



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



N° D'ORDRE : D/2017

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme

DE DOCTORAT EN SCIENCES

En

Génie des procédés

Spécialité : sciences des matériaux

Par

M^r BOUKABCHA Nourdine

Etude des propriétés structurales des composés organiques poly-substitués

Soutenue le 2017 devant le jury composé de :

Président :	BESTANI Benaouda	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur :	ZANOUN Abdelouahab	Pr.	ENP - Oran
Examinatrice :	DRISSI Mokhtaria	MCA	Université de Tiaret
Encadreur :	CHOUAIIH Abdelkader	Pr.	Université de Mostaganem

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

Références bibliographiques

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Détermination de la structure par diffraction X

- I.1.1. Introduction
- I.1.2. Interaction des rayons X avec la matière
- I.1.3. Intensité diffractée
- I.1.4. Facteur de structure
- I.1.5. Corrections apportées aux intensités mesurées
- I.1.6. Théorie de la résolution structurale
- I.1.7. Concepts et stratégie de l'affinement structural

I.2. Détermination de la structure par modélisation moléculaire

- I.2.1. Introduction
 - I.2.2. Equation de Schrödinger
 - I.2.3. Approximation Born Oppenheimer
 - I.2.4. Approximation Hartree-Fock (HF)
 - I.2.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)
- Références bibliographiques

CHAPITRE II : ANALYSE STRUCTURALE

II.1. DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE LA MOLECULE Méta-Nitroacetanilide (M-nAa)

- II.1.1. Diffraction des Rayon X
 - II.1.1.1. Mesure des données
 - II.1.1.2. Résolution structurale de la molécule M-nAa
 - II.1.1.3. Affinement structural de la molécule M-nAa
- II.1.2. Modélisation moléculaire
 - Stratégie
 - Résultats

II.2. MODEUSATION MOLECULAIRE DE Para- et Ortho-Nitroacetanilide

- II.2.1. Introduction
- II. 2.2. Molécule P-nAa
- II. 2.3. Molécule O-nAa

II.3. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DES MOLECULES M-nAa, P-nAa et O-nAa

- III .3.1 . Introduction
 - III .3.2. Longueurs des liaisons
 - III .3.3. Angles de valence
 - III. 3.4. Angles de torsion
 - III. 3.5. Liaisons hydrogènes
- Références bibliographiques

CHAPITRE III : ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE

- IV.1. Introduction
- IV.2. Facteur de structure
- IV.3. Facteur de diffusion et de température
- IV.4. Modèles de la densité électronique
- IV.5. Densité de déformation expérimentale
- IV.6. Affinement kappa et multipolaire

IV .7.	Cartes de densité électronique expérimentale
IV. 8.	Cartes de densité de déformation dynamique
IV. 9.	Propriétés physiques dérivées de la densité électronique
IV.10.	Conclusion
	Références bibliographiques

CHAPITRE IV. EFFET DE LA SUBSTITUTION SUR LES PROPRIETES MOLECULAIRES

V .1	Introduction
V. 2.	Charges atomiques
V.3.	Moment dipolaire
V. 4.	Polarisabilités et hyperpolarisabilités
V. 5.	Orbitales frontières des molécules
V. 6.	Potentiel électrostatique
V. 7.	Propriétés thermodynamiques
V.8.	Conclusion
	Références bibliographiques

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

ANNEXES

Chapitre I **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

Figure. I.1.	Directions de diffraction.
Figure. I.2.	Conditions générales de diffraction d'un diffractomètre à 4- cercles.
Figure. I.3.	facteur de structure
Figure. I.4.	Correction de Lorentz
Figure. I.5.	Facteur de Lorentz.
Figure. I.6.	Polarisation des rayons X.
Figure. I.7.	Facteur de polarization.
Figure. I.8.	Extinction secondaire.
Figure I.8 .	Extinction primaire
Figure. I.9.	Crystal mosaïque
Figure. I.10.	Absorption des rayons X par la matière.
Figure. I.11.	Algorithme de résolution structurale par les méthodes directes.

Chapitre II **ANALYSE STRUCTURALE**

Figure.II.1.	Schéma d'exécution du programme SHELXS
Figure.II.2.	Schéma d'exécution du programme SHELXL
Figure.II.3.	Formule développée de la molécule M–Nitroacetanilide
Figure.II.4	Présentation du groupe d'espace $P2_1$ dans un système cristallin monoclinique
Figure .II.5.	Pics de la densité électronique
Figure II.6.	Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule
Figure .II.7 .	Structure de la molécule après la résolution
Figure .II.5.	Structure finale de la molécule M-nAa après l'affinement
Figure .II.9.	Structure optimisée de la molécule Méta–Nitroacetanilide
Figure.II.10.	Structure optimisée de la molécule Para–Nitroacetanilide
Figure II. 11.	Structure optimisée de la molécule Ortho –Nitroacetanilide.
Figure II.12.	Représentation des distances interatomiques
Figure II.13 .	Représentation des angles de valence.
Figure II.14.	Schéma descriptif d'un angle de torsion.
Figure II.15.	les trois paramètres géométriques
Figure II.16.	Liaison hydrogène de la molécule M-nAa
Figure II.17 .	Empilement de la molécule Meta-nAa
Figure II.18.	Facteur de diffusion atomique
Figure II.19.	diverses directions de vibration
Figure II.20.	Rotation du groupement R autour de la liaison A-B
Figure II.21.	libration entre les groupes rigides
Figure II.22.	Ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes de la molécule
Figure II.23.	Ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes après l'analyse thermique

Chapitre III **ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE**

Figure. III.1.	Facteurs de diffusion dans les couches de cœur et de valence
Figure. III. 2.	Facteur d'agitation thermique
Figure III.2.	Carte de densité expérimentale représentée de la molécule
Figure III. 3.	Carte de densité model Kappa avec un pas du contour $0.05 \text{ e}\text{\AA}^3$
Figure III. 4.	Carte de densité multipolaire avec un pas du contour $0.05 \text{ e}\text{\AA}^3$
Figure III. 5.	Densité déformation résiduelle. Pas de contours $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
Figure III. 6.	Définition des différents vecteurs permettant le calcul du potentiel électrostatique.
Figure III. 7.	Le potentiel électrostatique expérimental de la molécule

Chapitre IV **EFFET DE LA SUBSTITUTION SUR LES PROPRIETES MOLECULAIRES**

Figure. IV.1.	Moment dipolaire électrique de deux charges unitaires distantes de $1 \text{ \AA}$.
Figure IV.2 .	Orientation du moment dipolaire de la molécule M-nAa
Figure IV.3.	Orientation du moment dipolaire de la molécule Para-nAa
Figure IV.4 .	Orientation du moment dipolaire de la molécule O-nAa
Figure. IV.5.	Variation de polarisabilités des molécules obtenus au niveau HF, DFT
Figure. IV.6.	Variation d'hyperpolarisabilités des molécules obtenus au niveau HF, DFT
Figure. IV.7.	Variation de gap énergétique de la molécule M-nAa
Figure. IV.8.	Variation de gap énergétique de la molécule P-nAa
Figure .IV.9.	Variation de gap énergétique de la molécule O-nAa
Figure IV.10.	Cartes potentiel électrostatique de moléculaires M-nAa
Figure IV.11.	Cartes potentiel électrostatique de moléculaires P-nAa
Figure IV.12.	Cartes potentiel électrostatique de moléculaires O-nAa
Figure. IV.13.	Graphique de corrélation des paramètres thermodynamiques de M-nAa
Figure. IV.11.	Graphique de corrélation des paramètres thermodynamiques de P-nAa
Figure. IV.12.	Graphique de corrélation des paramètres thermodynamiques de O-nAa

Chapitre II ANALYSE STRUCTURALE	
Tableaux.II.1.	Paramètres cristallographiques
Tableau II.2	Facteurs de confiance de la résolution.
Tableau II.3.	Facteurs de confiance de l'affinement
Tableau II.4	Paramètres positionnels des atomes hydrogène de la molécule
Tableau II.6.	Paramètres d'agitation thermique anisotrope de la molécule
Tableau II.7 .	Energie de la molécule Méta-Nitroacetanilide
Tableau.II. 8.	Energie de la molécule Para-Nitroacetanilide
Tableau .II.9.	Energie de la molécule Ortho-Nitroacetanilide
Tableau.III.1.	longueurs de liaisons de la molécule M-nAa
Tableau .III.2.	Angles de valence de la molécule M-nAa
Tableau.III.3.	Angles de torsion de la molécule M-nAa
Tableau .III.4.	Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles
TableauIII .5.	Les paramètres de liaison hydrogène type C-H...O définis dans la littérature .
Tableau .III.6.	Liaisons d'hydrogène obtenues par DRX
Tableau .III.7.	longueurs de liaisons de la molécule P-nAa
Tableau .III.8 .	Angles de valence de la molécule P-nAa
Tableau .III.9	Angle de torsion de la molécule P-nAa
Tableau .III.11.	Distances interatomiques de la molécule O-nAa
Tableau .III.12 .	Angles de valence de la molécule O-nAa
Tableau .III.13.	Angles de valence de la molécule O-nAa
Tableau .III.14.	Paramètres thermiques anisotropies
Tableau .III.14.	Paramètres de vibration du bloc rigide
Tableau .III.15.	Tenseurs de vibration dans un système cristallin
Tableau .III.16.	Paramètres d'agitation thermique
Tableau .III.17.	Différences entre les déplacements quadratiques
Chapitre III ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE	
TableauIV .1 .	Présentation du nombre de réflexions mesurées.
Tableau .IV.2 .	Paramètres cristallographiques du M-nAa.
Tableau IV.3	Facteur de confiance de l'affinement Kappa
Tableau IV.4	les Coefficients de Kappa
Tableau IV.4	Coefficients de population de valence et charges nettes atomiques
Tableau .IV.5 .	Facteurs de confiance de l'affinement multipolaire.
Tableau .IV.6 .	Valeurs des paramètres multipolaires affinés pour chaque atome
Chapitre IV EFFET DE LA SUBSTITUTION SUR LES PROPRIETES MOLECULAIRES	
Tableau.V.1	Les charges atomiques de la molécule C ₈ H ₈ N ₂ O ₃
Tableau .V.2 .	Moment dipolaire de la molécule Méta-nAa
Tableau V.3.	Moment dipolaire de la molécule Para-nAa
Tableau . V. 4.	Moment dipolaire de la molécule Ortho-nAa
Tableau V.4.	Valeurs de α , β du premier ordre de la molécule C ₈ H ₈ N ₂ O ₃
Tableau V. 5 .	Energies des HOMO-LUMO de la molécule Méta-nAa
Tableau V. 6.	Energies des HOMO-LUMO de la molécule Para-nAa
Tableau V.6.	Energies des HOMO-LUMO de la molécule Ortho-nAa
Tableau V.7.	Propriétés thermodynamiques de Meta-nAa
Tableau V.8.	Propriétés Thermodynamique de Para -nAa
Tableau V.9.	propriétés thermodynamique de la molécule Ortho-nAa

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.

Une molécule organique répondant au critère de non linéarité doit présenter un nuage d'électrons π délocalisés sur un système conjugué et soumis d'un côté à un effet donneur et de l'autre côté à un effet attracteur de façon à assurer une déformation du nuage électronique (Fig.1) [1,2,3,4,5].

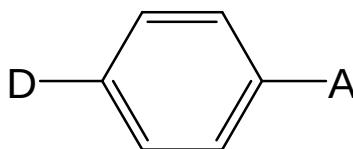


Figure.1. Systèmes π conjugués pour les molécules « push-pull »

De plus, il faut que sa structure cristalline soit non centrosymétrique si nous recherchons l'effet quadratique. A noter que le transfert de charge entre les groupements accepteur et donneur est dépendant des propriétés électroniques de ces derniers. Outre ces critères qui assurent une forte non linéarité du matériau, ce dernier pour être vraiment efficace devra présenter aussi :

- une transparence optique (faible absorption résiduelle)
- une biréfringence suffisante compatible avec l'accord de phase
- une cristallogénèse aisée -être facilement taillé etc ...

A partir d'un spectre de diffraction des rayons X correctement enregistré et traité, il est possible d'accéder à la résolution de la structure cristalline par diverses méthodes, puis à l'affinement de la structure obtenue.

Nitroacétanilide($C_8H_8N_2O_3$) est un matériau optique non linéaire organique contenant des électrons π -conjugué et caractérisé par les grandes valeurs de premières hyperpolarisabilités moléculaires. Le composé Nitroacétanilide se révèle intéressant en tant que matériau optique non linéaire organique (NLO). L'origine de la non-linéarité dans les molécules organiques est fortement liée à la présence d'un système π -électrons délocalisés liant les groupes donneur et accepteur, qui amplifient la polarisabilité asymétrique.[6]

Notre étude a pour objet la détermination de l'effet de la substitution des donneurs et accepteurs d'électrons sur les propriétés structurales des composés étudiés. L'expérience de diffraction permet d'obtenir des facteurs de structure à partir des intensités diffractées. Avant d'utiliser cette information, l'ensemble des données doit subir quelques corrections. La réalisation de cette étude est faite par le package Wingx-32 qui regroupe les programmes nécessaires pour traiter la plupart des problèmes cristallographiques.

Par la suite, nous présentons les méthodes théoriques de calcul de plus en plus sophistiquées et les ressources de computation plus accessibles, la chimie informatique est maintenant devenue un outil de plus en plus utile à la fois pour l'industrie et le milieu académique [7]. 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 [8]. La modélisation moléculaire est un terme général qui englobe différentes techniques de graphisme moléculaire et de chimie computationnelle permettant d'afficher, simuler, analyser, calculer et stocker les propriétés des molécules [9]. La modélisation moléculaire est une méthode qui permet la détermination de la structure et de l'énergie d'entités moléculaires.

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 [10]. 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 nombres en quelques représentations graphiques facilement interprétables [11].

