac{1}{\sigma^2(F)}$ où $\sigma(F)$ est l'erreur commise sur la valeur $|F|$. On note alors que plus $\sigma(F)$ sera petite et plus le rapport $\frac{1}{\sigma^2(F)}$ sera grand, donnant ainsi plus de poids à la réflexion considérée pendant la procédure d'affinement.

En pratique, lorsqu'on mesure n facteurs de structure F_i qui dépendent de p paramètres (x_j, y_j, z_j, \dots), le facteur de structure s'écrit alors comme une combinaison linéaire de p paramètres sans omettre que chaque mesure d'intensité est entachée d'une erreur e_i [25]. Le système d'équation suivant est ainsi formé :

$$\left. \begin{array}{l} F_1 + e_1 = a_1.x + b_1.y + c_1.z + \dots \\ \vdots \\ F_i + e_i = a_i.x + b_i.y + c_i.z + \dots \\ \vdots \\ F_n + e_n = a_n.x + b_n.y + c_n.z + \dots \end{array} \right\}$$

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

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

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

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

Development : $\sum_1^N e_i^2$

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

Par consequence:

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

Le même calcul est effectué pour développer les équations similaires pour les autres variables, à savoir y et z.

Nous obtenons p équations linéaires à p inconnues dont la résolution conduit aux paramètres recherchés. Cette méthode ne peut pas être appliquée directement au facteur de structure puisque F_{hkl} n'est pas une fonction linéaire des coordonnées x_j, y_j, z_j des atomes. Par contre F_{hkl} peut être développé en série de Taylor. Pour chacune des variables, une relation linéaire est obtenue entre F_{hkl} et les écarts entre les positions calculées et les positions réelles.

I. 1. 7. Théorie de L'affinement structural

I. 1. 7. 1. Introduction

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. Il faut en particulier vérifier que toutes les distances interatomiques et les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et conformes aux données de la stéréochimie. De même les ellipsoïdes d'agitation thermique doivent avoir des volumes compatibles avec ceux des atomes voisins. Son évolution est vérifiée par les facteurs de reliabilité $R_1, \omega R_2$ ainsi que l'estimation du facteur de goodness of fit ($Goof$).

I. 1.7. 2. 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 :

$$\sum \omega (|F_{obs}| - |F_{cal}|)^2 \quad \text{I.17}$$

Où :

L'indice *obs* ou *cal* 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* [26]. 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) :

$$R_\omega = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.18}$$

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 :

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2 (F_{obs}^2) + (a\rho)^2 + b\rho]}$$

(a et b sont des constantes).

Où

$$\rho = \frac{2F_{cal}^2 + \text{Max}(F_{obs,0})}{3}$$

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.

$$R = \frac{\sum (|F_{obs}| - |F_{cal}|)}{\sum |F_{obs}|} \quad \text{I.19}$$

Une bonne détermination de structure avec une faible valeur de R doit aussi présenter de faibles écarts types sur les positions atomiques et les longueurs de liaisons calculées à partir de ces positions. Cela est probablement le test le plus sûr de la qualité de l'affinement.

I. 1. 7. 3. 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 :

$$S = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)^2}{n-p} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.20}$$

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 :

$$R_{\omega} = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.21}$$

I. 1. 7. 4. 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 :

$$\Delta F = F_{obs} - F_{cal} \quad \text{I.22}$$

Où :

F_{obs} et F_{cal} sont les facteurs de structure observé et calculé.

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

$$\Delta F = (|F_{obs}| - |F_{cal}|) e^{i\phi_{cal}} \quad \text{I.23}$$

\emptyset_{cal} : est la phase de facteur de structure calculé.

$$\Delta\rho = \rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{v} \sum_{hkl} \Delta F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad \text{I.24}$$

Références bibliographiques

- [1] J. PROTAS, Diffraction des rayonnements Introduction aux concepts et méthodes, Dunod, (1999).
- [2] P. Becker, Computing in crystallography, In academy of science, Bangalore, India, (1980)
- [3] C. Giacovazzo, The diffraction of x-rays by crystals. In: Fundamentals of Crystallography, Oxford University, 157-158, (2002).
- [4] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti and M. Catti, Fundamentals of Crystallography, International Union of crystallography, Oxford University press, (1992).
- [5] C. G. Darwin, Philosophical Magazine, 43. 800-829, (1922).
- [6] P. P Ewald, Ann. Phys, 5456-5459, (1971).
- [7] F. Dunsteller, Thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie, Paris-VI, (1981).
- [8] W. H. Zachariasen, Acta Cryst, 23, 558-564, (1967).
- [9] J. Demeulenaar and H. Tompa, Acta Cryst, A19, 1014-1018, (1965).
- [10] H.D. Flack, Acta Cryst, A30, 569 -573, (1974).
- [11] A.C.T. North, D.C. Phillips and F.S. Mathews, Acta Cryst, 24, 351-359, (1968).
- [12] H. D. Flack, J. Appl Cryst, 8, 520-521, (1975).
- [13] R. H. Blessing, Acta Cryst, A51, 33-38, (1995).
- [14] N. Walker and D. Stuart, Acta Cryst, A39, 158-166, (1983).
- [15] S. Parkin, B. Moezzi and H. Hope, J. Appl. Cryst, 28, 53-56, (1995).
- [16] G. M. Sheldrick, Program for crystal structure analysis, University of Göttingen, Germany, (1997).
- [17] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti and M. Catti International Union of crystallography, Oxford University press, (1998).
- [18] W. Pauli, Phys. Rev, 58, 716-719, (1940).
- [19] J. J. Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Dunod, Paris, (2000).
- [20] M. F. C. Ladd and R. A. Palmer, Structure determination by X-ray crystallography, Plenum Press , New York, (1993).
- [21] J. D. Dunitz, X-ray analysis and the Structure of Organic Molecules, Verlag, (2000).
- [22] C. Giacovazzo, Direct methods in crystallography, Academic Press, London, (1980).
- [23] G.M. Sheldrick, Acta Cryst, A46, 467-473, (1990).

[24] J. Karle and H. Hauptman, Acta Cryst, A9, 181-187, (1950).

[25] R. Ouahes, Elément de Radiocristallographie, Office des publications universitaires, Alger, (1995).

[26] J. R. Carruthers and D. Watkin, Acta Cryst, A35, 698-699, (1979).

CHAPITRE II

Modélisation Moléculaire

II.1.Introduction :

Toute recherche théorique est sous-tendue par deux motivations essentielles : la compréhension et la prévision, c'est-à-dire la compréhension de ce qui a déjà été fait et la prévision de ce qui éventuellement réalisable. La prévision répond à des questions du type : *“Que se passerait-il si... ?”* ou *“Est-ce qu'on pourrait faire... ?”* ou encore *“Quelle serait la valeur de... ?”*. La réponse traditionnelle serait de faire l'expérience. Mais à une époque où le prix des calculs par ordinateur baisse continuellement, tandis que celui des produits chimiques, des appareils, de la main-d'œuvre qualifiée, etc. ne cesse de croître, il est de plus en plus intéressant d'exploiter les modèles théoriques de toutes sortes afin d'aider à la conception de nouvelles espèces chimiques.

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques et biochimiques sont aujourd'hui souvent associées à une étude par modélisation moléculaire. La modélisation moléculaire est une technique permettant, non seulement de représenter les propriétés et les réactions chimiques mais aussi de manipuler les modèles des structures en deux ou trois dimensions.

L'interaction entre la théorie et l'expérience est, dans le domaine de la chimie des complexes des métaux de transition, une relation complexe et délicate, et avec la venue des méthodes théoriques de calculs de plus en plus sophistiquées et les ressources de computation plus accessibles, la chimie par ordinateur est maintenant acceptée comme un outil de plus en plus utile à la fois pour l'industrie et le milieu académique.

L'ambition d'un chimiste théoricien est d'être capable de prédire, confirmer ou réinterpréter l'expérience à l'aide de la modélisation moléculaire. En effet, la persévérance des chercheurs, et surtout la puissance de leurs moyens informatiques jouent en faveur de la chimie théorique, et son champ d'application.

Le développement important au cours de ces dernières années des moyens informatiques (mémoire plus importante, infographie plus conviviale, ordinateurs plus puissants, échange d'informations grâce à l'Internet, etc.) a permis de regrouper et analyser un nombre croissant d'informations. La détermination par le calcul de la structure d'une molécule s'est considérablement développée et a permis de mieux comprendre la théorie de

la structure moléculaire. Elle implique l'utilisation des méthodes des calculs théoriques (mécanique quantique ou semi empirique ou empirique).

Autrefois, principalement à cause de la faible puissance des ordinateurs, la modélisation moléculaire ne permettait que l'étude des petits systèmes moléculaires. Aujourd'hui, comme les ordinateurs sont de plus en plus puissants, nous travaillons d'une part sur des systèmes contenant plus d'atomes (molécules de solvant explicite pouvant atteindre des dizaines de milliers d'atomes, grandes surfaces moléculaires, protéines) et d'autre part des équations théoriques moins simplifiées. De ce fait, les temps de simulations se sont nettement allongés (de l'ordre de la nanoseconde) et un phénomène de compétition entre la taille des systèmes moléculaires et la puissance des ordinateurs est apparu. La naissance de logiciels plus conviviaux ces dernières années, l'augmentation de la puissance des ordinateurs ont apporté une aide significative au développement de la modélisation moléculaire. Contrairement à ses débuts, la modélisation moléculaire est aujourd'hui mieux reconnue.

Approches de la structure moléculaire

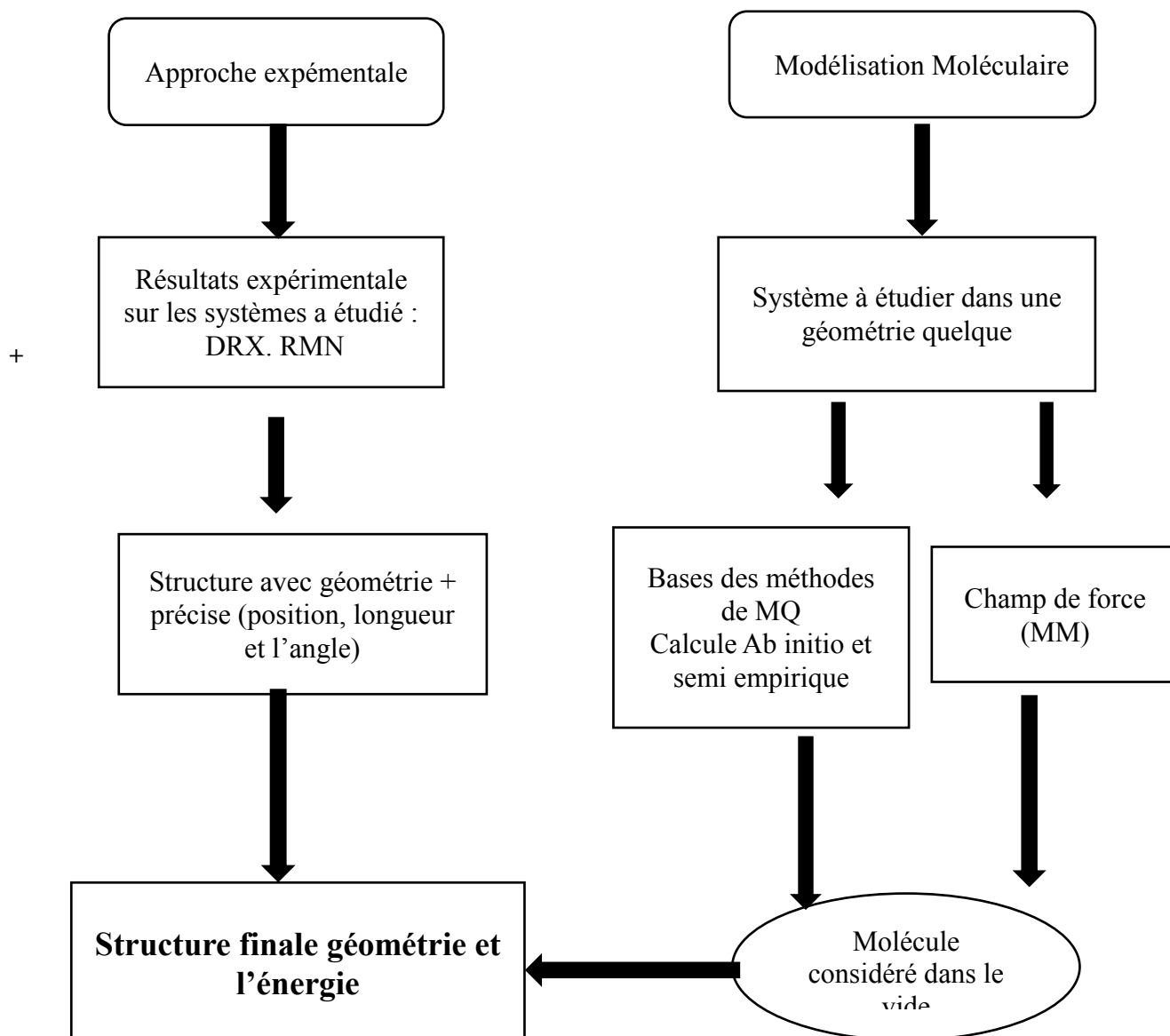


Tableau II.1 : Organigramme de la structure moléculaire

II.1.1.Approche expérimentale :

Il y a deux méthodes physiques qui fournissent les éléments indispensables à la connaissance de la géométrie moléculaire :

- la structure aux RX (lorsqu'elle est accessible!) fournit les paramètres de base (positions atomiques : longueurs et angles de liaison, angles dièdres) correspondant à la conformation en milieu solide.