Par la suite, l'effet des substituants sur les propriétés moléculaire qui sera étudié.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres principaux :

Outre une introduction générale, un rappel bibliographique des notions théoriques relatives à la détermination de structures à partir des données de diffraction des rayons X indispensables à la compréhension de ce travail et des différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne y compris celle relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode Hartree-Fock HF, font l'objet du premier chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur la résolution et l'affinement des structures.

Le deuxième chapitre est constitué de deux parties :

La première partie est consacrée à la détermination de la structure cristalline par le logiciel WinGX (résolution et affinement). Les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X relatifs à la résolution structurale $C_8H_8N_2O_3$ à basse température. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$ avec 8 molécules par maille. Dans la deuxième partie nous présentons la modélisation moléculaire des structures **$C_8H_8N_2O_3$ (Meta-nAa, Para-nAa et Ortho-nAa)** à partir de la chimie quantique en utilisant la méthode de Hartree-Fock (HF) et théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ce forme gaze et avec solvant de Méthanol et la comparaison de ces résultats théoriques avec l'expérience est présentée dans la même partie.

- ❖ les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X relatifs à la résolution structurale de notre composé à la température ambiante. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$ avec 8 molécules par maille.
- ❖ le calcul de la chimie théorique de la structure $C_8H_8N_2O_3$, dont nous avons utilisé la chaîne des programmes Gaussian(09).

Le troisième chapitre est consacré à l'analyse structurale et thermique de notre composé. A la fin, nous proposons une étude comparative entre les résultats expérimentaux obtenus par diffraction des rayons X et ceux théoriques obtenus par les méthodes ab initio.

Dans Le quatrième chapitre, nous présenterons ainsi les cartes de densité électronique pour illustrer la répartition des charges électroniques sur les atomes et le long des différentes liaisons de la molécule **Meta-Nitroanilidine**. On verra que l'obtention de ces cartes est soumise à la connaissance avec la plus grande précision possible des paramètres structuraux

(paramètres de position et d'agitation thermique) des atomes constituant la molécule. Expose l'affinement kappa et multipolaire.

Le cinquième chapitre décrit l'effet de la substitution sur les propriétés moléculaire. consacrée au développement des méthodes de calcul des éléments du charge atomique moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre et potentiel électrostatique .

Références Bibliographiques

- [1] "Nonlinear Optical and Electroactive Polymers" Eds P.N. Prasad and O.R. Ulrich, Plenum Press (New York, 1988).
- [2] "Optical Nonlinearities and Instabilities in Semiconductors" Ed. H. Huag, Academie Press (London, 1988).
- [3] **J. Zyss** and O.S. Chemla "Quadratic Nonlinear Optics and Optimization of the Second-Order Nonlinear Optical Response of Molecular Crystals" in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Vol. 1, Chap. 11-1, p. 23, Eds. O.S. Chemla and J. Zyss, Academie Press (New-York, 1987).
- [4] **O.J. Williams** and Angew. Chem. Ed. 23, 690 (1984).
- [5] **P.O. Southgate** and O.S. Hall, J. Appl. Phys., 43 (6), 2765 (1972).
- [6] **D.S. Chemala** and J. Zyss, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Academic Press, New York, (1987).
- [7] **S. Belaidi**, Thèse de doctorat, Université de Batna, 2002.
- [8] **T. Clark**, "Handbook of Computational Chemistry", Edition, Wiley, London, 1985.
- [9] **P. Kollman**, Acc. Chem. Res., 1996, 29, 462.
- [10] **D.Duhovny**, R. Nussinov, H.J. Wolfson. Efficient unbound docking of rigid molecules 2002
- [11] **S. Y. Jeon**, K. Bae, Y.H. Seong and K. S. Song, Green Tea Catechins as a BACE1 (b-Secretase) Inhibitor, *Bioorg Med. Chem. Lett*, 2003, 13, 3905-3908

I.I. Détermination de la structure par diffraction X

I.I.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. La diffraction des rayons X 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.I.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).

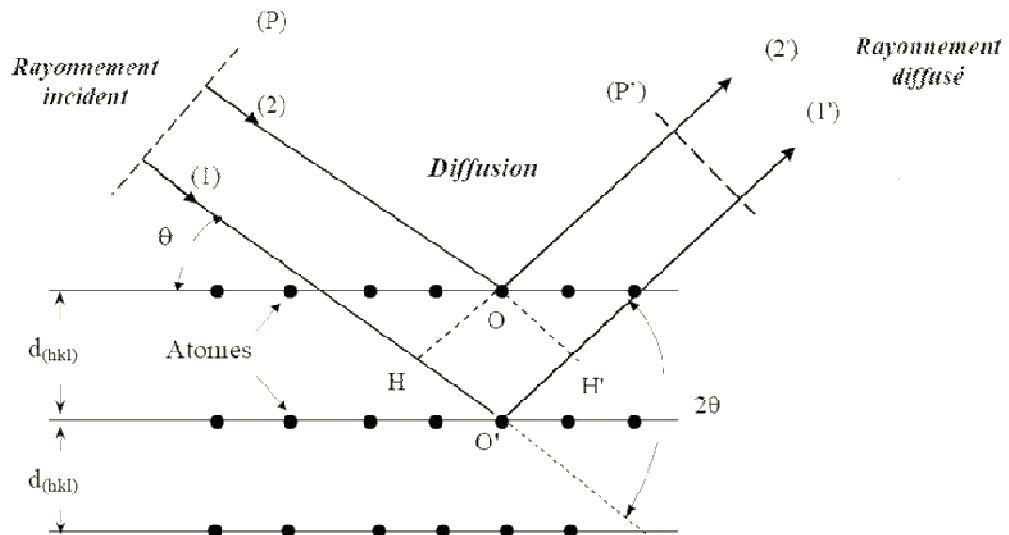


Figure.I.1.Directions de diffraction

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 :

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

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 , 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].

$$I_{Bragg} = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 |F(\vec{H})|^2_{1.2}$$

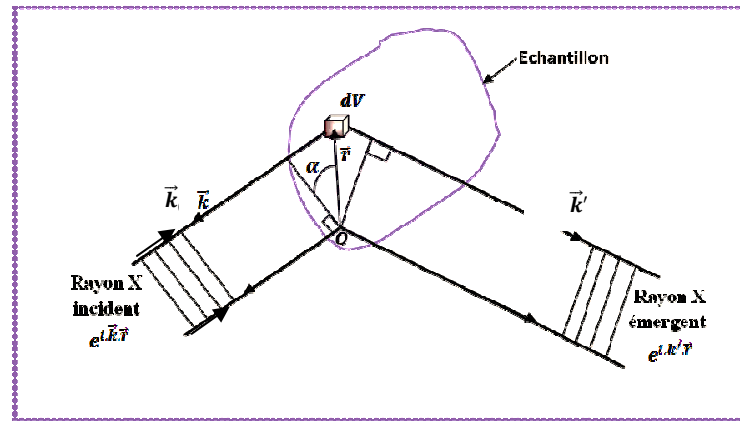


Figure. I.2. Conditions générales de diffraction

I.I.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 $\rho_j(r)$ 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 :

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

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.I.3.

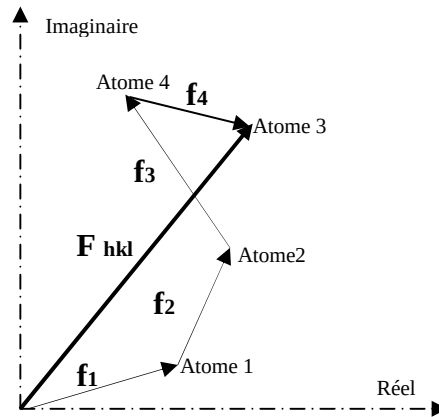


Figure.I.3 .Représentation du facteur de structure dans le plan complexe
- somme des contributions de chacun des atomes.

I.I.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:

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \lambda^3 r_0^2 \frac{V}{V_c^2} \frac{1}{\omega} [L] \times [P] \times [A] \times [T] \times [E] |F_{hkl}|^2 1.5$$

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 :

$$T = e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} 1.6$$

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 autres 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 .

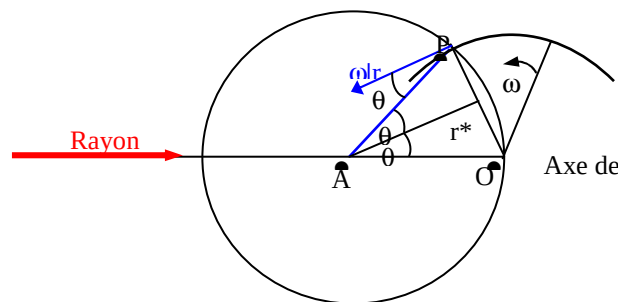


Figure.I.4. Correction de Lorentz pour un cristal en rotation autour d'un axe normal au plan défini par les faisceaux de RX incident et diffusé.

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 :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} 1.7$$

La variation de ce paramètre avec l'angle 2θ est représentée sur la figure I.6 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.

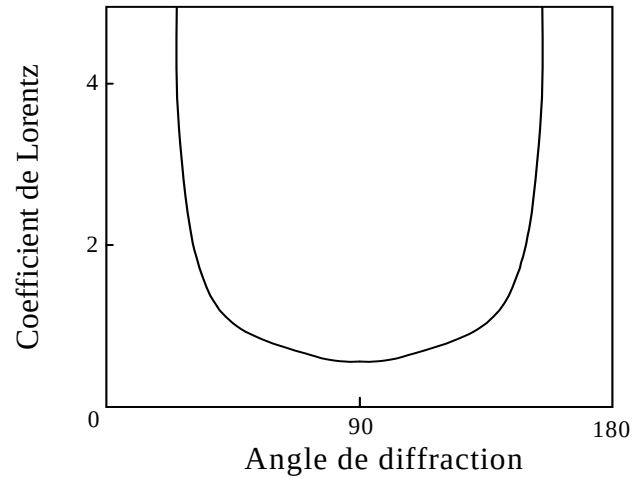


Figure .I.5. Facteur de Lorentz

I.I.5.2. Correction de polarisation

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

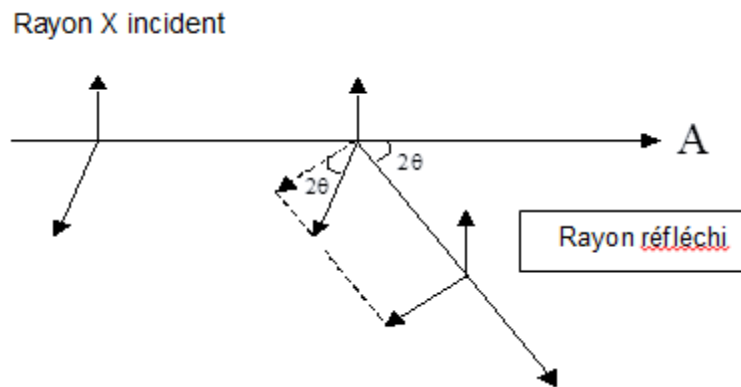


Figure.I.6 .Polarisation des rayons X

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.

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

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

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

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

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

L'angle 2θ variant entre les valeurs extrêmes 0 et $\pm\pi$, (figure I.8) 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.

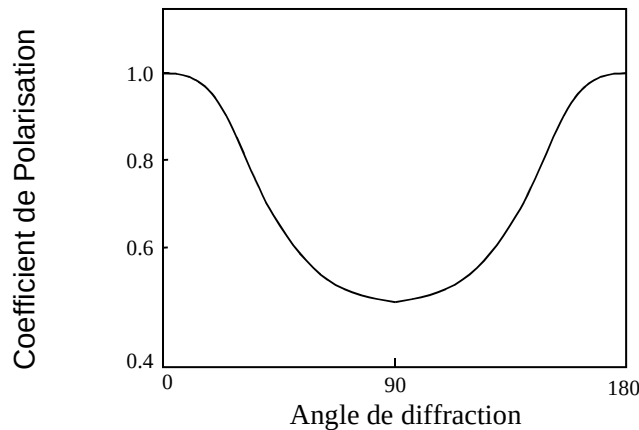


Figure.I.7.Facteur de polarisation

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 cinétique, 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).

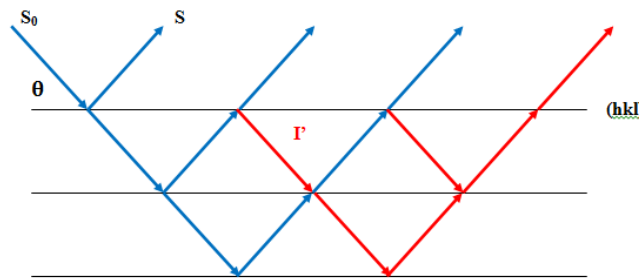


Figure I.8 : Extinction primaire

I.I.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.

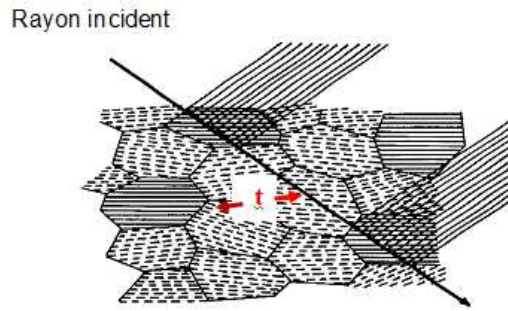


Figure I.9. Crystal mosaïque

I.I.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 :

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

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 [9].

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.