- les spectres de RMN, par les constantes de couplage, les techniques bidimensionnelles et les NOE, permettent de reconstituer une structure tridimensionnelle correspondant à la conformation en solution.

Construite à partir de ces données, la structure peut être affinée par une minimisation par calculs de Mécanique Quantique.

II.1.2.Approche par Modélisation Moléculaire

A partir d'une structure quelconque du système étudié, le calcul de l'énergie est réalisé par mécanique moléculaire ou par mécanique quantique, les deux types de calcul pouvant être couplés. La minimisation de l'énergie permet une représentation probable. Celle-ci est obtenue indépendamment de toute interaction extérieure au système donc considérée dans le vide. Il est cependant possible par des techniques plus ou moins sophistiquées de tenir compte du milieu extérieur (constante diélectrique du milieu, interactions avec les molécules de solvant, ...).

II.1.3.Tests de validité du modèle

Il est important de valider le résultat des calculs par une comparaison des données structurales du modèle obtenu (angles et longueurs de liaison) avec les données expérimentales RX et RMN propres au système lorsque l'on dispose de ces données.

Si le modèle est validé, on peut admettre une bonne adaptation de la méthode de calculs utilisée au problème étudié et appliquer celle-ci à l'étude de structures analogues (hypothétiques ou dont on ne possède pas de données expérimentales).

II.2.Modélisation moléculaire :

La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique. Ces méthodes peuvent être relativement simples et utilisables rapidement ou au contraire, elles peuvent être extrêmement complexes et demander des centaines d'heures de temps d'ordinateur, même sur un superordinateur. En plus ces méthodes utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui facilitent grandement la transformation de quantités impressionnantes de données numériques en quelques représentations graphiques facilement interprétables .

La modélisation par ordinateur d'une molécule implique généralement une présentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes de la molécule suivie de l'application d'une méthode théorique, comme la mécanique quantique ou la mécanique moléculaire, pour évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule à l'étude.

Les fondements de la modélisation moléculaire prennent leurs sources dans les sciences déjà existantes notamment :

- La mécanique moléculaire
- La mécanique quantique

La stabilité de la structure tridimensionnelle d'une molécule est déterminée par les interactions intramoléculaires et les interactions avec le milieu extérieur (solvant). La recherche des conformations stables d'une molécule consiste à déterminer les minimas de l'énergie globale d'interaction. Cette énergie peut être calculée par des méthodes quantiques ou semi empiriques généralement longues et onéreuses. Pour faciliter les calculs, on considère généralement que le terme variable de cette énergie dépend de la construction de la molécule et de l'arrangement de ses atomes : c'est le principe des méthodes empiriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire). La recherche d'une conformation consiste alors à faire une minimisation de l'énergie intramoléculaire. Cette énergie potentielle est fractionnée en un certain nombre de termes additifs indépendants.

Chacun de ces termes est représenté par une fonction analytique simple justifiée par des calculs quantiques et incluant des paramètres empiriques.

L'interprétation de la réactivité ou des propriétés physiques d'une molécule nécessite la connaissance de sa géométrie et de diverses caractéristiques énergétiques (énergie des liaisons, énergie de contrainte stérique, énergie électronique...).

La diffraction des rayons X est la principale méthode de détermination des structures moléculaires à l'état solide, la spectroscopie par micro-onde et la diffraction électronique permettant d'obtenir la structure de molécules à l'état gazeux. Diverses techniques de la thermochimie permettent quant à elles de déterminer quelques caractéristiques énergétiques des molécules.

Les méthodes de calcul de la chimie quantique permettent de calculer l'énergie totale de ce système mais la résolution exacte de cet Hamiltonien est un possible, mis à part pour des systèmes mono-électronique donc il faut ajouter des approximations nécessaires telles que l'approximation orbitale et l'approximation de Born-Oppenheimer.

La première étape effectuée en appliquant l'équation de Schrödinger à un système moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux et ceux des électrons en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.2.1. Approximations fondamentales

Trois approximations sont le plus souvent utilisées pour calculer la fonction d'onde d'une molécule. Il s'agit de l'approximation de Born-Oppenheimer, de l'approximation orbitale et de la théorie LCAO.

II.2.1.1. Approximation adiabatique (Born Oppenheimer)

Compte tenu de la valeur élevée de la masse M_A , le mouvement des noyaux ne peut pas être affecté par le mouvement individuel de chaque électrons. Nous pouvons donc séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons et considérer que les électrons sont en mouvement dans un champ de noyaux fixes.

L'hamiltonien électronique H_e comportera deux contributions, l'une H_1 relative aux termes monoélectroniques et l'autre H_2 relative à l'interaction entre deux électrons, soit :

$$H_e = H_1 + H_2 \quad (\text{II.1})$$

$$\text{avec } H_1 = \sum_i^N \left(\sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 \right) \quad (\text{II.2})$$

$$\text{et } H_2 = \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.3})$$

L'énergie électronique de la molécule peut alors être donnée par l'expression suivante [1]

$$\begin{aligned}
 E_e &= \frac{\int \psi_e \cdot H_e \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e}{\int \psi_e \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e} \\
 &= \frac{\int \psi_e \cdot H_1 \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e + \int \psi_e \cdot H_2 \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e}{\int \psi_e \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e}
 \end{aligned}
 \tag{II.4}$$

où la fonction d'onde électronique Ψ_e représente le produit des orbitales moléculaires Ψ_i et correspond à un déterminant de Slater, soit :

$$\psi_e(\dots, r_i, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1^\alpha(r_1) \cdot \psi_2^\beta(r_1) & \dots & \dots & \psi_1^\alpha(r_N) \cdot \psi_2^\beta(r_N) \\ \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ \psi_{N-1}^\alpha(r_1) \cdot \psi_N^\beta(r_1) & \dots & \dots & \psi_{N-1}^\alpha(r_N) \cdot \psi_N^\beta(r_N) \end{vmatrix}
 \tag{II.5}$$

où ψ_μ^α représente l'orbitale moléculaire ψ_μ contenant un électron de spin α et ψ_μ^β celle contenant un électron de spin β .

Selon l'approximation de la théorie de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (L.C.A.O.), chaque électron peut être décrit par une orbitale moléculaire ψ_i donnée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ψ_v .

Du fait que les liaisons de la molécule se forment uniquement à partir du recouvrement des électrons de valence, nous nous limiterons aux orbitales atomiques de valence. La base restreinte choisie pour les atomes de la deuxième période sera donc composée d'une orbitale du type s et de trois orbitales du type p (p_x , p_y , p_z). Les orbitales moléculaires s'expriment alors par [2]

$$\psi_i = \left(\frac{1}{\sqrt{N_i}} \right) \sum_v C_{vi} \cdot \phi_v
 \tag{II.6}$$

Les coefficients C_{vi} sont déterminés à partir de l'équation de Hall-Roothaan [3-4]

$$\sum_v (F_{\mu v} - E_i \cdot \delta_{\mu v}) \cdot C_{vi} = 0 \quad (\text{II.7})$$

Dans laquelle les termes E_i sont les valeurs propres des orbitales moléculaires Ψ_i et δ_i est le symbole de Kronecker. Les éléments de la matrice de Fock $F_{\mu\nu}$ sont donnés par la somme de l'hamiltonien monoélectronique $H_{\mu\nu}$ et un terme relatif à l'interaction entre deux électrons :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \cdot \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \cdot \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (\text{II.8})$$

$P_{\lambda\sigma}$ est un élément de la matrice de l'ordre de liaison (matrice densité) donné par:

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_i \frac{n_i}{N_i} C_{\lambda i} \cdot C_{\sigma i} \quad (\text{II.9})$$

ou n_i est le nombre d'électron par l'orbitale moléculaire i .

L'énergie électronique devient alors:

$$E_e = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \cdot (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (\text{II.10})$$

Supposons maintenant que les orbitales atomiques Ψ_{μ} et Ψ_{ν} et sont centrées sur l'atome A et Ψ_{λ} et Ψ_{σ} sont centrées sur l'atome B, les éléments de la matrice de Fock seront donnés dans cette notation par :

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu} &= U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu B} + \sum_{\nu}^A P_{\mu\nu} \left[\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle \right] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \\ F_{\mu\nu} &= \sum_B V_{\mu\nu B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [2 \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \\ F_{\mu\lambda} &= \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B P_{\nu\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

Les termes qui apparaissent dans la matrice de Fock sont les suivants :

• $U_{\mu\mu}$ l'énergie de l'électron autour de son noyau définie par la somme de l'énergie cinétique de l'électron dans l'orbitale atomique Ψ_ν d'un atome A et de l'énergie potentielle due à l'attraction de son noyau

• l'interaction de deux électrons d'un même noyau représentée par les intégrales de Coulomb (répulsion entre deux électrons) $\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle = g_{\mu\nu}$ et l'intégrale d'échange $\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle = h_{\mu\nu}$

• l'intégrale de résonance $\beta_{\mu\lambda}$ représentant l'interaction entre un électron et deux noyaux

• le terme $V_{\mu\nu,B}$ relatif à l'attraction entre un électron de l'atome A dans la distribution $\Psi_\mu \Psi_\nu$ et le noyau de l'atome B

• et la répulsion $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ entre deux électrons appartenant à deux atomes différents A et B.

L'énergie totale E_{tot} de la molécule est définie par la somme de l'énergie électronique (E_e) et les termes qui représentent la répulsion entre les noyaux des atomes A et B (E_{AB}), soit :

$$E_{tot} = E_e + \sum_A \sum_B E_{AB}^{coeur} \quad (\text{II.12})$$

Dans une méthode semi-empirique, les intégrales à deux orbitales atomiques centrées sur le même noyau sont considérées comme des paramètres et peuvent être évalués à partir de divers résultats expérimentaux. Ces intégrales sont au maximum de cinq types : $\langle ss | ss \rangle$, $\langle ss | pp \rangle$, $\langle sp | sp \rangle$, $\langle pp | pp \rangle$ et $\langle pp | p'p' \rangle$ où p et p' sont deux orbitales atomiques différentes de type p.

II.2.1.2. Approximation orbitalaire:

Cette approximation suggère d'écrire la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n orbital spatial à un électron. Cette approximation est valable pour un modèle de particules indépendantes dans lequel la répulsion inter-électronique est omise dans l'hamiltonien. De cette manière l'équation de Schrödinger à n électrons peut se séparer en n équations mono-électroniques. Cependant, la fonction d'onde ainsi obtenue ne satisfait plus

le principe de Pauli. Ce problème est alors résolu en écrivant la fonction d'onde comme un *déterminant de Slater* construit sur la base de n spin-orbitales (où $n/2$ orbitales spatiales sont combinées à deux fonctions de spin possibles). Le problème réside alors dans l'obtention des meilleures spin-orbitales pour obtenir la fonction d'onde du système à n électrons .

II.2.2. Bases théoriques:

Les méthodes de base de la chimie quantique peuvent actuellement déterminer avec un grande précision (Mieux que 0.002\AA pour les longueurs de liaison et que 0.1° pour les angles) la conformation d'une molécule isolée .

La théorie de ces notions est basée sur les considérations suivantes :

- les interactions électroniques sont traitées de manière explicite et quantique,
- les interactions des noyaux sont calculées de manière classique (énergie d'interaction coulombienne).

II.2.2.1. Méthode de Hartree-Fock:

La méthode de Hartree-Fock (HF) consiste à négliger les corrélations électroniques. Les équations de HF [12, 25] peuvent donc être considérées comme étant des équations de Schrödinger décrivant un électron se déplaçant dans un potentiel moyen créé par les noyaux et les autres électrons restant. Les valeurs propres seront les énergie mono-électronique associées aux fonctions d'ondes qui correspondent dans ce cas à des orbitales. Cependant, ces équations ne sont pas réellement de type valeurs propres /vecteurs propres car les fonctions sont développées sur une base de dimension finie.

La fonction d'onde totale est le produit de fonctions mono-électronique et chaque fonction mono-électronique est-elle même le produit d'une fonction de spinorbital.

Une solution numérique des équations de HF conduisant à l'obtention d'orbitales atomiques est possible pour les atomes à cause de leur symétrie sphérique (le champ de potentiel étant considéré comme sphérique) ; cependant sa résolution pour des systèmes polyatomiques requiert des développements supplémentaires.

II.2.2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour (*Density Functional Theory*)) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du XXI^e siècle, il s'agit de l'une des méthodes les

plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour *Time-Dependent Density Functional Theory*) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques.

II.2.2.3. Signification de quelques bases gaussiennes

Il existe un grand nombre de bases de gaussiennes possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople & al. [14, 29]. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de coeur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de

la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31G*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G(d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions **d** a été ajouté à tous les atomes (Sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(p, d) signifie qu'un jeu de fonctions **p** été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions **d** ont été ajoutées aux autres atomes.

II.2.2.4. Méthode du champ auto-cohérent :

Pour calculer la matrice densité, il est nécessaire de connaître les composantes de la matrice de Fock, or comme nous l'avons vu auparavant, la matrice de Fock est à son tour définie à partir de la matrice densité. Pour résoudre ce problème, une matrice densité diagonale est utilisée au départ ayant chaque élément égal au rapport de la charge atomique sur le nombre d'orbitales atomique. Le résultat obtenu après une itération sert de nouveau à la détermination d'une nouvelle matrice densité et ainsi de suite jusqu'à la convergence.

Le programme GAUSSIAN effectue les calculs *ab initio* et semi empirique à niveau de Hartree Fock. Ce programme a été utilisé dans un premier temps pour optimiser la structure et le calcul des charges nettes des différents atomes ainsi que le moment dipolaire de la molécule. Après avoir ces paramètres nous nous intéresserons à déterminer les propriétés électrostatiques de la molécule. Et pour la visualisation de la distribution de la charge électronique de la molécule nous allons travailler avec le logiciel GaussView 09 qui utilise les résultats de calculs *ab initio*.

II.2.3. Méthodes de calculs :

II.2.3. 1. Méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques sont exclusivement basées sur l'expérience. Elles sont dérivées des méthodes *ab-initio* dont elles reprennent le principe en ne considérant que les électrons de la couche de valence de chaque atome et en négligeant certaines intégrales

rendant compte du recouvrement des orbitales entre elles. Ces approximations sont alors compensées par la mise en jeu de grandeurs physiques expérimentales.

Les méthodes semi empiriques sont généralement utilisées pour traiter de grosses molécules, afin d'obtenir une première description de ses propriétés moléculaires (structure, réactivité). On distingue plusieurs variantes :

- **CNDO** : (Complete Neglect of Differential Overlap) 1ère méthode semi empirique, elle a été proposée par Pople, Segal et Santry en 1965. Méthode présentant certains défauts entre autres : elle ne tient compte de la règle de Hund.
- **INDO** : (Intermediate Neglect of Differential Overlap) proposée par Pople, Beveridge et Dobosh en 1967. Méthode considérablement exempte des défauts de la CNDO. Elle permet de distinguer entre les états singlets et les états triplets d'un système en conservant les intégrales d'échange.
- **MINDO/3** : (Modified INDO) proposée par Bingham, Dewar et Lo en 1975. Paramétrisation effectuée en se référant aux résultats expérimentaux et non pas aux résultats *ab-initio*, de plus l'algorithme d'optimisation utilisé est très efficace (Davidon-Fletcher-Powell). Cependant, elle surestime la chaleur de la formation des systèmes insaturés et sous-estime celle des molécules contenant des atomes voisins ayant des paires libres.
- **MNDO** : (Modified Neglect of Diatomic Overlap) Proposée par Dewar et Thiel en 1977. Méthode basée sur l'approximation NDDO (Neglect of diatomic Differential Overlap) qui consiste à négliger le recouvrement différentiel entre orbitales atomiques sur des atomes différents. Cette méthode ne traite pas les métaux de transition et présente des difficultés pour les systèmes conjugués.
- **AM 1** : (Austin Model 1) Proposée par Dewar en 1985. Il a tenté de corriger les défauts de MNDO. Ce modèle était la prochaine théorie semi-empirique produite par le groupe de Dewar. AM1 a été conçu pour éliminer les problèmes avec MNDO qui ont été considérés pour résulter d'une tendance aux répulsions d'évaluation d'excédent entre les atomes séparés par des distances approximativement égales à la somme de leurs rayons de Van-der-Waals. La stratégie adoptée était de modifier le terme de répulsion noyau-noyau en utilisant des fonctions gaussiennes. Des fonctions gaussiennes attractives et répulsives ont été utilisées ; les gaussiennes attractives ont été conçus pour surmonter la

répulsion directement et ont été centrés dans la région où les répulsions étaient trop grandes. Des fonctions gaussiennes répulsives ont été centrées aux petites séparations internucléaires.

- **PM 3** : (Parametric Method 3) Proposée par Stewart en 1989. Présente beaucoup de points en commun avec AM1, D'ailleurs il existe toujours un débat concernant les mérites de paramétrisation de chacune d'elles. PM3 est également basée sur MNDO (le nom dérive du fait que c'est la troisième paramétrisation de MNDO, AM1 étant considérée la seconde). L'Hamiltonien de PM3 contient essentiellement les mêmes éléments que celui pour AM1 mais les paramètres pour le modèle PM3 ont été dérivés en utilisant une procédure de paramétrisation automatisée conçue par *J. J. P. Stewart*. En revanche, beaucoup des paramètres dans AM1 ont été obtenus en appliquant la connaissance et l'intuition chimiques. Par conséquent, certains des paramètres ont significativement différentes valeurs dans AM1 et PM3 quoique les deux méthodes utilisent la même forme fonctionnelle et prévoient de diverses propriétés thermodynamiques et structurales approximativement au même niveau de l'exactitude. Quelques problèmes demeurent avec PM3. Un des plus importants de ces derniers est la barrière de rotation de la liaison d'amide qui est beaucoup trop basse et dans certains cas presque inexistants. Ce problème peut être corrigé par l'utilisation d'un potentiel de torsion empirique. Il reste discussion considérable au-dessus des mérites relatifs de AM1 et PM3 s'approche à la paramétrisation.
- **SAM 1** : (Semi-ab-initio Model 1) la méthode la plus récente proposée par Dewar en 1993. Elle inclut la corrélation électronique. Le nom a été choisi pour refléter la croyance du Dewar que les méthodes comme AM1 offrent un perfectionnement significatif au-dessus des méthodes semi-empiriques plutôt que comme CNDO/2 qu'elles devraient être données un nom générique différent. SAM1 concerne à évaluer les intégrales de répulsion électronique ; l'inspection approfondie des résultats d'AM1 et MNDO a suggéré que l'effet stérique ait été surestimé en raison de la manière de laquelle les intégrales de répulsion électronique ont été calculées. Les intégrales résultantes ont été alors mesurées, partiellement à rendre certains effets de la corrélation électronique d'être incluses et pour compenser partiellement l'utilisation d'un ensemble minimal de fonctions de base. Les termes gaussiens dans la répulsion noyau-noyau ont été

maintenues à fin-accordent le modèle. Le nombre de paramètres dans SAM1 n'est pas plus grand que dans AM1 et moins que dans PM3. Cela prend plus longtemps (jusqu'à deux ordres de grandeur) bien qu'on l'ait estimé qu'avec les améliorations dans le matériel d'ordinateur une telle augmentation était acceptable.

II.2.3. 2. Méthode *ab-initio* :

Les méthodes *ab-initio* prennent en compte la totalité des électrons mis en jeu par chaque atome et calculent explicitement tous les éléments de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock. Avec ces méthodes toutes les intégrales sont évaluées, c'est pourquoi ces méthodes sont limitées aux petits systèmes (moins de dix atomes lourds en général) et exigent des ordinateurs puissants. L'énergie de la structure moléculaire est alors calculée à partir des orbitales moléculaires définies comme la somme des orbitales atomiques. Les méthodes *ab-initio* donnent une information rigoureuse et de haute qualité sur les propriétés de la molécule.

Références Bibliographiques

- [1] V.Heine. Group Theory in Quantum Mechanics, an introduction to its present usage, Dover Publications, INC., New York (1993).
- [2] M. J. S. Dewar et W.Thiel Journal of the American Chemical Society, 99, 4899-4907 (1977).:
- [3] C. C. J. Roothaan Rev. Mod. Phys., 26, 89 (1951).,
- [4] G. C. Hall Proc. R. Soc. London, Ser.A., 205, 541-552 (1951)

CHAPITRE III

Résolution et affinement structurale

III.1.Détermination de la structure de la molécule (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine.

III. 1. 1. Diffraction des Rayon X

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.

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 model partiel ou complait qui sera affiné et complété en utilisant la méthode de moindres carrés. Au cours des affinements, il faut minimiser le facteur de reliabilité R définies par :

$$R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|} \quad \text{III.1}$$

III. 1. 1. 2. Résolution structurale

Les techniques de résolution des structures sur des monocristaux ont considérablement évaluées, pendant les 20 dernières années. Les avances 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.

Stratégie de la résolution structurale de la molécule $C_{13}H_9ClN_2O_2$

Programme SHELXS : Le programme SHELXS est un programme de résolution des structures cristallines utilisant les méthodes directes et la méthode de Patterson. Ce programme permet non seulement de résoudre les petites structures dites structures simples mais aussi celles des macromolécules. En ce sens, il permet de localiser les atomes "lourds". En plus, le programme permettra de calculer la densité électronique dans la maille par synthèse de Fourier ainsi que les distances de liaison et les angles de valence entre les pics définis par leurs densités électroniques. Et enfin, le programme nous aidera à définir les positions atomiques sur une carte dite carte de Fourier en leur attribuant des numéros anonymes. La Figure III.1 représente le schéma d'exécution du programme SHELXS.

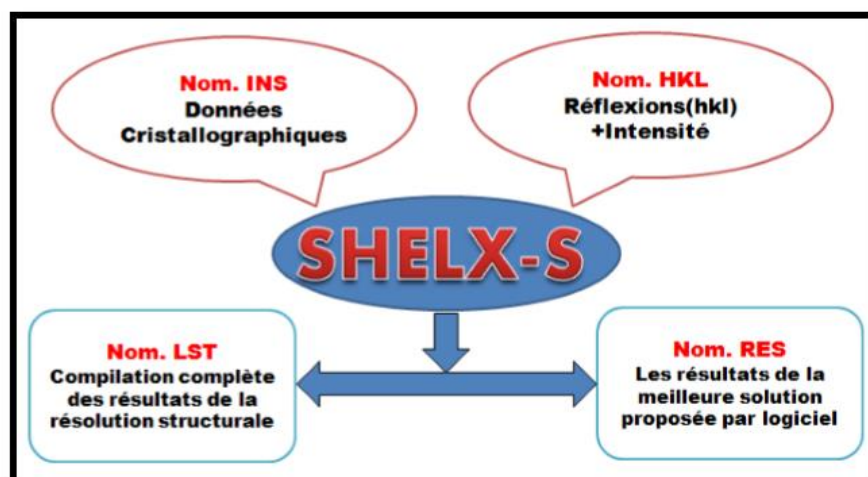


Figure III.1. Schéma d'exécution du programme SHELXS.

Le fichier « nom. ins » C'est un fichier d'instructions dans lequel les conditions suivantes sont respectées:

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

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

- TITL : Titre attribué à la structure étudiée $C_{13}H_9ClN_2O_2$.
- CELL : Longueur d'onde (λ) et les paramètres de la maille élémentaire (a, b, c ; α , β , γ).
- ZERR : Nombre de molécules dans la maille et les erreurs affectées à chaque paramètre.
- LATT : Type du réseau (Centro-symétrie (+), non centro-symétrie (-))
- SYMM : Carte de symétrie engendrée par les différents éléments de symétrie du groupe considéré.
- 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.
- ANIS : Introduction du caractère anisotrope.

- AFIX : Fixer les positions atomiques (pour générer les hydrogènes).
- HKLF : Lire les paramètres h, k, l, Fo, $\sigma(\text{Fo})$ avec $\sigma(\text{Fo})$ est l'erreur commise sur Fo.

Après le lancement de la résolution, nous avons pu obtenir les positions des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote. L'atome de soufre est identifié dès le départ vu que cet atome est considéré comme un atome lourd par rapport aux autres atomes. La figure ci-dessous représente Le squelette de la molécule obtenue à l'aide du programme Cameron [4].

La figure III.2 donne un aperçu de la formule générale développée de la **molécule (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine** de formule chimique $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2$.