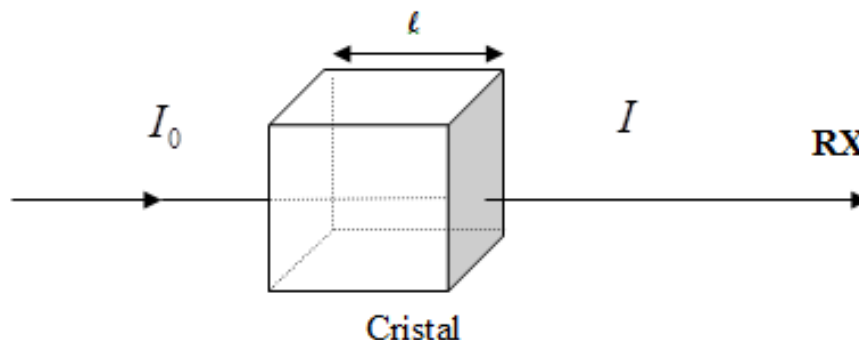


Figure.I.10 Absorption des rayons X par la matière

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 [10], Gaussienne [11], sphérique et cylindrique.
- 2-Les corrections semi-empiriques : Psi-Scans [12], CAMEL-JOCKEY[13] et Multiscan[14]
- 3-Les corrections affinées : DIFABS [15], XABS2 [16] et SHELXA [17].

I.I.6. Théorie de la résolution structurale**I.I.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 [18].

I.I.6.2. Généralités sur la résolution structurale

La détermination de la structure d'un cristal est la recherche de la densité électronique [19] 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 [20]:

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

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

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

$$F_{hkl} = \sum_k f_k \exp(i 2\pi (hx_k + ky_k + lz_k))$$

$$A_{hkl} = \sum_k f_k \cos 2\pi (hx_k + ky_k + lz_k)$$

$$B_{hkl} = \sum_k f_k \sin 2\pi (hx_k + ky_k + lz_k)$$

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

$$F = |F| \cdot \exp i\varphi$$

$$A = |F| \cdot \cos \varphi$$

$$B = |F| \cdot \sin \varphi$$

$$\Rightarrow |F|^2 = A^2 + B^2$$

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

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 $F_o(hkl)$. 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 :

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

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.I.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 [21-22].

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 [23-24] 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 [25] 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 :

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

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 la relation suivante :

$$\rho_{Obs} - \rho_{Cal} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [F_{Obs} - |F_{Cal}| e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}] \quad (1.15)$$

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.10.

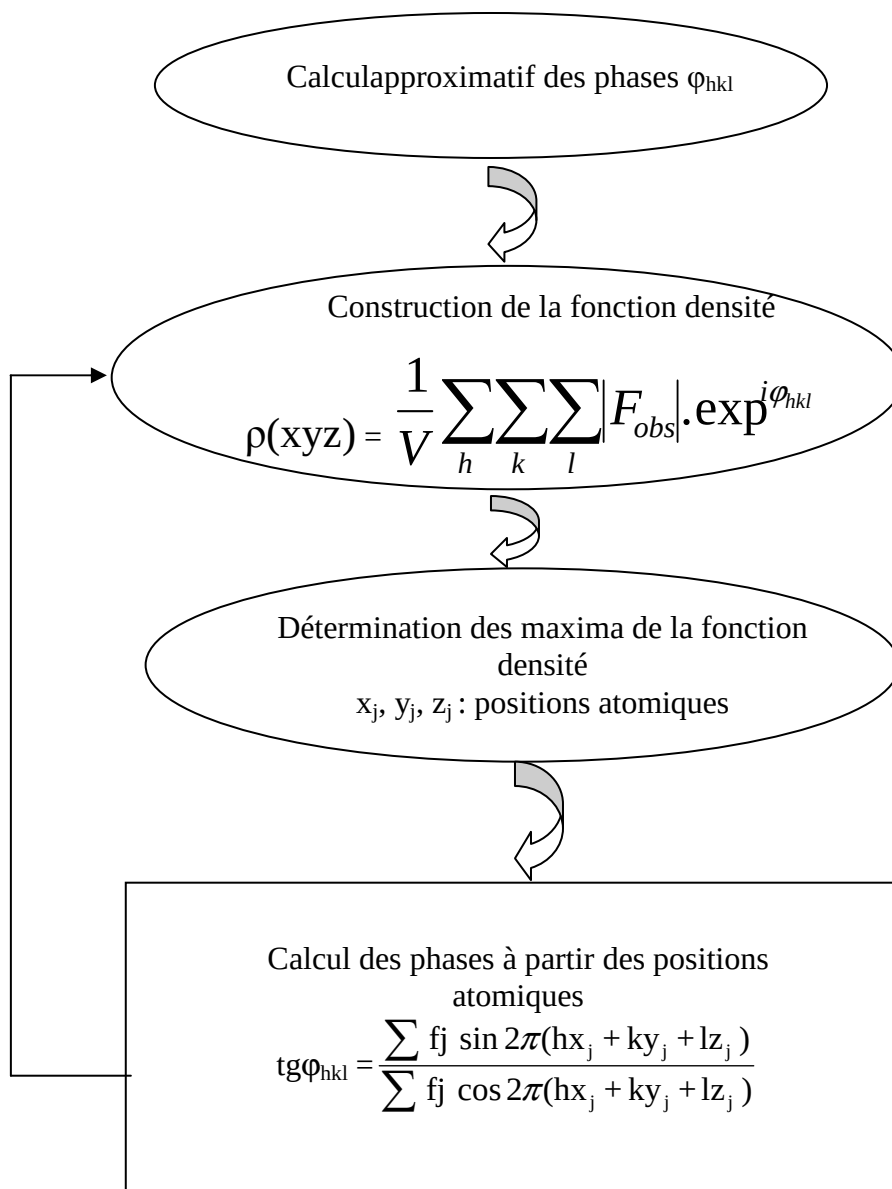


Figure. I.11. Algorithme de résolution structurale par les méthodes directes

I.I.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 :

$$|E_{\vec{H}}|^2 = \frac{I_{\vec{H}}}{\langle I \rangle}$$

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

ε est un paramètre dépendant du groupe d'espace.

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

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

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 de $\frac{\log \langle I \rangle}{\varepsilon \sum_j f_j^2}$ 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 $\left(\sin \theta / \lambda\right)^2$

Ces bosses sont dues 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.I.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 :

$$S = \sum_i \omega_i \left[F_{o|i} - K F_{c|i} \right]^2 \quad \text{I.16}$$

Où ω_i est le poids affecté à la réflexion i (pondération de la réflexion i), $F_{o|i}$ et $F_{c|i}$ 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 $\frac{1}{\sigma^2(F)}$ ou $\sigma(F)$ 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 [26]. Le système d'équation suivant est ainsi formé :

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

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

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

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

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial x} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial y} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial z} = = 0$$

Développons : $\sum_{i=1}^N e_i^2$

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i^2 x^2 + 2a_i b_i xy + 2a_i c_i xz + - 2a_i F_i x +)$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial x} &= \sum_{i=1}^N (2a_i^2 x^2 + 2a_i b_i y + 2a_i c_i z + \dots - 2a_i F_i + \dots) = 0 \\ &= \left(\sum_{i=1}^N a_i^2 \right).x + \left(\sum_{i=1}^N a_i b_i \right).y + \left(\sum_{i=1}^N a_i c_i \right).z \\ &= \sum_{i=1}^N a_i F_i \end{aligned}$$

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.I.7. Théorie de l'affinement structural

I. I.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 , ωR_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 :

$$\sum \omega (|F_{obs}| - |F_{cal}|)^2 \quad 1.17$$

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[27]. 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) :

$$R_\omega = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad 1.18$$

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.I.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 LSM (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.I.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 localiser ces atomes). L'avantage spécifique de cette synthèse de 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 manquants par exemple. Les coefficients de Fourier sont définis comme :

$$\Delta F = F_{obs} - F_{cal} \quad 1.22$$

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 :

$$\Delta F = (|F_{obs}| - |F_{cal}|)e^{i\phi_{cal}} \quad 1.23$$

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

$$\Delta\rho = \rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{v} \sum_{hkl} \Delta F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad 1.24$$

I.II.Détermination de la structure par calcul théorique

I.II.1. Introduction

Il y a différentes techniques numériques de modélisation moléculaires dont les codes sont disponibles dans le monde académique ou commercial. Un exemple de ces méthodes, les méthodes de la chimie quantique, ces méthodes permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques encore. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la chimie quantique sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Pour rationaliser les phénomènes chimiques, il existe trois grandes familles de modèles théoriques :

I.II.2. Equation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde c'est à dire distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie.

En 1926, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système.

L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ décrit par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$ est déterminée par l'équation suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) \quad \text{I.25}$$

qui est appelée équation de Schrödinger[28] dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système.

Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique $\vec{F} = m\vec{a}$ et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné.

Pour un atome, ou une molécule, isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$ peuvent s'écrire :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) e^{-iEt/\hbar} \quad \text{I.26}$$

où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$ obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{I.27}$$

résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien H .

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \quad \text{I.28}$$

$\Psi(\vec{r}, t)$ est la fonction d'onde de la particule à la position $\vec{r}$ et au temps t m sa masse $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien.

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

i est l'unité imaginaire

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

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

Les fonctions Ψ_i solutions de l'Equation I.20 sont appelées états stationnaires du système associées aux énergies E_i . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système.

A l'Equation de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien (en unités atomiques) non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{I.29}$$

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

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

$$\sum_{I=1}^N \sum_{j=N+1}^N \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|}$$

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

I.II.3. Approximation Born Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer [29] est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés [30].

La fonction d'onde électronique $\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ dépend alors explicitement des coordonnées $\vec{r}$ et paramétriquement des coordonnées $\vec{R}$. La fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{I.30}$$

L'hamiltonien de l'équation (1.22) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad \text{I.31}$$

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad \text{I.32}$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec $\hat{H}_e$ sont des fonctions d'onde électroniques Ψ_e et des énergies électroniques E_e . Comme pour l'hamiltonien, l'énergie totale se répartira en deux, énergie électronique et énergie nucléaire.

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

I.II.4. Approximation Hartree-Fock (HF)

Les premières méthodes en chimie quantique furent basées sur l'approximation établie par Hartree décrivant la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme le produit des fonctions à une particule (mono-électronique), appelées

$$\text{orbitales, } \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \Psi(x_1)\Psi(x_2) \dots \Psi(x_N).$$

Si Ψ est écrite sous cette forme, connue sous le nom de produit de Hartree, la probabilité de trouver un électron particulier i à la position x_i ne dépend pas des positions ou des spins des autres électrons, en d'autres termes les positions des électrons et leurs spins ne sont pas corrélés. L'équation de Schrödinger mono-électronique s'écrit en tenant compte du potentiel efficace $j(r)$ pour l'interaction électron-électron:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_e(r) + j(r) - K(x) \right] \Psi_i(x) = \varepsilon_i \Psi(x) \quad \text{I.33}$$

C'est l'équation Hartree-Fock composée respectivement par le terme (opérateur) d'énergie cinétique, le terme d'interaction coulombienne électron-noyau, le terme de répulsion coulombienne $j(r)$ électron-électron et le terme (opérateur) d'échange $\hat{K}$ [31-32]. Les méthodes de calculs basées sur cette équation, sont résolues avec des méthodes auto-cohérentes SCF (« Self Consistent Field »). Plusieurs cycles sont effectués à partir d'une fonction d'onde de départ donnée, jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente $\Psi^n = \Psi^{n-1}$.

L'opérateur $\hat{k}(x)$ est défini par :

$$\hat{K}(x)\Psi_i(x') = \sum_{k=1}^N \int \frac{\Psi_k^*(x')\Psi_k(x)}{|r-r'|} \Psi_i(x') dx' \quad \text{I.34}$$

Il doit être considéré pour une fonction d'onde antisymétrique (cas des fermions tels que les électrons), soit $\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = -\Psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots)$ pour des électrons arbitraires i et k .

Pour cela est formée une combinaison linéaire appropriée du produit de Hartree et de ses permutations en fonction de la coordonnée électronique x_i , soit par exemple pour une fonction bi-électronique

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{[\Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2) - \Psi_1(x_2)\Psi_2(x_1)]}{\sqrt{2}} \quad \text{I.35}$$

Cette fonction généralisée à N électrons s'écrit :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \det \frac{[\Psi_i(x_k)]}{\sqrt{N!}} \quad \text{I.36}$$

C'est un déterminant de Slater. Le déterminant de Slater [33] permet donc d'obtenir une fonction d'onde multiélectronique antisymétrique respectant la règle de Pauli. Puisque le terme $j(r)$ dépend des orbitales de tous les autres électrons $k \neq 1$, l'équation Hartree-Fock précédente doit être résolue itérativement jusqu'à ce qu'un ensemble de fonctions (orbitales) auto-cohérentes $\Psi_i, i = 1, 2, \dots, N$ soit atteint.

On peut montrer que ce procédé mène à l'énergie totale minimale E_{tot} qui est possible pour une fonction d'essai sous forme de déterminant de Slater ou sous forme de produit de Hartree, selon l'opérateur $\hat{k}$ inclus dans l'équation de Schrödinger mono-électronique ou non. Dans le premier cas, le procédé est la méthode de Hartree-Fock, dans le dernier cas c'est l'approximation de Hartree. L'énergie totale électronique E_{tot} n'est pas égale à la somme des énergies mono-électroniques ε_i car l'interaction électron-électron entre les électrons serait comptée deux fois. L'énergie totale électronique peut être écrite comme une somme d'un terme d'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle, telle que :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{cin}} + E_{\text{ne}} + E_{\text{coul}} - E_x \quad \text{I.37}$$

avec:

$$E_{\text{cin}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \nabla^2 \Psi_i(r) dr$$

$$E_{\text{ne}} = \int v(r) \rho(r) dr$$

$$E_{coul} = \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r' - r|} dr' dr$$

$$E_x = \sum_{i,k}^N \iint \frac{\Psi_i^*(r)\Psi_k^*(r')\Psi_i(r')\Psi_k(r)}{|r' - r|} dr' dr$$

E_{ne} et E_{Coul} représentent les énergies potentielles classiques d'une distribution ou densité de charge $\rho(r)$ dans un potentiel externe $v_{ext}(r)$. La troisième contribution à l'énergie potentielle, l'énergie d'échange E_x , n'a pas d'analogue en physique classique et n'apparaît pas si la fonction d'onde est écrite sous forme de produit de Hartree. Dans l'approximation de Hartree, l'antisymétrie de la fonction d'onde est seulement prise en considération par le principe de Pauli, ne permettant pas à deux électrons de même spin d'avoir la même orbitale ψ_i . Cela signifie qu'un électron particulier est attribué à une orbitale particulière, contrairement au fait que les électrons soient indiscernables. Elle représente une interaction stabilisante entre deux électrons de même spin qui se repoussent par interaction coulombienne.