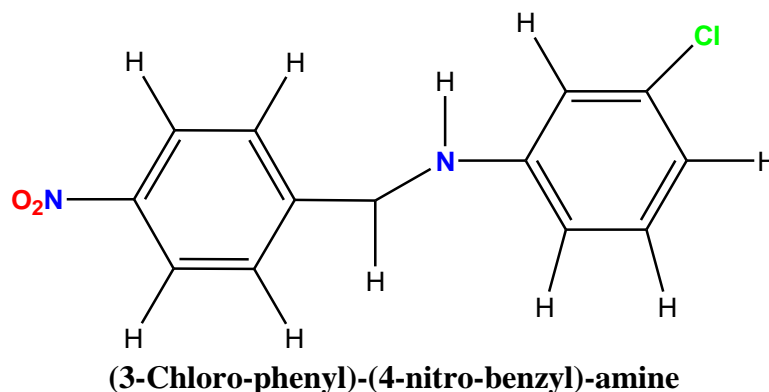


Figure. III.2. Formule développée de la molécule $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2$

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

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

M : Masse moléculaire ;

V : Volume de la maille;

N : Nombre d'Avogadro;

ρ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

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

Les paramètres cristallographiques de ce composé sont :

$$\text{Avec : } a = 7.1163 \text{ \AA}, b = 7.5386 \text{ \AA} \text{ et } c = 11.2869 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.828^\circ, \beta = 91.740^\circ \text{ et } \gamma = 97.876^\circ$$

$$V = 599.41 \text{ \AA}^3$$

$$\rho = 1.444 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

On trouve: $Z = 2$

III.1.1.2.1. Détermination du groupe d'espace

Le groupe d'espace peut être déterminé soit par l'examen manuellement du fichier filename.hkl ou direct par le programme WingX. L'examen attentif du fichier **name.hkl** permet de :

- ✓ Rechercher les extinctions systématiques sur hkl dues au mode de réseau A, B, C, I, F ou R
- ✓ Rechercher les extinctions systématiques dues aux plans de glissement et aux axes hélicoïdaux.
- ✓ Connaissant les règles d'extinctions systématiques, les Tables Internationales de Cristallographie [1-7] permettent de proposer un ou plusieurs groupes d'espace. Cet examen donne la condition de réflexion : 000

Le groupe d'espace étant alors **P -1**.

Nous avons ainsi, deux positions générales : x, y, z ; $-x, -y, -z$. Les opérations de symétrie donnent la représentation suivante :

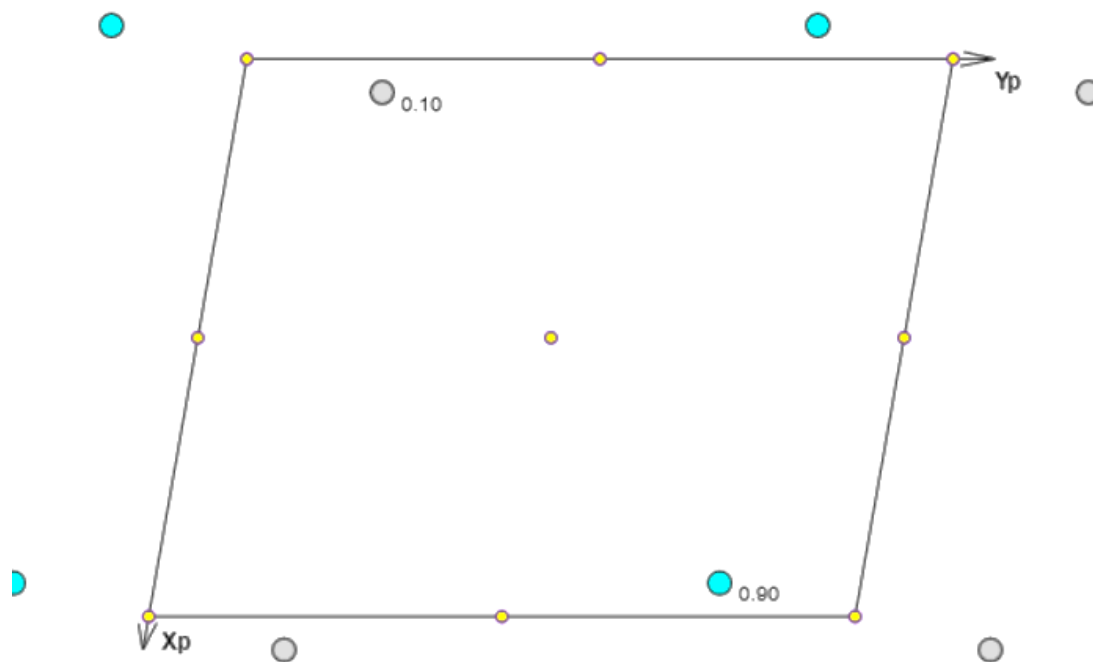


Figure. III. 3. Présentation du groupe d'espace P-1 dans un système cristallin Triclinique

Les données cristallographiques de la molécule $C_{13}H_9ClN_2O_2$ ainsi que les conditions expérimentales de l'enregistrement des données de diffraction X sur monocristal sont regroupées dans le tableau III.1.

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

Formule chimique	C ₁₃ H ₉ ClN ₂ O ₂
Masse Moléculaire	260.67 g.mol ⁻¹
Temperature	293 K
Radiation wavelength	0.71073 (Å)
Système Cristalin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a b c	7.1163(6) 7.5386(6) 11.2869(10)
α β γ	90.828(7) 91.740(7) 97.876(7)
V	599.41(9) (Å) ³
Z	2
Densité	1.444 g cm ⁻³
M	0.313 mm ⁻¹
F(000)	268.0
Θ range for data correction	0.865,0.972
h,k,l	-8 ≤h≤ 8, -9 ≤k≤ 9, -13 ≤l≤ 13
Number of measured, independent and observed [I > 2s(I)] reflections	2362, 16777
Rint	0.066
R[F ₂ > 2s(F ₂)], wR(F ₂), S	0.0443, 0.1019 ,1.066
Nombre de réflexion	2362
Nombre de paramètre	163
Δρ _{max} , Δρ _{min}	0.2238, -0.2971

Après le lancement de la résolution, nous avons pu obtenir les positions des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote.

III.1.1.3. Affinement structural

Stratégie de l'affinement structurale de la molécule C₁₃H₉ClN₂O₂

Après avoir effectué la résolution de la structure, les différents paramètres structuraux ont été ensuite affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur IF²1 à l'aide du programme SHELXL-97.

Programme SHELXL : Le programme SHELXL est un programme d'affinement des positions atomiques détectées par le programme SHELXS. La figure III.4 représente le schéma d'exécution du programme SHELXL

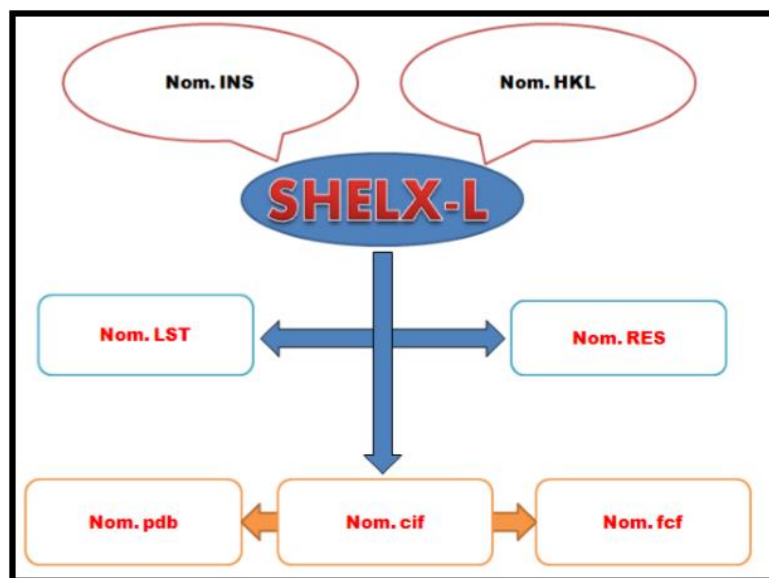


Figure III.4. Schéma d'exécution du programme SHELXL

Le fichier Nom.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 Nom.fcf et Nom.cif.

Les atomes autres que les hydrogènes ont été affinés de façon anisotrope, alors que les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions idéales calculées avec des paramètres d'agitation thermique isotrope.

A la fin de cette phase on est arrivé à connaître de manière approchée les coordonnées de tous les atomes de la molécule dans la maille élémentaire. L'affinement de la structure a pour but de rechercher les meilleures positions des atomes et sa description consiste à donner les coordonnées fractionnelles des atomes, leurs distances, les angles de valences et les angles de torsions.

Les facteurs de confiance à la fin de la résolution sont reportés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Facteurs de confiance de la résolution.

N_o	N_v	R
4243	277	0.223

Avec : N_o : nombre de réflexions indépendantes observées

N_v : nombre de paramètres affinés

R : facteur de reliabilité

Donc le nombre de réflexions mesurées initial (N_o) est réduit de 16777 à 3591 ; ainsi nous allons commencer l'affinement dans les conditions suivantes : $K = 0.82$ $R = 22.3\%$

Nous avons jusqu'ici envisagé que des atomes considérés comme lourds, sans tenir compte de leurs vibrations, après résolution, sans tenir en compte des atomes hydrogène. La valeur de R est égal 10.08%. La structure est résolue en utilisant le programme **SHELXS**.

A la fin de la phase de résolution de structure, on connaît de manière approchée la position des atomes constituant l'unité asymétrique ; et la qualité du modèle dépend d'autres paramètres tels que le facteur de remise à l'échelle des intensités observées, les intensités calculées et les facteurs d'agitation thermique. Ces grandeurs permettent de recalculer les facteurs de structure. Le modèle structural obtenu par les méthodes directes est incomplet (dans le sens où tous les atomes n'ont pas été localisés). Il représente une première approximation brute de la structure réelle.

Nous montrons ici l'application pratique de l'affinement de la structure assez simple du composé $C_{13}H_9ClN_2O_2$, (groupe d'espace P-1, $Z=2$).

L'affinement de la structure se fait par la technique des moindres carrés. Le principe est de faire varier les paramètres afin de minimiser la somme des carrés des erreurs à savoir:

$$\sum_i^N \omega_i \left| |F_{o_i}| - k_i |F_{c_i}| \right|^2 \quad \text{III. 4}$$

Pour cela on utilise le programme SHELXL [8] et son exécution nécessite la préparation de deux fichiers :

- ✓ Fichier. **ins** : il contient les coordonnées et les instructions d'affinement.
- ✓ Fichier. **hkl** : il contient l'ensemble des réflexions.

L'avancement de l'affinement ainsi que sa validité sont suivis par le facteur de reliabilité R . Cet affinement a pour but de trouver les meilleurs paramètres positionnels et de déterminer les paramètres d'agitation thermique pour des atomes non hydrogènes de la molécule. L'affinement permet de réparer les atomes d'hydrogènes (les paramètres de positions) dépendant des paramètres:

- ✓ Facteur d'échelle K ;
- ✓ Positions atomiques x_j, y_j, z_j .
- ✓ Paramètres d'agitation thermique U_{ij} .

L'affinement est réalisé en utilisant 1306 réflexions observées au moyen du système de programme SHELX. La formule donnant l'expression du facteur de structure:

$$F(hkl) = \sum_i^N f_i \exp \left[\left(-2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right) \right] \exp \left[-2\pi^2 \left(\begin{array}{c} \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 \\ +2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl \end{array} \right) \right]$$

Cette formule montre qu'elle se présente comme une équation à $9N$ variables. Chacun des N atomes définit par neuf paramètres : les trois coordonnées et les 6 composantes du facteur de température.

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

Au cours des cycles d'affinement le facteur de réliabilité R diminue au fur et à mesure que les positions atomiques se précisent, nous avons remarqué que le facteur de réliabilité R est réduit de **6.06% à 5.64%**.

Nous avons ensuite procédé à l'affinement des positions atomiques x_j, y_j, z_j des atomes de la molécule et de facteur de température isotrope de chaque atome. Au cours de cette étape, on constate que le nombre de paramètres affinables égale à $9N$: chacun des N atomes compte trois coordonnées x, y, z et les six composante du facteur de température. A ce stade d'affinement le facteur de réliabilité R s'est fixé à la valeur de **5.64%**.

Les atomes d'hydrogènes sont introduits directement à leurs positions théoriques par considération de l'hybridation de l'atome porteur de ces derniers en utilisant l'instruction HFIX.

Les positions des atomes hydrogènes ne seront pas affinées; elles sont maintenues, fixes par rapport aux atomes auxquels ils sont attachés. Cette procédure simple nous a permis de positionner les 9 hydrogènes sans aucune difficulté. Ces atomes sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope identique pour l'ensemble de ces atomes.

Ceci ne correspond pas bien évidemment à la réalité; mais il est très difficile de concevoir l'affinement des paramètres thermiques des atomes hydrogènes du fait que ce dernier est très pauvre en électrons. Ceci termine notre procédure d'affinement avec la convergence du paramètre R à la valeur finale de **4.43 %**.

Les facteurs de confiance à la fin de l'affinement sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau III. 3. Facteurs de confiance de l'affinement

N_o	N_v	R
1667	122	0.0443

N_o : nombre de réflexions indépendantes observées.

N_v : nombre de paramètres affinés.

R : facteur de reliabilité.

De nouveau le nombre de réflexions mesurées (N_o) est réduit de 2573 à 2362. La stabilité des paramètres variables au cours des cycles d'affinement est un critère d'arrêt de l'affinement.

Le fichier suivant résume les valeurs des paramètres positionnels (x, y, z) et les coefficients d'agitation thermique isotrope U_{iso} .

Tableau III. 4. Positions atomiques de la molécule

	x	y	z
CL(1)	0.18766(9)	0.35044(8)	0.93143(6)
N(2)	0.6195(3)	0.0958(2)	0.6951(2)
N(1)	0.8210(3)	0.7759(3)	0.3585(2)
O(1)	0.8670(3)	0.9306(2)	0.3887(2)
O(2)	0.8034(3)	0.7262(3)	0.2560(2)
C(8)	0.6048(3)	-0.0237(3)	0.7912(2)
C(12)	0.4102(3)	-0.2333(3)	0.9051(2)
C(4)	0.7261(3)	0.3877(3)	0.6220(2)
C(1)	0.7842(3)	0.6409(3)	0.4510(2)
C(7)	0.6980(3)	0.2537(3)	0.7148(2)
H(7)	0.74007	0.28685	0.79184
C(13)	0.4298(3)	-0.1195(3)	0.8109(2)
H(12)	0.32603	-0.10719	0.76104
C(11)	0.5618(3)	-0.2572(3)	0.9787(2)
H(10)	0.54623	-0.33390	1.04254
C(6)	0.7248(3)	0.4662(3)	0.4174(2)
H(6)	0.70549	0.43421	0.33766
C(5)	0.6943(3)	0.3396(3)	0.5030(2)
H(5)	0.65218	0.22093	0.48136
C(3)	0.7853(3)	0.5651(3)	0.6525(2)
H(3)	0.80619	0.59800	0.73206
C(9)	0.7597(3)	-0.0486(3)	0.8630(2)
H(8)	0.87895	0.01325	0.84875
C(2)	0.8141(3)	0.6936(3)	0.5676(2)
H(2)	0.85271	0.81311	0.58852
C(10)	0.7364(3)	-0.1652(3)	0.9558(2)
H(9)	0.84085	-0.18199	1.00376

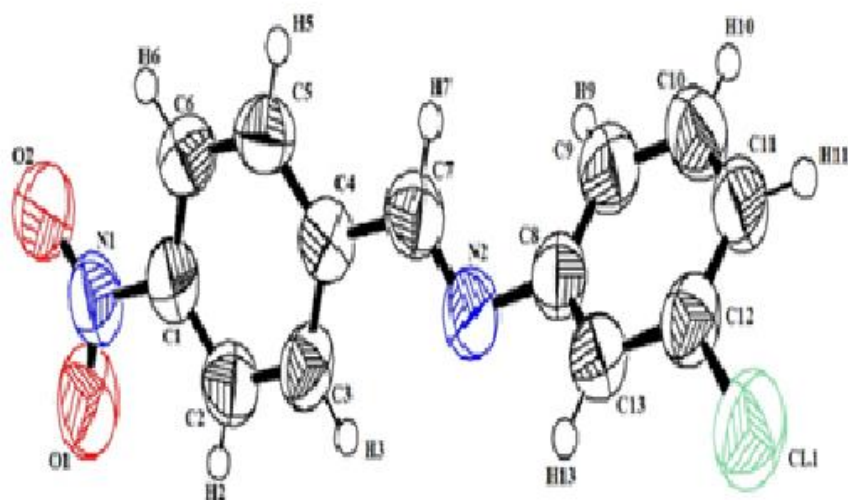


Figure III. 5. Structure finale de la molécule $C_{13}H_9ClN_2O_2$ après l'affinement

III.1. 2 Modélisation moléculaire

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par *Isaac Newton* ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [9], telles que les électrons, 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 des 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 faits :

- i) la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes,
- ii) l'essor formidable des moyens informatiques

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a incité les Chimistes et les Physiciens théoriciens (*Kohn, Sham, Fermi, Born, Oppenheimer et Hartree*) à développer un ensemble de méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique : tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

Pour le calcul théorique, la structure est optimisée par des méthodes 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. La grande majorité des optimisations de géométrie réalisées avec GAUSSIAN 09 [10] utilise la base d'orbitale atomique 6-31G+ (d) 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) [11]. L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds c'est à dire d pour les orbitales p, f pour les orbitales d, etc. (Ce qui permet une bonne adaptation à l'environnement de l'atome).

Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie de notre molécule. Ces calculs sont de différents degré de précision, il s'agit de calculs de type ab initio (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la fonctionnelle (DFT/B3LYP) avec la base 6-31G+(d) avec solvant méthanol et en forme gaz ; 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 [12,13].

Une optimisation de la géométrie va ajuster les longueurs de liaisons et les valeurs des angles de la molécule jusqu'à ce qu'un minimum énergie soit atteint. Ceci est la partie la plus basse de la surface d'énergie potentielle. Après avoir réalisé un calcul pour trouver une structure optimisée pour la molécule, il est toujours nécessaire de confirmer de la détermination le minimum de l'énergie pour la structure d'une molécule.

III. 1.3. Logiciels utilisés :

Pour le travail présenté dans ce manuscrit, nous avons essentiellement utilisé les deux programmes Gaussian 09 et GaussView 5.

A partir de la base des lois de la mécanique quantique, le programme Gaussian prédit les énergies, les structures moléculaires, les fréquences vibration, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires provenant de ces types de base de calcul. Il peut être utilisé pour l'étude des molécules et des réactions dans le cadre d'un large éventail de conditions, y compris les espèces et les composés stables qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement comme la courte durée de vie des structures intermédiaires et de transition.

Les fonctionnalités de Gaussian 09 permettent l'évaluation des points suivants :

- Examen de la réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM).

- Détermination des conformations via constantes de couplage spin-spin - étude de systèmes périodiques (méthodes PCB). - prédiction de spectres. - modélisation des effets de solvant sur les réactions et les propriétés moléculaires (PCM). Gaussian 09 peut être utilisé pour modéliser un grand nombre de propriétés :
- Energies en utilisant un grand nombre de méthodes, incluant Hartree-Fock, Théorie Fonctionnelle de la Densité.
- Géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes redondantes pour la vitesse).
- Spectres de vibration, incluant IR, intensités Raman non résonnantes et pré résonance, couplage de vibration-rotation. - Propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constantes de couplage RMN. - Spectres de molécules chirales : rotations optiques, ...

Gaussian 09 peut étudier composés et réactions dans une grande gamme de conditions :

- En phase gazeuse et en solution.
- A l'état solide, en utilisant la fonction de Conditions Limités Périodiques (PCB).
- Les états excités peuvent être étudiés avec plusieurs méthodes : CASSCF et RASSCF, DFT dépendante du temps (TDDFT) et SAC-CI.
- La méthode Atom Centered Density Matrix Propagation (ADMP) peut être utilisée pour réaliser des simulations de dynamique moléculaire, dans le but d'étudier les chemins réactionnels et les distributions des états des produits.

Le programme GaussView-05 est une interface graphique complète pour rendre l'utilisation de Gaussian 09 plus intuitive et visualiser les résultats. Avec GaussView 05 on peut construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. On peut également l'utiliser pour mettre en place et lancer les calculs Gaussian 09, et pour visualiser les divers résultats.

GaussView 05 permet de réaliser les points suivant :

- Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
- Importation de molécules d'autres sources, en les ouvrant tout simplement.
- Vous pouvez également ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures provenant de fichiers PDB, avec une excellente fiabilité.
- Rotation en 3 dimensions même pour de très grosses molécules.

GaussView05 peut visualiser un large panneau de résultats de Gaussian 09, y compris :

- Structures optimisées.
- Orbitales moléculaires, avec la possibilité de les manipuler.

- Densités électroniques, potentiels électrostatiques et autres surfaces.
- Spectres IR et Raman, avec des modes normaux associés.
- Optimisation de géométrie animée, IRC (Coordonnées de Réaction Intrinsèques) et résultats de trajectoire.

III.2. Modélisation moléculaire de composé

Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie des molécules étudiées. Ces calculs sont de différents degré de précision, il s'agit de calculs de type ab initio la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec jeux de base 6-311G++ (d, p) en phase gazeuse et en utilisant le méthanol comme solvant et se; 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 [11-15].

III. 2.1. La Molécule (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine.

Les calculs des énergies de la molécule $C_{13}H_9ClN_2O_2$ à l'aide des méthodes HF et B3LYP au niveau 6-311G++ (d,p) à l'état gazeux et en solution sont données au tableau.II.6. La conformation de $C_{13}H_9ClN_2O_2$ a été calculée à partir du deux méthodes B3LYP avec jeux de bases 6-311G++ (d,p). La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une énergie minimale - 644.789 au à l'état gazeux obtenue par la méthode DFT/6-311G++ (d, p). La figure III.6 montre la structure de la molécule obtenue par la méthode DFT/6-311G++ (d, p) .

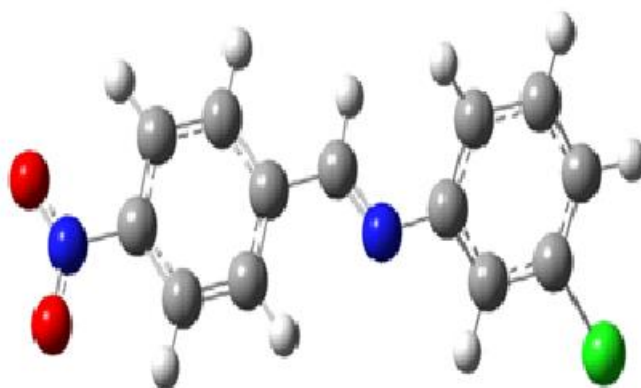


Figure III. 6. Structure optimisée de la molécule (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine

III. 3. Conclusion

La structure cristalline (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine a été résolue à la température ambiante. La résolution DRX de notre structure montre un monomère de formule $C_{13}H_9ClN_2O_2$ qui cristallise dans le groupe d'espace P-1, du système monoclinique avec les

paramètres $a = 7.1163(6)$, $b = 7.5386(6)$, $c = 11.2869(10)$ Å, $\alpha = 90.828$, $\beta = 91.740$ and $\gamma = 97.876$ (°), $V = 599.41(9)$ Å³, $Z = 2$.

En résumé, et comme il a été signalé auparavant, les résultats de l'étude expérimentale par la diffraction des rayons X sont concordés bien avec ceux de l'étude théorique réalisée à l'aide de méthodes de calcul DFT sauf quelques différences ont été observées. Ces différences sont dues au fait que les valeurs théoriques appartiennent à la molécule isolée en phase gazeuse et en solution méthanol et les valeurs expérimentales sont attribuées à la molécule à l'état solide.

Il est connu que les techniques de la DFT utilisant les fonctionnelles d'échange corrélation et les jeux de base disponibles conduisent à des prédictions de la conformation moléculaire à partir de l'optimisation de la géométrie avec des précisions acceptables comparées aux résultats expérimentaux.

Références Bibliographiques

- [1] Manuel d'utilisation du diffractomètre CAD4, Enraf Nonius Delft, The Netherlands, (1984).
- [2] M. Muller. Conservatoire national des arts et métiers Mémoire d'ingénieur CNAM. Lille, (1981).
- [3] R. H. Blessing, *Crys. Rev.*, 1, 3-58 (1987).
- [4] L. E. Alexander, *J. Appl. Phys.*, 21, 126-136, (1950).
- [5] N. Spielberg and J. Laddell. *Acta. Cryst.* 21, 103-118, (1966).
- [6] D. Louer, (Accuracy in powder diffraction) Ed. E. Prince J. K. Stalick, Nist Special Pub, 846, 92, (1992).
- [7] A. J. C. Wilson and E. Prince, *International tables of crystallography*, V A. (1999).
- [8] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 45, 849-854, (2012).
- [9] G. M. Sheldrick, *SHELXL2014*, *Acta Cryst.* C71, 3-8. (2015).
- [10] W. Heisenberg, *Z. Physics*, 43, 172. (1927)
- [11] M. J. Frisch et al, Gaussian 09, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [12] J. Pannetier, powder diffraction techniques Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. V1, Theory, Instruments and Method, Springer Verlag, 207, (1994).
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks and J. R. Cheesman, *Recent Developments And Applications*, Elsevier Science, 679, (1996).
- [14] W. Koch and A. Holthausen, *Chemist's Guide Density Functional theory*, Wiley-Vch, 119, (2000).
- [15] N. Tancret, Détermination de structures ab initio par diffraction X sur poudre : Application à quelques oxydes, Thèse doctorat, Université de Lille (1995).