Dans la méthode Hartree-Fock, l'interaction d'un électron particulier avec lui-même, nommée « self-interaction », s'annule puisqu'elle est incluse dans le potentiel $j(r)$ et dans l'opérateur d'échange $\hat{k}$ [34-35]. Cette annulation de l'auto-interaction (« self-interaction ») est une chance dans la méthode de Hartree-Fock. Pour des méthodes DFT, l'annulation de la « self-interaction » n'est pas complète et est un problème, car l'interaction Coulombienne classique E_{Coul} est calculée de façon exacte, tandis que l'énergie d'échange E_x est calculée seulement de façon approximative. La différence restante entre les énergies calculées et mesurées pour un système étudié, est principalement due à l'absence de corrélation électronique, car la fonction d'onde est écrite comme un produit de Hartree ou comme un déterminant de Slater.

La prise en compte supplémentaire de la corrélation des positions des électrons mène à une réduction de toute l'énergie électronique puisque les électrons peuvent s'éviter. L'énergie Hartree-Fock est donc supérieure à la valeur exacte (réelle). L'énergie de corrélation électronique peut être alors définie comme la différence entre l'énergie exacte E et l'énergie Hartree-Fock EHF selon :

$$E_c = E_{(exacte)} - E_{HF} \quad 1.38$$

La prise en compte de la corrélation électronique mène à la séparation des électrons dans l'espace. On distingue généralement deux types de corrélation électronique suivant la façon dont les électrons sont séparés :

- ❖ La corrélation dynamique, principalement d'origine atomique, correspond aux interactions à courte distance.
- ❖ La corrélation non dynamique est exclusivement moléculaire et modifie la répartition des électrons sur deux centres.

Les équations HF ne sont pas toujours faciles à résoudre. Aussi exprime-t-on les orbitales moléculaires OM comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions mono-électroniques (χ_μ). D'où le qualificatif de cette approximation : LCAO pour « **Linear Combination of Atomic Orbitals** ». À partir de l'équation des orbitales moléculaires:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_\mu \quad i=1,2,\dots, K \quad \text{I.39}$$

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

La méthode HF peut être restreinte, RHF pour (« Restricted Hartree-Fock ») et concernera les systèmes à couches fermées, et contraignant les spin-orbitales appariés de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, UHF (pour « **Unrestricted Hartree-Fock** ») [36-37] s'appliquera aux systèmes dits à couches ouvertes. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales α et β . Les orbitales n'étant plus totalement occupées, le nombre des intégrales à calculer est doublé et demande plus de temps de calcul.

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

I.II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.II. 5.1. Densité électronique

La densité électronique est définie comme l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde sur les coordonnées de spin de tous les électrons et sur toutes les variables d'espace, excepté une:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, S_1, S_2, \dots, S_n)|^2 dS_1 dS_2 \dots dS_n d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad \text{I.40}$$

$\rho(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$ avec un spin arbitraire alors que les $N-1$ autres électrons ont des positions et des spins arbitraires dans l'état électronique représenté par la fonction d'onde Ψ . $\rho(\vec{r})$ possède notamment les propriétés suivantes:

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0, \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \text{ et } \sqrt{\rho(\vec{r})} \geq 0$$

$\rho(\vec{r})$ est une observable mesurée par diffraction des rayons X.

I.II. 5.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Même si les noyaux et les électrons peuvent être découplés, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger appliquée à des centaines voire des milliers d'atomes. Un premier pas vers cette résolution s'était produit dès 1920, année où Thomas et Fermi montrèrent que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [38-39]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [40].

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn fournit une preuve d'existence d'une relation injective entre le potentiel et la densité électronique. Le potentiel externe $V_{ne}(\vec{r})$ est, à une constante additive près, une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$.

Mais inversement, certaines densités ne peuvent se traduire en terme de potentiel, elles ne sont pas « potentiellement » représentables. Or $V_{ne}(\vec{r})$ définit la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental, l'énergie apparaît alors comme une fonctionnelle de $V_{ne}(\vec{r})$. Le théorème justifie le changement de variable ($E[\rho(\vec{r})]$) et fait de $\rho(\vec{r})$ la variable principale du problème.

La contrainte de représentabilité en terme de potentiel a ensuite été levée et remplacée par celle moins forte de représentabilité en terme de N où N est le nombre d'électrons du système [29] et [33].

Le second théorème de Hohenberg-Kohn spécifie que la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ est minimale lorsque $\rho(\vec{r})$ est égale à la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$E_{GS} = E[\rho_{GS}(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})]$$

La recherche de l'état fondamental conduit à minimiser la fonctionnelle énergie et la DFT se base alors sur une méthode variationnelle.

En partant de l'équation (I.25), l'énergie de l'état fondamental prend alors l'expression exacte suivante :

$$E_{GS}[\rho(\vec{r})] = T_s'[\rho(\vec{r})] + E_{xc}'[\rho(\vec{r})] + \int V_{ne}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad \text{I.41}$$

Les termes $\int V_{ne}(r)\rho(\vec{r})d\vec{r}$ et $\frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}}d\vec{r}_i d\vec{r}_j$ représentent respectivement l'interaction électrostatique électron-noyau et la répulsion électrostatique électron-électron. La somme $T'_s[\rho(\vec{r})] + E'_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est composée du terme d'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction et d'un second terme $E'_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Ce dernier regroupe quatre éléments:

- ❖ l'échange dû à l'anti-symétrisation de la fonction d'onde.
- ❖ la corrélation "statique" : échange des électrons de niveaux d'énergie quasi dégénérés.
- ❖ la corrélation "dynamique" : "évitement" des électrons pour minimiser leur énergie.
- ❖ l'auto-interaction liée à la forme du terme de répulsion électron-électron.

I.II. 5.3. Théorèmes de Kohn-Sham

L'idée de Kohn et de Sham est d'utiliser un système fictif de N électrons non interagissant, de même densité électronique que le système en interaction, et de remplacer ainsi le terme $T'[\rho(\vec{r})]$ par le terme $T[\rho(\vec{r})]$ représentant l'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction.

Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système sans interaction a en fait plusieurs conséquences, parmi lesquelles le passage d'une description, basée sur la fonction d'onde à N électrons, à une autre avec N fonctions d'ondes mono-électroniques. Pour décrire l'état fondamental électronique Kohn et Sham proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn par un système d'équations auto-cohérentes à un électron [41].

La résolution de ces dernières, appelées équations de Kohn-Sham, permet par conséquent de minimiser l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ elles sont couplées par la densité électronique $\rho(\vec{r}) = \sum_i \Psi_i(\vec{r})\Psi_i^*(\vec{r})$ incluse dans la solution obtenue d'une façon itérative.

Afin d'augmenter les orbitales en terme de base de fonction d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ces dernières choisies, les orbitales sont utilisées pour déterminer la meilleure densité $\rho(\vec{r})$ au travers du cycle auto-cohérent.

I.II. 5.4. Les approximations en DFT

La fonctionnelle d'échange-corrélation est une grandeur dépendant a priori de plusieurs paramètres (densité électronique, énergie cinétique...). Cette dépendance est complexe et, auparavant, seule la fonctionnelle du système du gaz uniforme d'électrons était bien connue. Par conséquent, les premières fonctionnelles d'échange corrélation utilisées étaient celles de ce

gaz d'électrons qui approchaient localement la fonctionnelle du système réel. Ainsi, dans le cadre de cette approximation, nous pouvons écrire :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} = \int \varepsilon_X[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \varepsilon_C[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad 1.42$$

où ε_{XC} est l'énergie d'échange corrélation par électron pour un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$. Ce terme est évalué à partir de calculs Monte Carlo quantiques. La fonctionnelle d'échange corrélation est analytiquement paramétrée. La fonctionnelle de corrélation prend en compte uniquement la corrélation d'électrons α et β . La première méthode de la fonctionnelle densité qui décrit avec succès un système réel, fut introduite par Dirac et Slater [42]. L'idée fut de remplacer le terme d'échange Hartree-Fock par la fonctionnelle d'échange locale définie par :

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho^{1/3}(\vec{r})$$

Cette approche notée LDA (Local Density Approximation) est adéquate pour l'étude de systèmes isotropes et toute une famille de fonctionnelles la propose [43-45]. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour des systèmes où la densité électronique varie fortement et les liaisons à longue portée (liaisons hydrogène) sont présentes [46-47].

Ainsi une amélioration peut donc être apportée sur ce point en utilisant des corrections qui prennent en compte les variations locales de la densité (gradient). Ces approximations sont définies comme semi-locales et sont regroupées sous le nom de GGA (Generalized Gradient Approximation). Les variations semi-locales impliquent à la fois l'échange et la corrélation. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad 1.43$$

Ces fonctionnelles améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux et énergétiques. Les plus utilisées sont celles proposées par Perdew (P86) [48], Becke (B88) [49], Perdew et Wang (PW86 et PW91) [50-51] et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sous sa forme initiale [52] ainsi que sous sa forme modifiée [53]. La fonctionnelle d'échange corrélation reste la seule approximation liée à la DFT, même si sa qualité s'améliore constamment avec par exemple l'apparition de fonctionnelles non locales [54].

Mais d'autres approximations sont nécessaires pour l'étude de nos systèmes.

L'énergie d'échange obtenue par méthode GGA peut également être exprimée selon l'énergie obtenue par méthode LDA :

$$E_C^{GGA} = E_C^{LDA} - \sum_{\sigma} d\vec{r} \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) F_x(x_{\sigma}) \quad 1.44$$

Le terme $x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}$ représente pour le spin σ le gradient de densité réduit. Ce paramètre peut être vu comme une mesure locale de l'inhomogénéité du système, et peut prendre des valeurs importantes à la fois pour un gradient important et aussi lorsque la densité est proche de zéro (dans la queue exponentielle loin des noyaux). D'un autre côté, les gradients et les densités élevées aux alentours des noyaux conduisent à des valeurs modérées de x_σ .

Donnons deux exemples de fonction $F_x(x_\sigma)$:

La fonctionnelle développée par Becke en 1988, notée B88 qui s'écrit :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{x_\sigma^2}{1+6\beta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma} \quad 1.45$$

Cette fonctionnelle fut conçue spécifiquement pour reproduire correctement le comportement asymptotique du terme d'échange loin des systèmes finis. Elle a servi de base à de nombreuses autres fonctionnelles, y compris la PW91 présentée ci-dessous. Le paramètre β est déterminé ici de manière à reproduire au mieux les énergies d'échange exactes des gaz rares, obtenues à partir de calculs de type Hartree-Fock. La valeur qui minimise l'erreur selon la méthode des moindres carrés est $\beta = 0,0042 \text{ u.a.}$ [52].

Le point fort de cette approche est qu'elle ne repose que sur un seul paramètre. Utilisée seule la correction B88 montre déjà un net progrès par rapport à la LDA en ce qui concerne l'estimation des énergies. Perdew et Wang décomposèrent quant à eux, l'énergie d'échange-corrélation en deux termes distincts, l'un pour les spins α l'autre pour les spins β . La fonctionnelle PW91 développée par Perdew et Wang en 1991, pour laquelle le terme x_σ et la fonction $F_x(x_\sigma)$ sont :

$$x_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad 1.46$$

$$\text{et } F_x(x_\sigma) = \frac{1+0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + (0.2743-0.1508e^{-100x_\sigma^2})x_\sigma^2}{1+0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + 0.004x_\sigma^4} \quad 1.47$$

Les fonctionnelles hybrides, quant à elles, reprennent l'énergie d'échange calculée par méthode HF E_X^{HF} qui peut être calculée de façon exacte contrairement aux fonctionnelles approximatives d'échange disponible en DFT. Elles reprennent également une partie des énergies d'échange et de corrélation de fonctionnelles LDA et GGA, le tout pondéré par des coefficients bien déterminés. Par exemple, l'énergie d'échange-corrélation dans le cas de la B3LYP, fonctionnelle hybride constitué de la fonctionnelle B88 à trois paramètres et de la fonctionnelle de corrélation LYP de Lee, Yang et Parr [55], s'écrit :

$$E_{XC} = (1 - a)E_X^{LSD} + aE_X^{HF} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD} \quad 1.48$$

avec les coefficients égaux à : $a=0,20$, $b=0,72$, $c=0,81$. Les paramètres a , b et c sont des quantités semi empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de systèmes [56]. Reiher a proposé une nouvelle paramétrisation de cette dernière fonction, appelée B3LYP, diminuant la contribution d'échange de 0,20 à 0,15 [57]. Contrairement à la GGA, elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires à base de métaux de transition et de ligands. Notons qu'au cours de ce travail, nous avons utilisé essentiellement les fonctionnelles B3LYP.