CHAPITRE IV

Analyse structurale & Vibrationnelle

IV.1. Introduction :

La géométrie moléculaire ou structure moléculaire désigne l'arrangement des atomes dans une molécule. Elle détermine plusieurs propriétés d'une substance, dont sa réactivité, sa polarité, sa phase, sa couleur, son magnétisme et son activité biologique.

Les principales méthodes qui permettent de déterminer la géométrie d'une molécule sont les méthodes de diffractions 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 quantitatives (positions relatives de tous les atomes dans une molécule, angles et longueurs des liaisons et angles de torsion).

La détermination par le calcul de la structure d'une molécule s'est considérablement développée et a permis de mieux comprendre la théorie de la structure moléculaire. Il est en effet théoriquement possible de calculer toutes les propriétés d'une molécule à partir de la connaissance de sa composition et de la résolution de l'équation de Schrödinger pour cette molécule. Les méthodes de résolution de cette équation sont principalement :

- Les méthodes *ab initio* pour lesquelles aucune information supplémentaire n'est nécessaire pour parvenir au résultat.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles des informations complémentaires (paramètres déterminés expérimentalement pour des molécules similaires) doivent être fournies.

Ces deux familles de méthodes déterminent la structure électronique et l'énergie d'une molécule pour un arrangement moléculaire donné des noyaux, les conformations pour laquelle l'énergie est minimale étant obtenues par modification de la position des atomes.

Il existe également des méthodes purement empiriques qui utilisent des champs de force moléculaires. L'une de ces méthodes est la mécanique moléculaire qui permet de déterminer l'énergie potentielle d'une molécule et de trouver la (ou les) structure(s) qui a (ont) l'énergie minimale.

Dans notre travail, nous avons effectuée des calculs d'optimisation de géométrie de la molécule **(3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine**. Ces calculs son de différents degré de précision, il s'agit de calculs de type *Ab-initio* en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/B3LYP) avec différentes bases 6-311++G(d, p) et en utilisant la programme Gaussian09.

Les bases utilisés dans le calcul sont généralement bien adaptées pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles, des longueurs des liaisons et aussi les différents modes de vibrations.

IV.2. Outils informatique:

Pour le travail présenté, nous avons essentiellement utilisé les deux programmes Gaussian et GaussView.

IV.2.1. Gaussian 09 :

La série de programmes Gaussian a été créée au début des années 70 par John Pople et ses collègues à l'université de Carnegie Mellon. La compagnie Gaussian a été installée dans les années 80 pour distribuer le programme. Avant dernière version, Gaussian09 (G09), qui reflète des contributions de plus de 60 scientifiques, est un outil extrêmement puissant se composant plus de 106, lignes de code de Fortran. Actuellement c'est le programme la plus grande diffusion disponibles pour des calculs de la structure électronique.

Gaussian est un logiciel utilisé par des chimistes, des ingénieurs chimistes, des biochimistes, des physiciens permettant de faire des calculs de modélisation moléculaire basés sur les principes de la chimie quantique.

A partir de la base des lois de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, les structures moléculaires, les fréquences vibration, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires provenant de ces types de base de calcul. Il peut être utilisé pour l'étude des molécules et des réactions dans le cadre d'un large éventail de conditions, y compris les espèces et les composés stables qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement comme la courte durée de vie des structures intermédiaires et de transition.

Les fonctionnalités de Gaussian09 permettent l'évaluation des points suivants:

- Examen de la réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM).
- Détermination des conformations via constantes de couplage spin-spin. - étude de systèmes périodiques (méthodes PCB).
- Prédiction de spectres et modélisation des effets de solvant sur les réactions et les propriétés moléculaires (PM).

Gaussian 09 peut être utilisé pour modéliser un grand nombre de propriétés:

- Energies en utilisant un grand nombre de méthodes, incluant Hartree-Fock, Théorie Fonctionnelle de la Densité.

- Géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes redondantes pour la vitesse).
- Spectres de vibration, incluant IR, intensités Raman non résonnantes et pré résonance, couplage de vibration-rotation. - Propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constantes de couplage RMN. - Spectres de molécules chirales : rotations optiques.

Gaussian 09 peut étudier composés et réactions dans une grande gamme de conditions:

- En phase gazeuse et en solution.
- A l'état solide, en utilisant la fonction de Conditions Limités Périodiques (PCB).
- Les états excités peuvent être étudiés avec plusieurs méthodes : CASSCF et RASSCF, DFT dépendante du temps (TDDFT) et SAC-CI.
- La méthode Atom Centered Density Matrix Propagation (ADMP) peut être utilisée pour réaliser des simulations de dynamique moléculaire, dans le but d'étudier les chemins réactionnels et les distributions des états des produits.

IV.2.2. Gauss View 06 :

GaussView 06 est une interface graphique complète pour rendre l'utilisation de Gaussian 09 plus intuitive et visualiser les résultats. Avec Gauss View 06 on peut construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. On peut également l'utiliser pour mettre en place et lancer vos calculs Gaussian, et pour visualiser vos divers résultats.

GaussView comprend un excellent constructeur de molécules, permettant une construction rapide, même pour des grosses molécules :

- Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
- Importation de molécules d'autres sources, en les ouvrant tout simplement.
- Vous pouvez également ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures provenant de fichiers PDB, avec une excellente fiabilité.
- Rotation en 3 dimensions même pour de très grosses molécules.

Gauss View peut visualiser un large panneau de résultats de Gaussian, y compris:

- Structures optimisées.
- Orbitales moléculaires, avec la possibilité de les manipuler.
- Densités électroniques, potentiels électrostatiques et autres surfaces.
- Spectres IR et Raman, avec des modes normaux associés.

- Optimisation de géométrie animée, IRC (Coordonnées de Réaction Intrinsèques) et résultats de trajectoire.

IV.3. Donnés Cristallographiques et condition expérimentales :

Le composé étudié est nommé **(3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine**, dont la formule Chimique est $C_{13}H_9ClN_2O_2$.

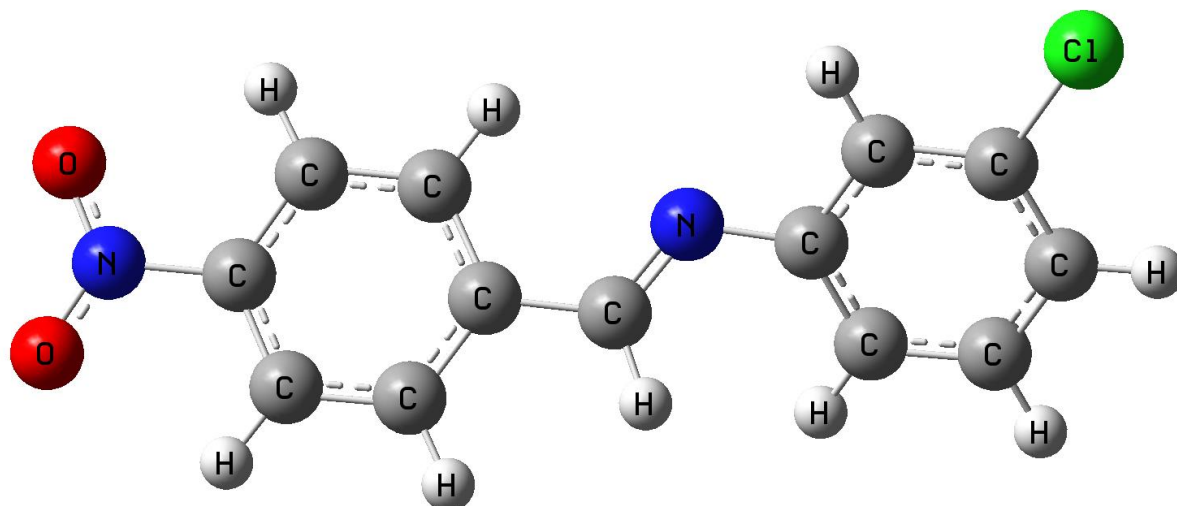


Figure IV.1. Structure géométrique d'une dipeptide (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine

IV.4. Optimisation géométrique :

IV.4.1 Paramètres positionnelles :

La résolution de la structure 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 des liaisons, angles de valence et aussi les angles de torsion. Le calcul de tous les paramètres précédant a été effectué par logiciel de Gaussain09.

Les positions des atomes dans la molécule **(3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine** sont rassemblées dans le tableau IV.1

Tableau.IV.1. Les positions des atomes dans la molécule $C_{13}H_9ClN_2O_2$

Atomes	x	y	z
Cl(1)	0.18766(9)	-0.35044(8)	0.93143(6)
N(2)	0.6195(3)	0.0958(2)	0.6951(2)
N(1)	0.8210(3)	0.7759(3)	0.3585(2)
O(1)	0.8670(3)	0.9306(2)	0.3887(2)
O(2)	0.8034(3)	0.7262(3)	0.2560(2)
C(8)	0.6048(3)	-0.0237(3)	0.7912(2)
C(12)	0.4102(3)	-0.2333(3)	0.9051(2)
C(4)	0.7261(3)	0.3877(3)	0.6220(2)
C(1)	0.7842(3)	0.6409(3)	0.4510(2)
C(7)	0.6980(3)	0.2537(3)	0.7148(2)
H(7)	0.74007	0.28685	0.79184
C(13)	0.4298(3)	-0.1195(3)	0.8109(2)
H(12)	0.32603	-0.10719	0.76104
C(11)	0.5618(3)	-0.2572(3)	0.9787(2)
H(10)	0.54623	-0.33390	1.04254
C(6)	0.7248(3)	0.4662(3)	0.4174(2)
H(6)	0.70549	0.43421	0.33766
C(5)	0.6943(3)	0.3396(3)	0.5030(2)
H(5)	0.65218	0.22093	0.48136
C(3)	0.7853(3)	0.5651(3)	0.6525(2)
H(3)	0.80619	0.59800	0.73206
C(9)	0.7597(3)	-0.0486(3)	0.8630(2)
H(8)	0.87895	0.01325	0.84875
C(2)	0.8141(3)	0.6936(3)	0.5676(2)
H(2)	0.85271	0.81311	0.58852
C(10)	0.7364(3)	-0.1652(3)	0.9558(2)
H(9)	0.84085	-0.18199	1.00376

III.4.2. Longueurs des liaisons chimiques :

Nous appelons une liaison chimique toute interaction attractive qui maintient des atomes à courte distance. Cette interaction peut être directionnelle comme la liaison entre deux atomes au sein d'une molécule comme la molécule de NPH, ou non-directionnelle comme l'interaction électrostatique qui maintient les ions d'un cristal ionique au contact. Elle peut être forte comme les deux précédents exemples, ou faible comme les interactions de van der Waals qui sont de nature dipolaire.

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. \vec{AB} sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ et les coordonnées absolues $a\Delta X, b\Delta Y, c\Delta Z$.

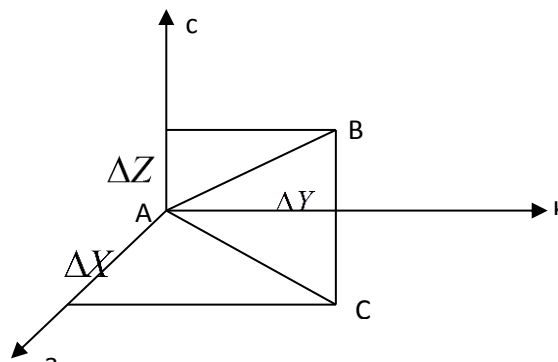


Figure IV.2. Représentation des liaisons chimiques .

La longueur de la liaison AB est donnée par:

$$AB^2 = a^2 (\Delta X)^2 + b^2 (\Delta Y)^2 + c^2 (\Delta Z)^2 + 2 ab \Delta X \Delta Y \cos \gamma + 2 bc \Delta Y \Delta Z \cos \alpha + 2 ca \Delta Z \Delta X \cos \beta$$

Dans notre travail, nous avons déterminé les valeurs des distances interatomiques de la molécule en utilisant les méthodes théoriques : Ab initio (DFT). ces valeurs sont comparées avec celles obtenus par l'étude expérimentale.