I.III.Conclusion

L'objectif d'une telle étude théorique est la compréhension des méthodes de résolution d'une structure. Dans notre cas nous avons centré nos études expérimentale (Chapitre II.I) sur des cristaux moléculaires organiques de petite taille (environ 20 atomes) par l'application des données expérimentales de diffraction des rayons X et des logiciels les plus récentes dans ce domaine. Du point de vue général On peut résumer les étapes suivantes :

- Obtention de la maille élémentaire à partir des positions des pics de BRAGG mesurés par l'utilisation d'un modèle d'indexation automatique.
- Détermination des symétries possibles pour le groupe spatial, par l'extinction des réflexions systématiques. Dans notre cas nous utilisons le programme WINGX
- Recherche du modèle structural à optimiser en utilisant les méthodes directes à partir des modules des facteurs de structures observés nous avons utilisé le programme SHELXS
- Affinement par moindres carrés des intensités I_{HKL} et donc des modules des facteurs de structures dans notre cas nous avons utilisé le programme d'affinement SHELXL

Toutes les méthodes de chimie quantique demandent des temps de calculs très variables, et leur choix dépendra du niveau de précision souhaité, ainsi que de la taille du système. Les ordinateurs ont fait, il est vrai, d'énormes progrès ces dernières années, mais certains calculs sont, à l'heure actuelle encore, prohibitifs pour des systèmes contenant un très grand nombre d'atomes comme les protéines, par exemple.

Nous avons employé l'approximation HF et la méthode de DFT par l'utilisation des possibilité de programme Gaussian09 pour le calcul de la conformation géométrique calculé de molécule (la molécule isolé) et encore le calcul des modes de vibrations interne. Les calculs ont été faits avec la base Gaussienne 6-31G+(d), et avec des fonctionnelles différentes B3LYP et HF

Références bibliographies

- [1] J. PROTAS, Diffraction des rayonnements Introduction aux concepts et méthodes. Dunod, 1999.
- [2] P. Becker, Computing in cristallography, Indian academy of science, Bangalore, India.
- [3] C. Giacovazzo, The diffraction of x-rays by crystals. In: Fundamentals of Crystallography, 2e édition (Ed. C. Giacovazzo), Oxford University press: Oxford, pp.157-158, **2002**.
- [4] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, Fundamentals of Crystallography, IUCr, **1992**.
- [5] C. G. Darwin phil. Mag, N°43, p.800, **1922**.
- [6] P. P Ewald. Ann. Phys, N°54, **1971**.
- [7] F. Dunsteller. Thèse de doctorat, université pierre et Marie Curie, Paris-VI, **1981**.
- [8] W. H. Zachariasen, Acta Cryst, 23, 558, **1967**.
- [9] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M, Catti ; Fundamentals of crystallography. IUCR, Oxford Science publications, **1998**.
- [10] J. Demeulenaar et H. Tompa, Acta Cryst, A19, 1014-1018, **1965**.
- [11] H.D. Flack, Acta Cryst, A30, 569, **1974**.
- [12] A.C.T. North, D.C. Phillips et F.S. Mathews, Acta Cryst, A24, 351-359, **1968**.
- [13] H. D. Flack, J. Appl. Cryst, 8, 520-521, **1975**.
- [14] R.H. Blessing, Acta Cryst, A51, 33-38, **1995**.
- [15] N. Walker et D. Stuart, Acta Cryst, A39, 158-166, **1983**.
- [16] S. Parkin, B. Moezziet H. Hope, J. Appl. Cryst, 28, 53-56, **1995**.
- [17] SHELXA, Suite of Programs for Crystal Structure Analysis (release 97-2). G.M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [18] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M, Catti Fundamentals of crystallography. IUCR, Oxford Science publications, **1998**.
- [19] W. Pauli, Phys. Rev., 58, 719, **1940**.
- [20] J. J. Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Dunod, Paris, **2000**.

- [21] M. F. C. Ladd, R. A. Palmer, Structure determination by X-ray crystallography, Plenum Press , New York, **1993**.
- [22] J. D. Dunitz, X-ray analysis and the Structure of Organic Molecules; Verlag, **2000**.
- [23] C. Giacovazzo. Direct methods in crystallography, Academic Press, London, **1980**.
- [24] G.M. Sheldrick, Acta., A46,467-473 ,**1990**.
- [25] J. Karle et H. Hauptman, Acta Cryst. A9, 181, **1950**.
- [26] R. Ouahes ; Elément de Radiocristallographie, Office des publications universitaires, Alger, **1995**.
- [27] J.R. Carruthers, D. Watkin, ActaCryst. A35, 698, **1979**.
- [28] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361, **1926**.
- [29]M. Levy Proc. Natl. Acad. Sci, 76, 6062, **1979**.
- [30] M. Born, J.R. Oppenheimer Ann. Physik, 84, 457, **1927**.
- [31] Lara Kabalan, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1,**2010**.
- [32] F. Jensen, Introduction to computational chemistry 1st edn. John Wiley and Sons, New York,**1999** .
- [33]M. Levy, Phys, Rev, A, 26, 1200, **1982**.
- [34] R.M. Dreizler, E.K.V. GrossDensity functional theory: an approach to the manybody problem, Springer, Berlin Heidelberg, New York,**1990**.
- [35]H. Paulsen, A. X. Trautwein Top, Curr, Chem, 235, 197,**2004**.
- [36]G. Berthier ,J. ChemPhys, 51, 363, **1954**.
- [37]J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys, 22,571, 1954
- [38] Fermi, Rend. Accad.Lincei, 6, 602.6,**1927**.
- [39]L.H. Thomas, Proc,Camb,Phil,Soc, 23, 542,**1927**.
- [40]P. Hohenberg, W. Kohn, Phys.Rev.B, 136, 864,**1964**.
- [41]W. Kohn, L.J. Sham, Phys,Rev, A, 140, 1133,**1965**.
- [42]E. Betranhandy, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1,**2005**.
- [43]J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B, 23, 5048,**1981**.
- [44]S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys, 58, 1200, **1980**.
- [45]E. P. Wigner, Trans. Faraday Soc. 34, 678,**1938**.
- [46]K. Schwarz, E. Nusterer, P. Margl, P.E. Blöchl, Int. J. Quant. Chem. 61, 369,**1997** .
- [47]F. Sim, A. St-Amant, I. Papai, D.R. Salahub, J. Am. Chem. Soc. 114, 4391,**1992**.
- [48]J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822, ibid, 34, 7406,**1986**.
- [49]A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098,**1988**.
- [50]J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B ,**1986**, 33, 8800, **1989**, 40, 3399 (Erratum).

- [51] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, 45, 13244, **1992**.
- [52] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865, **1996**.
- [53] Y. Zhang, W. Yang, Phys. Rev. Lett. 80, 890. **1998**.
- [54] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, PhysRevLett. **1999**, 82, 2544, 1999, 82, 5179 (Erratum).
- [55] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys Rev B, 37, 785, **1988**.
- [56] V. Barone, Chem. Phys. Lett, 226, 392, **1994**.
- [57] M. Reiher, Inorg. Chem, 41, 6928, **2002**.

II.1. DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE LA MOLECULE Méta-Nitroacetanilide (M-nAn)**II. 1. Diffraction des Rayon X**

Les techniques de résolution des structures sur des monocristaux ont considérablement évolué, pendant les 20 dernières années. Les avancées récentes (technologiques et informatiques) permettant maintenant de localiser des molécules plus complexes (protéines) et accélérer le temps d'exécution. Plusieurs méthodes et logiciels ont prouvé leur efficacité pour réussir dans les différentes étapes du processus de résolution structurale à partir des données de la diffraction X par les monocristaux.

Deux principes de résolution sont à la base de la plus part des logiciels: les méthodes directes et la méthode de Patterson. Pour cela les auteurs ont adopté simplement la tendance générale dans la détermination de structure des monocristaux, en utilisant la méthode de Patterson et les méthodes directes, incluant leurs améliorations les plus récentes. Par exemple, le nouveau **SHELXS-2014**[5] inclut de nouveaux développements dans les deux méthodes. La série de programmes **SHELX** (versions **SHELX-76**, **-86**, **-93**, **-97**, **2013** et **2014**) sont utilisés dans des 50% de déterminations de structure de petites molécules. Dans les années 1948-87, la méthode de Patterson (n'est utilisée que dans le cas des composés possédant au moins un atome lourd.) a dominé les méthodes directes avec un rapport de 16/6. Depuis 1988, la tendance est renversée avec un rapport de 79/139.

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

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

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

II.2. Mesure des données

II.3. Résolution structurale de la molécule M-nAa

Description de SHELX2014

- ❖ **SHELX-2014**: comprend les cinq programmes exécutables suivants:
- ❖ **SHELXS**: Pour la résolution structurale par la fonction de Patterson et par les méthodes directes
- ❖ **SHELXL**: Pour l'affinement des structures (**SHELXH** pour l'affinement des trop larges structures).
- ❖ **CIFTAB**: Pour l'affichage des résultats dans le format CIF.
- ❖ **SHELXA**: Pour la correction d'absorption.
- ❖ **SHELXPRO**: Programme d'interface pour les protéines.

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

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

II.1.3.1 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". Le programme **SHELXS** fait un calcul approché des facteurs de structures normalisées E et sélectionne par la suite les réflexions qui ont une valeur de E élevée.

Ce programme recherche également les relations de phase les plus probables parmi les réflexions sélectionnées et choisit les réflexions de base qui serviront à générer d'autres par la formule de la tangente ou par le triple produit des phases en déterminant la probabilité pour laquelle le signe de ce triple produit est égal à ± 1 . Un autre facteur intervenant dans la recherche des phases est le CFOM : ensemble des figures de mérite, qui sélectionne les meilleures séries de phases permettant de positionner correctement les atomes.

Ensuite, le programme calcule 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. Enfin, le programme choisit les pics susceptibles de définir les positions atomiques sur une carte dite carte de Fourier en leur attribuant des numéros anonymes.

Parmi les méthodes envisagées pour la résolution des structures, le programme SHELXS utilise celle des méthodes directes. Au cas où cette méthode présenterait des insuffisances, l'on utilise la méthode de Patterson dont l'objectif est de designer ou de localiser les atomes "lourds".

II.1.3. 2. Mode d'exécution du programme SHELXS

L'exécution de ce programme se fait par la commande SHELXS suivi du nom des fichiers d'entrée qui sont "**nom.ins**" et "**nom.hkl**". Après exécution du programme, on obtient deux autres fichiers de sortie : "**nom.res**" et "**nom.lst**" (**Figure.II.1**). Ces fichiers sont tels que :

- le fichier "**nom.ins**" contient les instructions d'exécution, les paramètres de maille et les symboles des atomes intervenant dans la formule brute du composé .
- le fichier "**nom.hkl**" contient les réflexions **hkl**, les facteurs de structure observés et leurs écart-types .
- le fichier "**nom.lst**" donne les différentes étapes des calculs de résolution effectués ainsi qu'un bref résumé de la résolution de la structure et les coordonnées atomiques ;
- le fichier "**nom.res**" est un fichier résumé contenant les données cristallines.

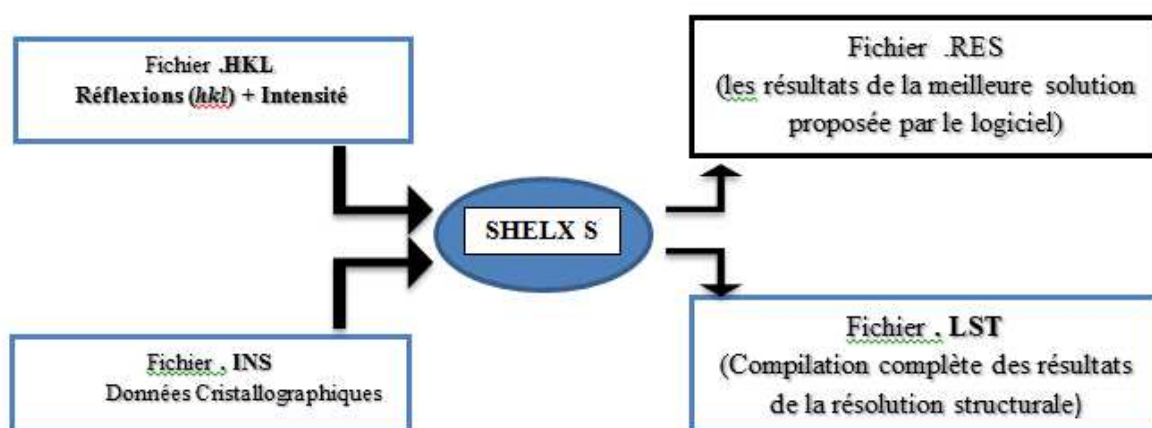


Figure .II.1.Schéma d'exécution du programme SHELXS

II.1.3. 3 .Description des commandes du programme SHELXS

✓ Le fichier name .hkl

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

✓ Le fichier "nome. ins"

Le fichier "nom. ins" commence toujours par les instructions suivantes : TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM, SFAC, UNIT ,L.S, OMIT , ANIS ,AFIX dans cet ordre chronologique suivi des commandes : TREF (cas des méthodes directes), PATT (interprétation de Patterson), TEXP et ATOMS (cas des structures partielles). L'instruction finale du fichier "nom.ins" est HKLF.

➤ **TITL:** titre de 76 caractères tout au plus.

Ce titre inclut la formule chimique et le groupe d'espace du composé à étudier.

➤ **CELL :** λ a b c $\alpha\beta\gamma$

λ représente la longueur d'onde de la radiation utilisée

a, b, c , α, β, γ sont les paramètres de la maille cristalline

➤ **ZERR:** $Z \quad \sigma(a) \quad \sigma(b) \quad \sigma(c) \quad \sigma(\alpha) \quad \sigma(\beta) \quad \sigma(\gamma)$

Z représente le nombre de molécules dans la maille.

$\sigma(a), \sigma(b), \sigma(c), \sigma(\alpha), \sigma(\beta)$ et $\sigma(\gamma)$ sont les écarts-types sur les paramètres de la maille..