Tableau IV.2. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) de $C_{13}H_9ClN_2O_2$ obtenues par DRX et par (DFT).

longueurs de liaisons	XRD	B3LYB/6-311G++(d,p)
CL(1)-C(12)	1.741(3)	1.758
N(2)-C(7)	1.257(3)	1.275
N(1)-O(2)	1.208(4)	1.224
C(8)-C(9)	1.384(4)	1.402
C(12)-C(11)	1.374(4)	1.393
C(4)-C(5)	1.391(3)	1.401
C(1)-C(6)	1.371(3)	1.389
C(3)-C(2)	1.373(4)	1.385
C(9)-C(10)	1.376(4)	1.391
N(2)-C(8)	1.417(3)	1.405
N(1)-O(1)	1.209(3)	1.224
C(8)-C(13)	1.377(4)	1.402
C(12)-C(13)	1.375(3)	1.387
C(4)-C(7)	1.465(3)	1.469
C(4)-C(3)	1.381(3)	1.404
C(1)-C(2)	1.371(4)	1.394
C(11)-C(10)	1.371(4)	1.393
C(6)-C(5)	1.368(3)	1.389

IV.4.3. Angles de valence

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

$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = AB \cdot AC \cos \gamma \quad \text{IV.1}$$

$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C \quad \text{IV.2}$$

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

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

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C}{AB \cdot AC} \quad \text{IV.3}$$

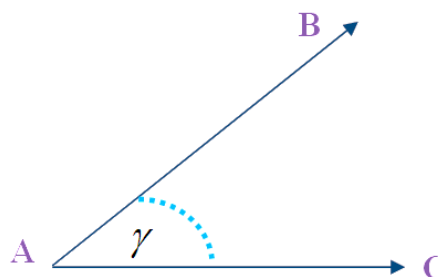


Figure IV.3. Représentation des angles de valence.

Tableau IV.3. Valeurs des angles de valence (°) de $C_{13}H_9ClN_2O_2$ obtenues par : DRX, Ab initio (DFT)

Bond Angles (°)	DRX	B3LYP/311++(d,p)
C(8)-N(2)-C(7)	118.0(2)	120.44
N(2)-C(8)-C(13)	117.9(2)	117.21
C(13)-C(8)-C(9)	119.9(2)	119.49
CL(1)-C(12)-C(11)	119.3(2)	119.25
C(7)-C(4)-C(5)	121.1(2)	121.41
C(5)-C(4)-C(3)	119.1(2)	119.38
N(2)-C(7)-C(4)	123.0(2)	122.26
C(1)-C(6)-C(5)	119.1(2)	118.81
C(4)-C(5)-C(6)	120.2(2)	120.43
C(4)-C(3)-C(2)	121.2(3)	120.79
C(11)-C(10)-C(9)	121.1(3)	120.91
O(1)-N(1)-O(2)	123.3(3)	124.77
N(2)-C(8)-C(9)	122.2(2)	123.24
CL(1)-C(12)-C(13)	119.0(2)	119.25
C(13)-C(12)-C(11)	121.7(2)	121.65
C(7)-C(4)-C(3)	119.8(2)	119.21
C(6)-C(1)-C(2)	122.3(2)	122.17
C(8)-C(13)-C(12)	119.2(2)	119.41
C(12)-C(11)-C(10)	118.4(2)	118.58
C(8)-C(9)-C(10)	119.6(3)	119.91
C(1)-C(2)-C(3)	118.1(2)	118.42

Le tableau IV.3 rassemble les résultats des angles de valence obtenus par les calculs théoriques : Ab initio (DFT) et les valeurs obtenus par des données de la diffraction des RX. Nous remarquons que les résultats de deux méthodes sont en bon accord.

III.4.4. Angles de torsion

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

$$\cos \alpha = \frac{(AB \cdot BC) \cdot (BC \cdot CD)}{AB(BC)^2 \cdot CD \sin \theta \cdot \sin \theta}$$

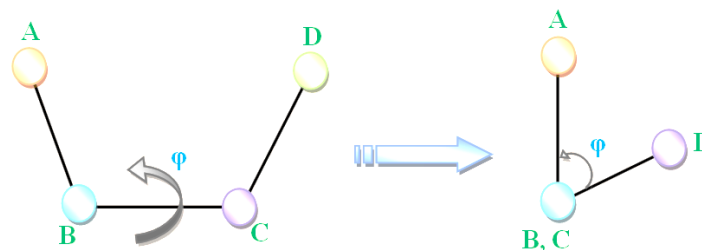


Figure IV.4. Schéma descriptif d'un angle de torsion.

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

Tableau IV.4. Valeurs des angles de torsion ($^{\circ}$) de $C_{13}H_9ClN_2O_2$ obtenues par : DRX, Ab initio (DFT)

Angles de Torsion	DRX	B3LYP/311++(d,p)
C(8)-N(2)-C(7)-C(4)	178.3	-177.23
C(7)-N(2)-C(8)-C(13)	129.7	-142.64
C(7)-N(2)-C(8)-C(9)	-51.5	40.26
N(2)-C(8)-C(13)-C(12)	-178.5	-179.77
N(2)-C(8)-C(9)-C(10)	179.4	178.60
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	2.6	-2.57
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.8	1.58
CL(1)-C(12)-C(13)-C(8)	178.7	-178.86
CL(1)-C(12)-C(11)-C(10)	179.3	-179.38
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-1.5	1.85
C(13)-C(12)-C(11)-C(10)	-0.6	-0.09
C(5)-C(4)-C(7)-N(2)	-10.4	1.72
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.8	179.95
C(3)-C(4)-C(7)-N(2)	169.8	-178.36
C(7)-C(4)-C(3)-C(2)	179.6	-179.94
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.1	0.04

IV.4.5. Liaison hydrogènes

Ces liaisons sont dues à des forces de cohésion qui s'exercent entre atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées.

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogène pour notre composé sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau IV.5. Liaisons hydrogènes de la molécule (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine.

D - H...A	D - H (Å)	D - A (Å)	H...A (Å)	D - H...A (°)	Equivalent positions
C6 - H6...O2	0.930	2.710(0)	2.421(0)	97.88(0)	x,y,z
C5 - H5...N2	0.930	2.878(0)	2.608(0)	97.26(0)	x,y,z
C2 - H2...O1	0.930	2.715(0)	2.434(0)	97.39(0)	x,y,z
C13 - H12...O1	0.930	3.492(1)	2.635(1)	153.45 (1)	-x+1,-y+1,-z+1
C11 - H10...O2	0.930	3.537(2)	2.971(2)	120.59(2)	x,+y-1,+z+1
C10 - H9...O2	0.930	3.530(2)	2.950(2)	121.82(2)	x,+y-1,+z+1
C2 - H2...O1	0.930	3.398(3)	2.583(3)	146.52(3)	-x+2,-y+2,-z+1

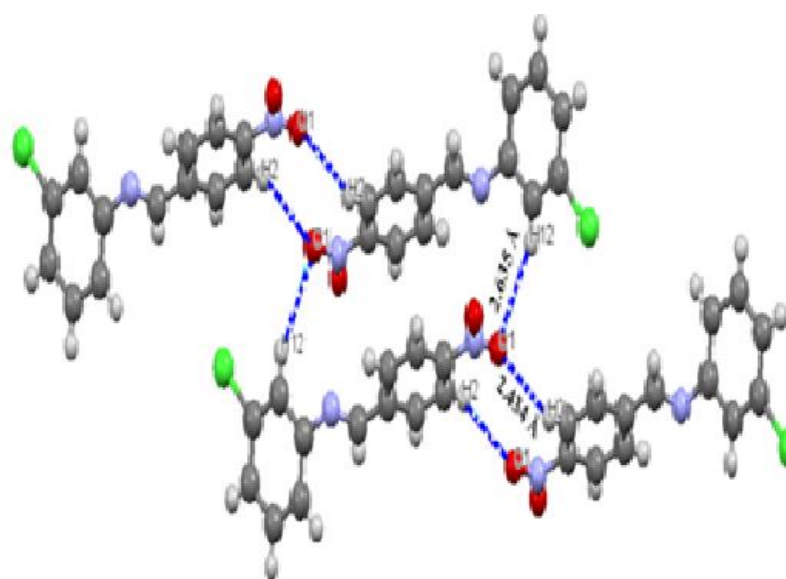


Figure IV.5 . Visualisation des liaisons hydrogènes possibles

Les différentes liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires citées précédemment sont responsables de l'empilement moléculaire dans la maille cristalline.

III.4.6. Empilement moléculaire cristallin

l'empilement moléculaire du composé (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine dans la maille est représenté sur la figure IV.6. Cette représentation montre bien la présence de quatre molécules dans la maille élémentaire ($Z = 2$) qui est en accord avec le type du groupe d'espace ($P - 1$) et le système centrosymétrique.

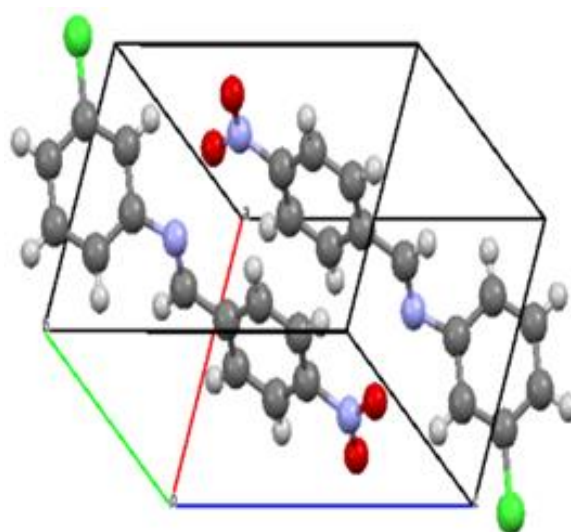


Figure IV .6.Empilement des molécules dans la maille élémentaire

IV.5.Analyse vibrationnel de la molécule :

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

Le modèle des groupes rigides suppose l'absence des modes de vibration internes et essaie de donner une interprétation des facteurs d'agitation thermique. Les calculs théoriques permettent aussi à connaître et étudier les modes de vibrations de la molécule étudiée (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine. Nous avons utilisés la méthode B3LYP à la base de 6-311G++(d,p) pour représenter le spectre de l'infrarouge pour interpréter la

variation de l'intensité de la bande de vibration en fonction de la fréquence et déterminer la nature de le mode de vibration sur le long des liaisons de la molécule.

Tableau IV. 6. Spectre de l'infrarouge de la molécule (3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine

B3LYP/6-311G++(d,p)		Assignements with PED>10%
Scaled	I _{IR}	
3094.79	2.0650	v CH _{asy} ring 1 (27%) + v CH ring 1 (66%)
3094.47	1.5355	v CH ring 1 (94 %)
3082.47	0.1932	v CH _{asy} ring 2 (75 %) + v CH ring 2 (25 %)
3078.55	1.6770	v CH _{asy} ring 2 (54%) + v CH ring 2 (41 %)
3075.18	1.0581	v CH ring 1 (12 %) + v CH _{asy} ring 1 (78%)
3064.08	4.6578	v CH ring 2 (98 %)
3047.72	2.9400	v CH _{asy} ring 1 (25%) + v CH ring 2 (45%)
3047.62	8.6854	v CH ring 1 (67 %) + v CH _{asy} ring 2 (23%)
2896.77	36.8082	v CH (100 %)
1620.17	46.4427	v CN (68 %)
1573.74	72.9954	v ON (16 %) + v CC ring 1 (25%) + v CH _{asy} ring 1(11%) +v CC _{asy} (10%)
1571.22	32.7264	v CC _{asy} ring 1 (35 %) + v CC ring 2 (10 %)
1552.11	87.9786	v CC _{asy} ring 2 (42%)
1536.096	45.8094	v CC ring 2 (41%) + δ HCC _{asy} ring 2 (13%)
1513.97	200.3382	v ON _{asy} (69%)
1460.75	6.3803	δ CCH _{asy} ring 1(58%) + δ CCC _{asy} ring 1 (11%)
1438.06	52.7590	δ CCH _{asy} ring 2 (54%) + δ CCC ring 2 (14%)
1405.75	6.4316	v CC _{asy} ring 1 (22%) +δ CCH ring 2 (22%)
1382.80	3.9472	v CC _{asy} ring 2 (24%) + δ CCH ring 1 (21%)
1340.78	15.4781	v CC _{asy} ring 1 (12%) + δ HCN (50%)
1311.91	632.0854	v ON (78%) + δ ONO _{sym} (12%)
1299.96	5.9699	v CC ring 1 (58%)
1280.22	4.3012	v CC _{asy} ring 2 (38%) + δ CCH ring 2 (24%)
1266.28	19.1922	δ CCH ring 1 (69%)
1244.45	0.6458	v CC _{asy} ring 2 (19%) + δ CCH _{asy} ring 1 (12%) + δ CCH ring 2 (20%)
1207.43	7.4510	v NC _{asy} (14%) + v CC (23%) + δ HCN _{asy} (15%)
1159.18	20.53384	v CC _{asy} (10%) + v NC (19%) +v CC (10%)
1144.50	0.8061	v CC ring 1 (12%) + δ CCH ring 1 (64%)
1141.20	1.0292	δ CCH _{asy} ring 2 (20%) + δ CCH ring 2 (49%)
1080.86	8.5411	v CC (11%) + v CC _{asy} ring 1 (15%) + δ CCH _{asy} ring 1 (65%)
1070.96	2.5538	v CC _{asy} ring 2 (32%) + δ CCH _{asy} ring 2 (23%)
1070.60	73.6209	v CC _{asy} ring 1 (26%) + v NC (17%)
1048.13	30.5399	v CC _{asy} ring 2 (34%) + δ CCH _{asy} ring 2 (18%) + δ CCC ring 2 (19%)
987.76	6.3495	δ CCC ring 1 (80%)
973.76	3.7248	v CC ring 2 (12%) + δ CCC ring 2 (17%) +τ HCCN (10%) + v HCCN _{asy} (15%) + v HCNC _{asy} (27%)
970.42	0.7931	v CC ring 2 (10%) + δ CCC ring 2 (16%) + τ HCCN (60%)
963.24	3.7369	δ CCC ring 2 (13%) + τ HCCN _{asy} (17%) + τ HCNC (43%)
944.89	2.5580	τ HCCN _{asy} (34%) + τ HCCC _{asy} ring 1(16%)
943.53	1.1419	τ HCCN _{asy} (21%) + τ HCCC ring 1(38%)