➤ **LATT :** N

Cette instruction définit le mode de réseau du système cristallin suivant les valeurs de N. En effet, +N pour les groupes Centro symétriques et -N pour les groupes non Centro symétriques

N=1 système cristallin de mode réseau primitif (P) ;

N=2 système cristallin de mode réseau centré (I) ;

N=3 système rhomboédrique avec des axes hexagonaux ;

N=4 système cristallin de mode réseau à faces centrées (F);

N=5 système cristallin de mode réseau à faces centrées (F) du type A c'est-à-dire que les faces centrées sont les plans (a, b) de la maille ;

N=6 système cristallin de mode réseau à faces centrées (F) du type B c'est-à-dire que les faces centrées sont les plans (b, c) de la maille ;

N=7 système cristallin de mode réseau à faces centrées (F) du type C c'est-à-dire que les faces centrées sont les plans (c, a) de la maille.

➤ **SYMM :** L'instruction SYMM définit les positions équivalentes suivant la Table International de Cristallographie et sont séparées par des virgules.

Les opérations de symétrie peuvent être écrites avec des décimaux ou des fractions.

➤ **SFAC :** Cette instruction définit les symboles des différents atomes constituant le composé. De manière générale, on commence par le carbone (C), l'hydrogène (H) suivis des symboles des autres atomes dans l'ordre établi par le tableau périodique..

➤ **SFAC** label $a_1 \ b_1 \ a_2 \ b_2, \ a_3 \ b_3 \ a_4 \ b_4 \ f' \ f''$

On définit ainsi les facteurs de diffusion des atomes situés après les 94 premiers éléments du tableau périodique de Mendeleïev qui ne sont pas stockés dans le programme. Les a_i, b_i sont les constantes de la série exponentielle que forme le facteur de diffusion suivit des termes de

dispersion réel et imaginaire, du coefficient d'absorption linéaire, du rayon de covalence et du poids atomique.

Label est le nom de l'élément qui doit comprendre au plus 4 caractères commençant par une lettre. SHELXL reconnaît les atomes hydrogénoïdes comme ayant le nombre de facteur de diffusion qui correspond à celui de H. C'est-à-dire si on a H et D dans une structure, ils utiliseront le même facteur de diffusion mais D peut être idéalisé en utilisant l'instruction HFIX.

On aura une instruction **SFAC** pour chaque élément. Les deux instructions SFAC peuvent être utilisées dans un même **fichier .ins**.

➤ **UNIT:** n1, n2, n3...

L'instruction **UNIT** définit le nombre de chaque espèce atomique dans la maille et suivant l'ordre des éléments atomiques défini par la carte SFAC. On obtient ces nombres en multipliant le nombre de l'élément atomique dans la formule brute du composé par le Z.

➤ **L.S :** Nombre de cycles d'affinement (Least-squares).

➤ **OMIT: s [4] 2 θ (lim) [180]**

On définit un seuil pour les réflexions faibles considérées comme non observées.

Le programme divise **s** par 2 qu'il applique à $\sigma(F_o^2)$ dans le but de supprimer toutes les réflexions avec $F_o^2 < 0.5 s \sigma(F_o^2)$.

Si **2 θ (lim)** est positif, c'est la valeur au-dessus de laquelle les données sont traitées comme non observées, si **2 θ (lim) < 0** la valeur absolue est utilisée tandis que les valeurs basses à **2 θ (lim)** sont supprimées.

Si cette instruction n'est pas donnée, toutes les réflexions sont considérées observées

➤ **ESEL: Emin[1.2] Emax [5] dU [0.005] renorm [0.7] axis[0]**

Emin est la valeur minimale de E pour la liste des plus grandes valeurs de E dont le programme conserve en mémoire normalement. Il doit être choisi de manière à donner plus de réflexions pour TREF..., et aussi est utilisé comme seuil pour l'expansion tangente et la liste des pics. Pour les structures tricliniques et les problèmes pseudosymétriques, il est conseillé d'utiliser 1.0 pour Emin.

Les autres paramètres contrôlent la normalisation des valeurs de E :

$$\text{New}(E) = \text{old}(E) \cdot \exp[8dU(\pi \sin \theta / \lambda)^2] / [\text{old}(E)^{-4} + E_{\max}^{-4}]^{0.25}$$

- **ANIS** : Introduction du caractère anisotrope.
- **AFIX** : Fixer les positions atomiques (pour générer les hydrogènes).
- **TREF**: n p

Par cette instruction, on définit le nombre (n p) de fois que la méthode directe a été utilisée dans la résolution de la structure. Ainsi la valeur par défaut de (n p) est 100 mais, pour les structures complexes il est nécessaire d'augmenter (n p) jusqu'à 500.

- **HKLF** : n s

La variable n définit la liste de données écrites pour le fichier "nom.hkl" en format 3I4, 2F8, 2
 n = 3 nous avons la liste : **h, k, l, F_o et σ (F_o)** où **F_o et σ (F_o)** sont respectivement le facteur de structure observé et son écart-type ;

n = 4 nous avons la liste : **h, k, l, (F_o)² et σ(F_o)²** dans le fichier "**nom.hkl**" où (F_o)² et σ(F_o)² sont respectivement le carré du facteur de structure observé et son écart-type.

S est un facteur de multiplication du facteur de structure observé et son écart-type suivant la valeur de n.

II.4. Affinement structural de la molécule M-nAa

II.1.3.2 Programme SHELXL :

Le programme SHELXL est un programme d'affinement des positions atomiques détectées par le programme SHELXS. Cet affinement est basé sur la méthode des matrices complètes et comprend quatre étapes :

II.1.3.2.1. Affinement des atomes non hydrogènes

Les coordonnées des atomes "lourds" localisés par SHELXS sont complétées par un facteur d'agitation thermique isotrope des atomes et affinées jusqu'à la stabilisation des valeurs telle que la pondération WGHT (affinement isotrope). L'agitation thermique est alors rendue anisotrope et l'affinement se poursuit jusqu'à une nouvelle stabilisation des valeurs. Cette stabilisation est considérée effective lorsque les variations des paramètres concernés sont inférieures à leur écart-type.

II.1.3.2.2 .Recherche des atomes d'hydrogène

Les atomes d'hydrogène sont ceux qui correspondent aux pics résiduels importants de la différence des densités électroniques observées et calculées à partir des atomes "lourds".

L'identification des atomes d'hydrogène se fait par Fourier-différence avec la commande MapsFOURIER MAP Slant Plane mais au cas où cette méthode présenterait des insuffisances, les atomes d'hydrogène sont placés à leurs positions théoriques.

II.1.3.3. Affinement de la structure complète

Les coordonnées des atomes d'hydrogène précédemment localisés sont introduites et affectées du coefficient d'agitation thermique isotrope des atomes "lourds" auxquels sont liés ces atomes d'hydrogène.

Le programme procède à un affinement anisotrope des paramètres des atomes "lourds", ceux des atomes d'hydrogène n'étant pas affinés. La structure est considérée comme satisfaisante lorsque le facteur de réliabilité est voisin de 6% et aussi lorsque les écart-types sur les coordonnées et sur l'agitation thermique sont supérieurs aux variations de ces paramètres entre deux cycles successifs.

II.1.3.3.1. Géométrie de la molécule

Les coordonnées des atomes étant connues, le programme SHELXL calcule les distances interatomiques, les distances intra et intermoléculaires, les plans moyens des atomes, les angles de valence et les angles dièdres. Cette nouvelle version du SHELXL analyse et fournit toutes les liaisons hydrogène contenues dans la structure.

II.1.3.3.2. Mode d'exécution du programme SHELXL

L'exécution du programme se fait par la commande **SHELXL** suivi de "nom" où "nom" est le titre donné aux deux fichiers d'entrée que sont les fichiers "nom.ins" et "nom.hkl". Après exécution du programme, on obtient trois fichiers caractérisés de fichiers de sortie qui sont : "**nom.res**", "**nom.lst**", "**nom.cif**", "**nom.fcf**", "**nom.pdb**" (Figure 1) tels que :

- le fichier "nom.ins" est en fait le fichier 'nom.res' de SHELXS, qui contient les instructions

d'exécution du programme, les paramètres de maille, les coordonnées atomiques ;

- le fichier "**nom.hkl**" est identique à celui du programme SHELXS
- le fichier "nom.lst" retrace les différents calculs effectués lors de l'affinement ;

- le fichier "nom.res" est en fait un fichier résultat ou fichier résumé contenant les données cristallines ;
- ♣ le fichier "**nom.cif**" contient tous les éléments de publication électronique produit par l'instruction ACTA et un fichier "**nom.fcf**" qui est un fichier des réflexions de format CIF produit par l'instruction LIST 4 qui est automatiquement générée par ACTA.
- ♣ L'instruction LIST 3 génère une carte de Fourier nous permettant d'identifier les atomes d'hydrogène.
- ♣ le fichier "nom.pdb" des résultats macromoléculaires produit par les instructions WPDB et LIST6 est utilisé par le programme SHELXPRO pour l'interface avec des programmes des protéines.

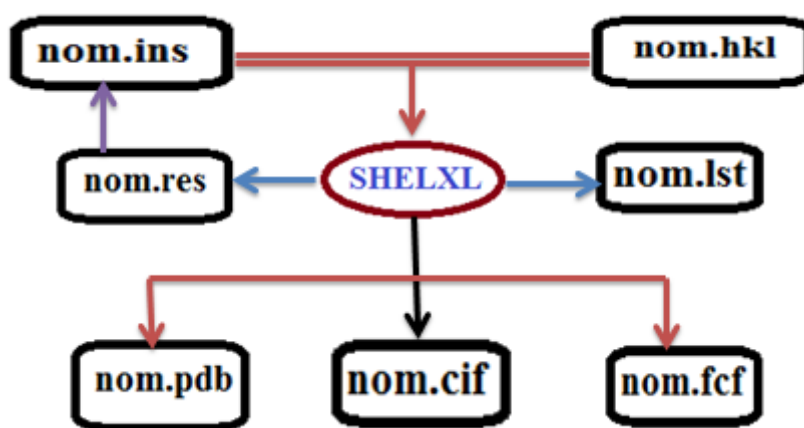


Figure. II.2.Schéma d'exécution du programme SHELXL

II.1.4. Description des commandes du programme SHELXL

II.1.4.1. Instructions générales du fichier "nom. ins"

Les instructions **TITL**, **CELL**, **ZERR**, **LATT**, **SYMM**, **SFAC**, **UNIT**, **HKLF** sont identiques à celles du fichier "nom.ins" du programme SHELXS. Cependant d'autres instructions s'y ajoutent notamment :

- **LS : n** Cette instruction donne le nombre (n) de cycle d'affinement par la méthode des moindres carrés avec matrice complète.
- **CGLS : n l s**

CGLS est identique à **LS** mais diffère dans la pratique. En effet, **CGLS** permet d'affiner tous

les paramètres en une seule fois et son exécution est beaucoup plus rapide que LS. CGLS est considéré comme la méthode d'affinement des macromolécules, par contre ne donne pas les écart-types des paramètres affinés donc on peut combiner les deux instructions comme suit :

On applique en premier CGLS et pour finir on utilise LS pour avoir les écart-types.

ANIS: Par cette commande, les atomes non hydrogène subissent un affinement anisotrope et sont générées des contraintes appropriées sur les positions spéciales pour les Uij si exigées.

➤ **OMIT : hkl**

Les réflexions h, k, l supposées appartenir à la liste des mauvaises réflexions sont complètement ignorées par le programme au cours de l'affinement. Cependant, il faudra exister des raisons objectives pour ignorer ces réflexions (ex : lorsque la radiation pour une raison quelconque subit une forte atténuation). Mais s'il est connu qu'une forte réflexion est incluse accidentellement dans le **fichier.hkl** avec une très faible intensité, il est conseillé de la supprimer de ce fichier plutôt que d'utiliser **OMIT**.

Cette forme de OMIT est compatible à l'instruction **ACTA**.

WGHT : Cette instruction est utilisée pour définir le poids de pondération (W) des réflexions.

➤ **BOND : atomnames**

La commande BOND donne les distances et les angles de liaisons des différents atomes du composé à étudier excepté les atomes d'hydrogène. Ces derniers peuvent être pris en compte par l'instruction BOND \$H. Ces valeurs seront stockées dans le fichier "nom.cif".

➤ **CONF : atomnames**

Les angles dièdres ainsi que leur écart-type sont calculés et fournis au fichier "nom.cif". Les atomes d'hydrogène n'interviennent pas dans la détermination de ces angles.

➤ **MPLA : na atomnames**

Par cette instruction, les plans moyens sont calculés pour les premiers atomes na nommés ainsi que leurs équations. Les angles de ces plans moyens sont également calculés. Ces

différentes valeurs sont contenues dans le fichier "nom.cif".

➤ **HTAB:** L'instruction HTAB existe sous deux formes :

- ✓ la première forme HTAB \$H analyse toutes les liaisons hydrogènes contenues dans la structure. En fait, cette analyse fournit les distances et angles des liaisons hydrogènes ;
- ✓ la seconde forme de HTAB fournit les liaisons hydrogènes D-H...A avec leurs écarts-types.
- ✓ ACTA génère le fichier d'information cristallographique "nom.cif". 2thetafull spécifie la valeur de l'angle 2θ pour lequel le programme calcule les différentes données. Si aucune valeur de l'angle 2θ n'est donnée, le programme utilise la valeur maximale de l'angle 2θ avec lequel les réflexions ont été mesurées.

➤ **AFIX :mn d[#] sof[11] U[10.08]**

L'instruction AFIX permet d'appliquer des contraintes ou de générer les atomes d'hydrogène en positions théoriques.

Le paramètre m désigne la nature des opérations géométriques effectuées avant le premier cycle d'affinement. Quand au paramètre n, il indique les contraintes appliquées pendant l'affinement par moindres carrés.

d détermine les longueurs de liaisons dans les groupes idéalisés, et les valeurs de sof l'échelle du facteur d'occupation et U dans la liste des atomes pour tous les atomes jusqu'à la prochaine instruction AFIX. U n'est pas appliqué si l'atome est déjà anisotropique, mais est utilisé si un atome isotropique est fait anisotropique en utilisant ANIS.

m = 0: Pas d'action.

m = 1: C-H un groupe tertiaire, l'atome C est censé avoir des liaisons avec seulement

trois autres atomes de carbones avec tous les angles X-C-H égaux. (AFIX 13)

m = 2: CH₂ idéalisé secondaire avec tous les angles X-C-H et Y-C-H égaux, et l'angle H-C-H déterminé par X-C-Y. (AFIX 23)

m = 3: CH₃ un groupe idéalisé avec des angles tétraédriques.

m = 4: C-H aromatique ou N-H un amide avec l'atome d'hydrogène sur la bissectrice de l'angle X-C-Y ou X-N-Y. (AFIX 43)

m = 5: Cinq atomes voisins non hydrogène sont installés sur un pentagone régulier, avec d = 1.42Å par défaut.

m = 6 : Six atomes voisins non hydrogène sont installés sur un hexagone régulier, avec $d = 1.39\text{\AA}$ par défaut.

m = 7: Identique à $m = 6$ pour la compatibilité avec SHELX-76.

m = 8: Groupe OH idéalisé, avec les angles X-O-H tétraédriques.

m = 9: Le groupe $X=\text{CH}_2$ ou $X=\text{NH}_2^+$ avec les atomes d'hydrogène dans le plan du plus proche substituant sur l'atome X. (AFIX 93)

m = 10: Pour les groupes de type pentaméthyl-cyclo-pentadienyl.

Cette instruction doit être suivie par les 5 carbones de l'anneau et ensuite les 5 carbones méthyl dans un ordre cyclique, pour que le premier groupe méthyl (atome 6) soit attaché au premier carbone (atome 1). La valeur par défaut de d est $1.42\text{\AA}$, avec la distance C-CH₃ fixée à $1.063\text{\AA}$ de d . Une variable métrique d'affinement de groupe rigide serait approprié (AFIX 109).

m = 11 : Groupe naphthalène idéalisé avec des liaisons égales (par défaut $d = 1.39\text{\AA}$).

Les atomes seraient numérotés comme un huit symétrique, commençant avec le carbone alpha suivi par le carbone beta, pourvu que les six premiers atomes décrivent un hexagone dans un ordre cyclique.

m = 12: Groupe méthyl désordonné idéalisé. Comme dans $m = 3$ mais avec la rotation de deux positions de l'un à l'autre par angle de 60° . AFIX 12n est convenable pour un méthyl para sur un groupe phényl sans substituant méta, et serait suivi par 6 atomes d'hydrogène.

m = 13: Groupe CH₃ idéalisé avec des angles tétraédriques. Si les coordonnées du premier atome hydrogène sont non nulles, elles définissent l'angle de torsion du groupe méthyl. Autrement un calcul de facteur de structure est exécuté et l'angle de torsion qui maximise la somme de la densité électronique calculée aux trois positions des hydrogènes.

m = 14: Groupe OH idéalisé avec l'angle X-O-H tétraédrique. SI les coordonnées de l'hydrogène sont non nulles, elles définissent l'angle de torsion. Autrement l'angle est choisi lequel maximise la densité électronique. Puisque cet angle de torsion est improbable pour être véritablement exact, l'usage d'un affinement du groupe tournant est recommandé (par exemple AFIX 147 avant un atome H)

m = 15: Groupe BH dans lequel l'atome de bore est lié à n'importe lequel des 4 ou 5 autres atomes comme une partie d'un fragment polyédrique. L'atome d'hydrogène est placé sur un vecteur qui représente la somme négative des vecteurs unités le long des 4 ou 5 autres liés à l'atome de bore.

m = 16: C-H acétylénique avec X-C-H linéaire.

n = 0: Pas d'action

n = 1: Les coordonnées, sof, et U (ou Uij pour un déplacement anisotrope) sont fixés.

n = 2 : sof et U (ou Uij) sont fixés, mais les coordonnées sont librement affinées.

n = 3 : Les coordonnées, mais pas sof ou U (ou Uij) 'montent' sur les coordonnées de l'atome précédent avec n qui n'est pas égal à 3. Les mêmes déplacements sont appliqués aux coordonnées des deux atomes, et les deux contribuent au calcul de la dérivée.

n = 4 : Cette contrainte est la même que n = 3 excepté que la distance X-H est libre à affiner. Cette contrainte exige une meilleure qualité des données que n = 3, mais tient compte pour les variations évidentes des distances X-H causées par la vibration et les liaisons. S'il y a plus qu'un hydrogène équivalent, les mêmes déplacements sont appliqués à chaque distance X-H équivalente (exemple aux 3 liaisons C-H dans un groupe méthyl).

n = 5: Les atomes voisins sont dépendent dans un groupe rigide. Ceci est automatiquement généré pour les atomes suivant un atome n = 6 ou n = 9, donc pas besoin d'être inclus spécialement à moins que ma été changé.

n = 6: L'atome voisin est l'atome pivot d'un nouveau groupe rigide, c'est-à-dire les autres atomes dans le groupe rigide tournent cet atome, les déplacements de translation sont appliqués à tous les atomes.

n = 7 : Les atomes suivants sont permis à monter immédiatement sur le précédent atome X et tourne autour de la liaison X-H, X doit être lié à un et un seul atome Y dans la liste de connectivité, ignorant les atomes n = 7. Cette instruction est destinée aux groupes -OH, -CH₃ et possiblement -CF₃.

n = 8 Cette contrainte est similaire à n = 7 excepté que la distance X-H peut aussi variée, les mêmes déplacements seront appliqués tout le long des liaisons X-H.

Ainsi seuls les angles X-Y-H, et H-X-H sont maintenus constants. Cette contrainte est utile pour les groupes -CF₃ ou -CH₃ avec des bonnes données.

n = 9 : Le premier atome pivot d'une nouvelle variable métrique du groupe rigide. Tel un groupe conserve sa forme mais peut se rétrécir ou se dilater uniformément. Il est utile pour les groupes C₅H₅ et BF₄, lesquels peuvent montrer appréciablement les vibrations raccourcissant des longueurs de liaisons.

L'ajustement et l'affinement du groupe rigide est particulièrement utile dans la première étape de l'affinement, les atomes non trouvés dans la solution de structure peuvent être donnés de coordonnées nulles, dans lequel cas ils seront générés du groupe rigide approprié. Un groupe rigide ou un ensemble d'hydrogènes dépendants doit toujours être suivi par 'AFIX 0' ou une instruction AFIX. L'oubli de 'AFIX 0' par erreur est une cause commune des erreurs. Le programme est capable de détecter et corriger certains cas évidents, mais dans beaucoup de cas ceci n'est pas logiquement possible.

➤ **HFIX : mn U[#] d[#]**

HFIX génère des instructions AFIX et des atomes d'hydrogènes liés aux atomes nommés, les paramètres étant comme spécifiés dans les instructions AFIX. HFIX doit précéder les atomes auxquels elle est appliquée. S'il y a plus d'une instruction HFIX concernant un atome donné, seule la première est appliquée. '**HFIX 0**' est permise, et peut être utilisée pour annuler les instructions **HFIX** suivantes pour un atome donné.

Ces instructions générales une fois définies, on établit une liste des atomes. Cette liste commence par les symboles des différents atomes suivis de leur numéro de position (comme indiqué dans la carte SFAC), de leurs coordonnées x, y, z, du facteur de localisation et des composantes isotropes ou anisotropes. Après cette liste, le fichier "nom.ins" est terminé par les commandes HKLF et END.

II.1.5. Résolution structurale de la molécule M-nAa(C₈H₈N₂O₃)

La molécule **M-Nitroacétanilide** de formule chimique C₈H₈N₂O₃. La figure II.1 donne un aperçu de la formule générale développée.

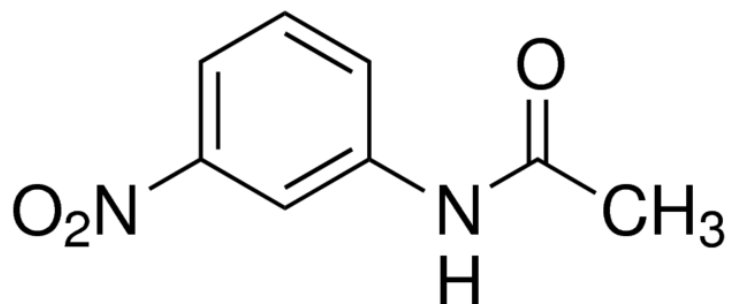


Figure. II.3. formule développée de la molécule **m-Nitroacetanilide** ($C_8H_8N_2O_3$)

De cette formule développée, nous prenons la formule brute (chimique) du composé **m-Nitroacétanilide** $C_8H_8N_2O_3$, et comme masse volumique du composé (densité) une valeur égale à 0.36 g/cm^{-3} .

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

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}} = \frac{\rho \cdot V \cdot N}{M}$$

M : Masse moléculaire;

V : Volume de la maille;

N : Nombre d'Avogadro;

ρ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)$$

Avec $C_8H_8N_2O_3$

$$a = 9.767(2) \text{ \AA}, b = 13.298(3) \text{ \AA} \text{ et } c = 13.272(3) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.00^\circ, \beta = 102.991^\circ(5) \text{ et } \gamma = 90.00^\circ$$

$$V = 1679.669(6) \text{ \AA}^3$$

$$\rho = 0.36 \text{ g/cm}^3$$

$$M = 180 \text{ g/mole}$$

On trouve : $Z = 8$

II.1.5.1. 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 logiciel WING X :

Par l'examen direct du fichier **filename.hkl** :

L'examen attentif du fichier **filename.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 [6] permettent de proposer un ou plusieurs groupes d'espace. Cet examen donne trois conditions de réflexion

$$0k0 \quad k = 2n$$

Le groupe d'espace étant alors **P2₁**

Nous avons ainsi, quatre positions générales [6]:

$$x, y, z ; \quad \bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$$

Les opérations de symétrie donnent la représentation suivante :

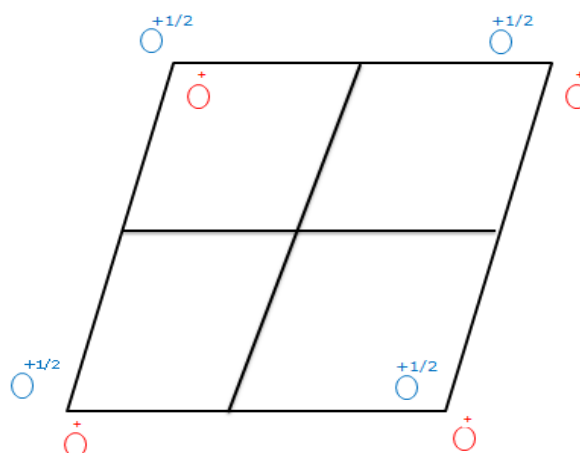


Figure. II.4 Présentation du groupe d'espace $P2_1$ dans un système cristallin monoclinique

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule $C_8H_8N_2O_3$ dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le tableau suivant :

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

LES PARAMETRES DE LA MOLECULE	
Temperature (K°)	293(2)
Formule chimique	$C_8H_8N_2O_3$
Masse moléculaire (g/mole)	180
LES PARAMETRES DE LA MAILLE	
a(Å)	9.767(2)
b(Å)	13.298(3)
c(Å)	13.272(3)
α (°)	90.00
β (°)	102.991(5)
γ (°)	90.00
Z	4
Groupe d'espace	$P2_1$
Longueur d'onde (Å)	0.7107
Volume (Å ³)	1679.669 (6)
Densité (g/cm ³)	0.36
DONNEES D'ENREGISTREMENT	
Nombre de réflexions mesurées	6994
H_{max} ; H_{min}	12 ; -12
K_{max} ; K_{min}	16 ; -17
L_{max} ; L_{min}	17 ; -17
2-Théta _{max}	54.00

II.1.5.2. Méthodes directes (Programme SHELXS)

La résolution structurale de la molécule $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ est effectuée en utilisant le programme SHELXS.

L'exécution du programme, SHELXS [7] pour la résolution structurale, nécessite la préparation de deux fichiers : **.ins** et **.hkl**. Le fichier d'instruction **filename.ins** (input file) doit contenir, dans cet ordre, les informations suivantes:

TITL –CELL –ZERR –LATT –SYMM –SFAC –UNIT –TREF –HKLF –END.