881.48	33.0311	τ HCCC ring 2 (25%)
865.20	49.7258	ν NC (10%) + τ HCCC _{asy} ring 2 (43%)
859.68	15.8767	τ HCCC ring 2 (71%)
847.02	49.9557	ν CC _{asy} ring 1 (24%) + δ ONO _{asy} (22%)
836.93	26.2146	τ HCCN _{asy} (63%) + τ HCCN (12%)
817.09	7.7260	τ HCCN (75%)
816.82	37.8620	δ ONO (30%) + τ HCCN _{asy} ring 1 (12%)
757.58	40.0997	τ HCCN ring 2 (66%)
706.89	3.9373	τ CCCC _{asy} ring 1 (19%) + γ OCON (40%) + γ NCCC ring 1 (14%)
697.64	20.6859	ν CLC (11%) + δ CCC _{asy} ring 1 (11%) + δ CCC ring 2 (12%)
674.40	34.6934	δ HCC _{asy} ring 1 (11%) + γ OCON (28%)
665.49	5.9253	τ HCCC ring 2 (16%) + τ CCCC _{asy} ring 1 (27%) + γ OCON (12%)
656.06	7.8403	δ CCC _{asy} (34%)
618.43	0.0830	δ CCC ring 1 (65%) + δ CCC _{asy} ring 2 (14%)
573.79	2.8143	γ CICC (24%) + NCCC _{asy} (27%)
569.51	4.5308	ν CC _{asy} (10%) + ν NC (11%) + δ CCC ring 2 (18%) + δ CCC _{asy} ring 1 (16%)
517.91	0.3933	δ ONC (39%) + δ CCC ring 1 (11%) + δ NCC _{asy} (11%)
499.05	5.4932	δ ONC (20%) + δ NCC (15%) + τ CCCC _{asy} ring 1 (15%)
458.25	11.8348	δ NCC _{asy} (11%) + τ CCCC _{asy} ring 1 (21%)
434.26	3.3203	τ HCCC ring 2 (14%) + τ CCCC _{asy} ring 2 (36%) + γ CLCCC _{asy} (11%)
411.81	2.0434	ν NC _{asy} (17%) + ν ClC _{asy} (12%) + δ CCC ring 2 (26%)
402.97	0.1476	τ HCCN _{asy} (18%) + τ CCCC _{asy} ring 1 (48%) + τ CCCC (22%)
385.07	8.6153	ν NC _{asy} (12%) + ν ClC (36%)

Dans cette partie, nous allons cités des différents modes de vibrations déterminés lors de l'étude vibrationnel en utilisant des calculs théoriques telle que Ab initio (DFT):

- 3094.79 Cm^{-1} (94%) Mouvement hors du plan des liaisons C-H (asymétrie) du cycle.

Ce mouvement important de C-H donne une déformation importante de toute la molécule.

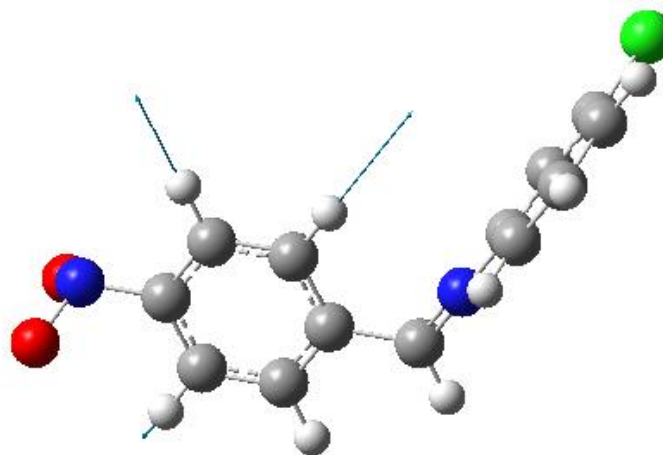


Figure IV.7 Mode de vibration d'élongation C-H.

- 2896.77 Cm^{-1} (100%) Mouvement dans le plan des liaisons C-H (Asymétrie) du cycle 2. Ce mouvement important de C-H donne une déformation importante de toute la molécule

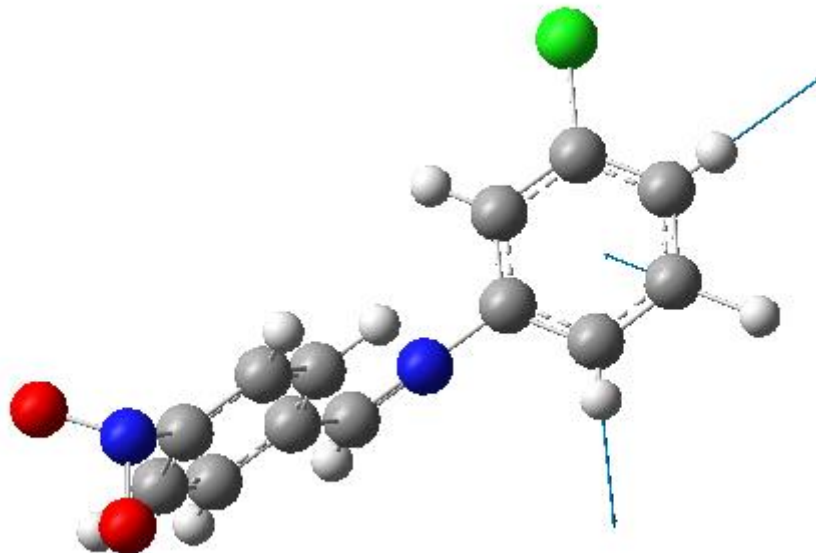


Figure IV.8 . Mode de vibration à 2896.77Cm^{-1}

- 1536.096Cm^{-1} Mouvement dans le plan des liaisons. Ce mouvement important de C-C donne une vibration de déformation angulaire importante de toute la molécule environ (42% ,symétrie) et la deuxième mouvement de H- C-C donne une Torsion faible de toute la molécule environ (11%,asymétrie)

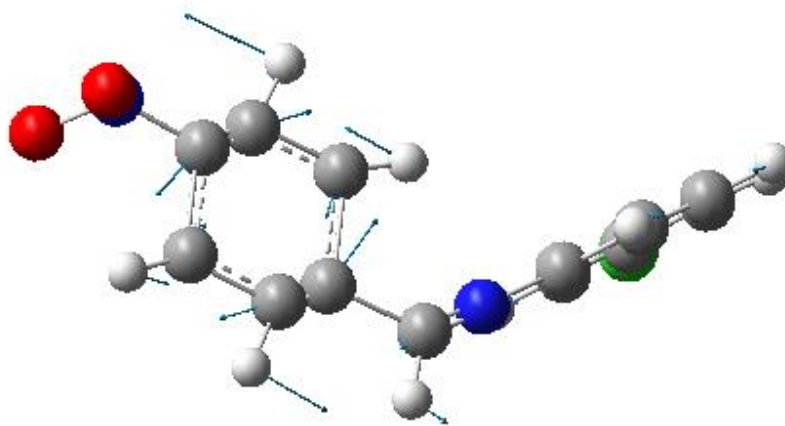
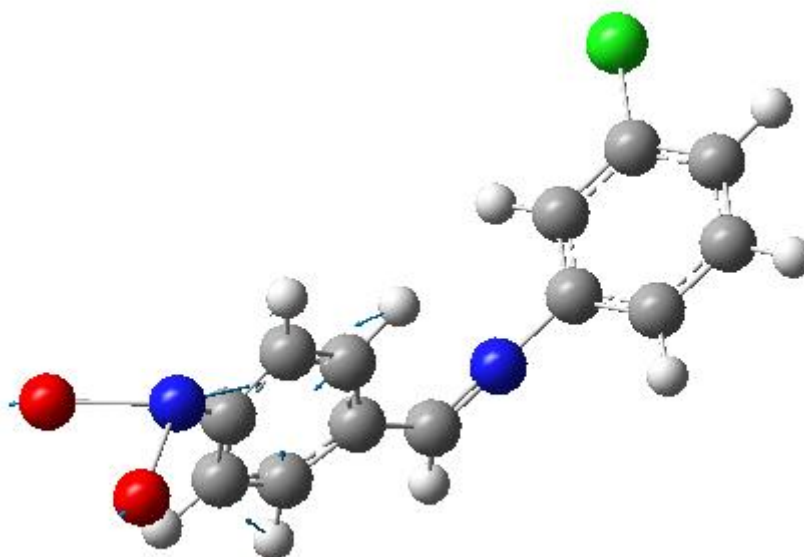


Figure IV.9. Mode de vibration de déformation angulaire symétrique

- 1070.60cm^{-1} Mouvement hors du plan des liaisons. Ce mouvement important de C-C qui décrit un mode de vibration de déformation angulaire symétrique (balancement), donne une Torsion moyenne de toute la molécule environ (47% ,symétrie). et la deuxième mouvement de N-C donne une Torsion faible de toute la molécule environ (17%,asymétrie)



➤

FigureIV.10. Mode de vibration de déformation angulaire en dehors du plan, symétrique

CONCLUSION

CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but l'étude théorique structurale et vibrationnelle du composé **(3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine** avec la formule chimique $C_{13}H_9ClN_2O_2$ dans la phase triclinique de groupe d'espace P-1 avec $Z=2$.

Nous avons réalisé une comparaison entre les paramètres géométriques théoriques et ceux obtenus par diffraction des rayons X. Il apparaît de façon significative que les calculs obtenus sont en parfait accord avec les données expérimentales. En outre les résultats spectroscopiques théoriques ont montré que les calculs théoriques reproduisent bien les spectre expérimentaux IR ou toutes les vibrations ont été identifiées.

Dans cette étude, nous avons pu d'illustrées des différents modes de vibration sur des différents fragments de la molécule **(3-Chloro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amine** en utilisée des calculs théoriques. Dans ce cadre, nous avons utilisés la méthode B3LYP à la base de 6-311++(d,p) pour représenter le spectre de l'infrarouge pour interpréter la variation de l'intensité de la bande de vibration en fonction de la fréquence et déterminer la nature de le mode de vibration sur le long des liaisons de la molécule.

Résumé

Le présent travail est consacré à la détermination de la structure cristalline tridimensionnelle d'un nouveau composé organique de formule chimique $C_{13}H_9ClN_2O_2$ par la méthode de diffraction des rayons X sur monocristal et par la modélisation moléculaire.

Nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour la réduction et le traitement des données brutes. La résolution structurale est réalisée par les méthodes directes, rendu plus précise par l'affinement utilisant la méthode des moindres carrés. Au cours de la résolution et l'affinement de la structure, on a utilisé respectivement les deux programmes suivants: [SHELXS], [SHELXL]. La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques x_j , y_j , z_j mais le plus intéressant pour nous c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. A cet effet, on décrit la structure par ces longueurs de liaisons, angles de valence et torsion ainsi que l'analyse vibrationnelle. La stabilité des différents paramètres variables au cours des cycles d'affinement a permis de juger la validité de la structure retenue. A la convergence, le facteur de réaliabilité était de 4.4 %.

Abstract

The present work is devoted to the determination of the three-dimensional crystal structure of a new organic compound of chemical formula $C_{13}H_9ClN_2O_2$ by the method of X-ray diffraction on single crystal and by molecular modeling.

We used the Blessing formalism for the reduction and processing of raw data. Structural resolution is achieved by direct methods, made more precise by refinement using the least squares method. During the resolution and refinement of the structure, the following two programs were used, respectively: [SHELXS], [SHELXL]. The resolution of the structure leads to the coordinates of the atomic positions x_j , y_j , z_j but the most interesting for us is the arrangement of the atoms with respect to each other. To this end, the structure is described by these bond lengths, valence and torsion angles as well as the vibrational analysis. The stability of the various variable parameters during the refining cycles made it possible to judge the validity of the structure chosen. At convergence, the feasibility factor was 4.4%