Le fichier d'instruction pour la structure $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ est le suivant :

Fichier $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$. INS

```
TITL C8H8N2O3 P21
CELL 0.71073 9.7670 13.2980 13.2720 90.000 102.991 90.000
ZERR 8.00 0.0020 0.0030 0.0030 0.000 0.005 0.000
LATT -1
SYMM -X,1/2+Y,-Z
SFAC C H N O
UNIT 64 64 16 24
HKLF 4
END
```

Le fichier obtenu de la structure $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.RES est le suivant :

FICHIER $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.RES

```
TITL C8H8N2O3 P21
CELL 0.71073 9.7670 13.2980 13.2720 90.000 102.991 90.000
ZERR 8.00 0.0020 0.0030 0.0030 0.000 0.005 0.000
LATT -1
SYMM -X,1/2+Y,-Z
SFAC C H N O
UNIT 64 64 16 24
OMIT 4.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
Q1 1 0.1506 0.3626 0.3558 11.000000 0.05 264.14
Q2 1 -0.1161 -0.1732 0.3588 11.000000 0.05 248.71
Q3 1 -0.4765 -0.3261 0.3550 11.000000 0.05 248.28
Q4 1 -0.2370 -0.3308 0.3442 11.000000 0.05 234.79
```

Q5	1	0.1516	0.2567	0.3781	11.000000	0.05	228.87
Q6	1	-0.1128	-0.2771	0.3397	11.000000	0.05	228.41
Q7	1	0.2710	0.2077	0.3814	11.000000	0.05	227.08
Q8	1	-0.3497	-0.1749	0.3795	11.000000	0.05	216.39
Q9	1	-0.0728	0.3740	0.3705	11.000000	0.05	207.21
Q11	1	-0.1978	-0.0171	0.4013	11.000000	0.05	199.34
Q12	1	-0.5861	-0.2792	0.3784	11.000000	0.05	197.44
Q13	1	-0.2838	0.0526	0.4203	11.000000	0.05	193.60
Q15	1	-0.2232	-0.1222	0.3832	11.000000	0.05	191.58
Q16	1	0.0890	0.0581	0.4030	11.000000	0.05	184.43
Q17	1	0.2775	-0.0673	0.4415	11.000000	0.05	177.43
Q18	1	0.2577	0.4124	0.3431	11.000000	0.05	177.13
Q19	1	-0.3489	-0.2795	0.3580	11.000000	0.05	175.07
Q22	1	0.0275	0.4122	0.3550	11.000000	0.05	166.90
Q24	1	-0.4131	0.0343	0.4024	11.000000	0.05	158.03
Q28	1	-0.4952	-0.4211	0.3371	11.000000	0.05	149.74
Q30	1	0.3928	0.3602	0.3463	11.000000	0.05	143.34
Q34	1	0.3852	0.2624	0.3569	11.000000	0.05	132.88
Q42	1	-0.0406	0.0238	0.4036	11.000000	0.05	117.61
Q43	1	0.2046	0.0494	0.4038	11.000000	0.05	116.24
Q49	1	-0.6999	-0.3309	0.3766	11.000000	0.05	98.44
Q56	1	0.0031	-0.3081	0.3345	11.000000	0.05	85.91
MOLE 2							
Q14	1	1.3462	-0.0513	0.1556	11.000000	0.05	193.55
Q20	1	0.9543	0.1574	0.1489	11.000000	0.05	173.46
Q21	1	1.2422	-0.4866	0.0803	11.000000	0.05	168.05
Q23	1	0.7402	0.2750	0.1401	11.000000	0.05	161.81
HKLF 4							
END							

Ce sont des pics de densité électronique élevée, et sont positionnés selon le premier atome dans la formule brute. Il s'agit généralement des atomes de carbone.

La figure II.3 montre le squelette de la molécule obtenue avec le programme Cameron

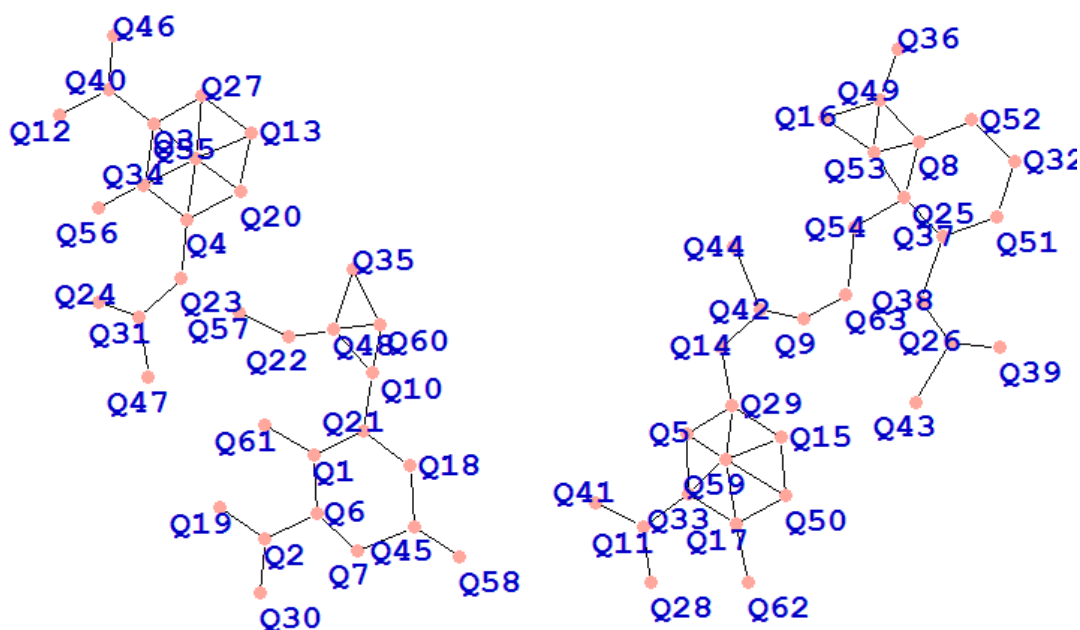


Figure.II.5. Pics de la densité électronique

Nous allons nous servir du fichier **C₈H₈N₂O₃.RES** pour voir quels sont ces pics qui représentent les **13** atomes lourds. Et l'information nous est donnée par le tableau (**Fichier .RES**) ci-après extrait de ce fichier. En observant la dernière colonne, les pics qui ont des intensités importantes partent du pic Q1 au pic Q62 comme nous l'avons indiqué par un trait rouge. A partir du graphique (figure II 3), nous sélectionnons les pics de numéros supérieurs 59 à l'aide de la souris et les effaçons à l'aide de la commande **Delete>SelectedAtoms** et nous obtenons le graphique décrit par la Figure II.4.

les résultats obtenus dans le fichier de sorties **shelx.lst** (distances et angles de liaisons), nous avons pu identifier les autres atomes.

Nous prenons, comme exemple, les pics Q4 et Q21. Nous remarquons que les longueurs moyennes des liaisons aromatique Car—Car sont égales à 1.38 Å, et ces valeurs, en les comparant aux distances théoriques inter atomiques, nous pouvons conclure que Q1 et Q2 ; Q27 et Q39 sont des carbones.

La même démarche est suivie pour identifier le pic Q1, c'est-à-dire, à partir de la valeur de la longueur de liaison Q1—Q35 étant égale à 1.22 Å et en se référant aux valeurs des distances théoriques, nous pouvons ainsi conclure que Q35 est un oxygène et que Q1 est un azote.

L'élimination des pics parasites a été basée sur les distances et angles de liaisons, ainsi que les valences des atomes. A titre d'exemple, les pics Q53, Q55, Q56, Q59, Q62, Q63 ; sont identifiés comme pics parasites.

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

```

FICHIERC8H8N2O3.RES
TITLC8H8N2O3 P21
CELL0.71073 9.7670 13.2980 13.2720 90.000 102.991 90.000
ZERR 8.00 0.0020 0.0030 0.0030 0.000 0.005 0.000
LATT -1
SYMM -X,1/2+Y,-Z
SFACC H N O
UNIT 64 64 16 24
OMIT 4.00 180.00
L.S. 4
FMAP 2
PLAN20
MOLE 1
Q1 1 0.1583 0.2531 0.3751 11.000000 0.05 246.69

```


Q2	1	0.1532	0.1519	0.3518	11.000000	0.05	219.55
Q3	1	0.0233	0.0981	0.3552	11.000000	0.05	219.19
Q6	1	0.3916	0.2482	0.3581	11.000000	0.05	207.15
Q7	1	-0.3493	0.7881	0.3641	11.000000	0.05	201.93
Q8	1	-0.2013	0.5317	0.4018	11.000000	0.05	198.19
Q9	1	-0.2181	0.6329	0.3827	11.000000	0.05	196.88
Q10	1	0.0882	0.4535	0.4026	11.000000	0.05	196.85
Q14	1	0.2597	0.0950	0.3394	11.000000	0.05	188.95
Q26	1	-0.3405	0.6862	0.3795	11.000000	0.05	167.61
Q27	1	-0.2433	0.8437	0.3467	11.000000	0.05	166.39
Q30	1	0.0148	0.0047	0.3392	11.000000	0.05	154.20
Q47	1	-0.4941	0.9287	0.3423	11.000000	0.05	122.71
.....							
MOLE 2							
Q4	1	0.5354	0.1744	0.8652	11.000000	0.05	212.61
Q5	1	0.6437	0.3377	0.8821	11.000000	0.05	211.31
Q11	1	0.9534	0.5576	0.9194	11.000000	0.05	194.67
Q12	1	0.7358	0.4966	0.9089	11.000000	0.05	193.22
Q23	1	0.8775	0.3488	0.8649	11.000000	0.05	171.98
Q29	1	0.5507	0.0762	0.8471	11.000000	0.05	157.40
.....							
HKLF 4							
END							

La forme de la molécule obtenue est proche de celle élaborée par le laboratoire, sauf que nous sommes en présence des positions parasites étrangères à la molécule. Ces dernières sont supprimées pour obtenir la molécule nette.

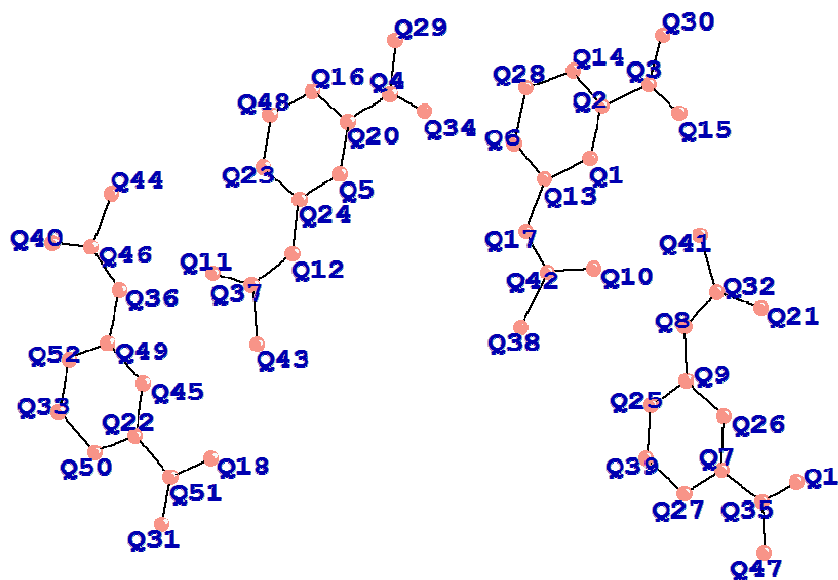


Figure II.6. Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule

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

Tableau II.2 Facteurs de confiance de la résolution.

N_o	N_v	R
4243	277	0.223

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 4080 à 2591 ; ainsi nous entamons l'affinement dans les conditions suivantes : **K = 0.82** **R = 22.3%**

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

La figure II.5 Représente la géométrie de la molécule $C_8H_8N_2O_3$, après résolution, obtenu sans tenir des atomes hydrogène.

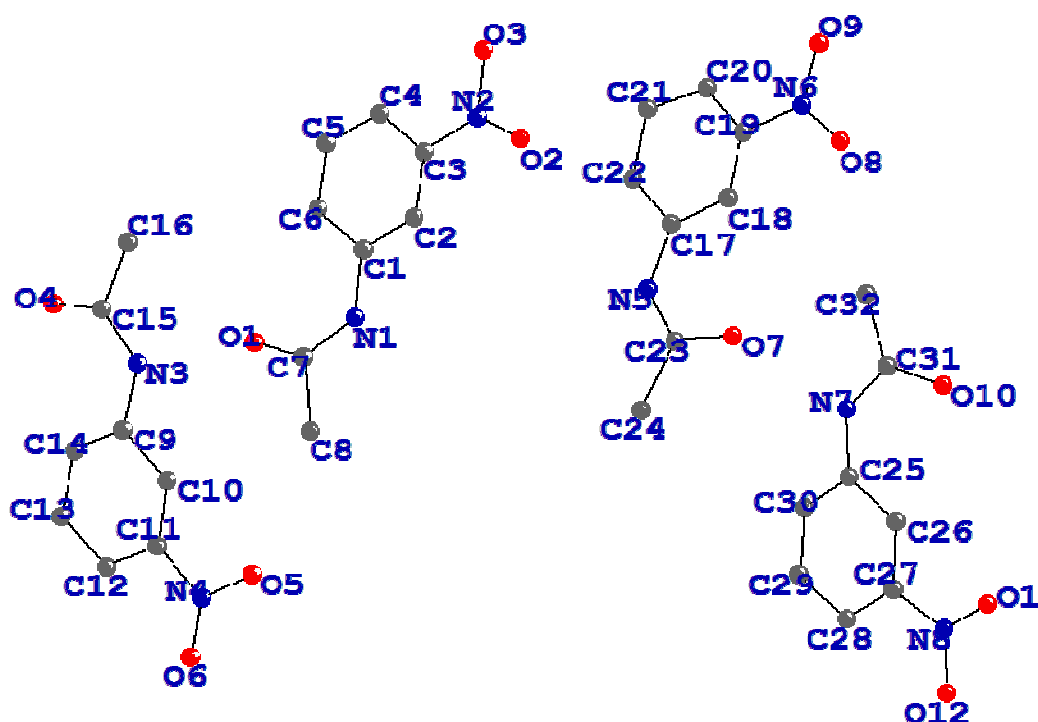


Figure .II.7. Structure de la molécule après la résolution

Nous avons jusqu'ici envisagé que des atomes immobiles, sans tenir compte de leurs vibrations. Nous procédons ensuite à l'identification des pics. Chaque pic intense représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute comme le montre le fichier:

```

FICHER C8H8N2O3.INS
TITL C8H8N2O3 P21
CELL 0.71073 9.7670 13.2980 13.2720 90.000 102.991 90.000
ZERR 8.00 0.0020 0.0030 0.0030 0.000 0.005 0.000
LATT -1

SYMM - X, 1/2 + Y, - Z
SFAC C H N O
UNIT 64 64 16 24
MERG 2
OMIT 2.00 60.00
FMAP 2
PLAN 20
BOND
WGHT 0.10000
L.S. 4
FVAR 1.00000
MOLE 1
C18 1 0.158300 0.253100 0.375100 11.00000 0.05000
C19 1 0.153200 0.151900 0.351800 11.00000 0.05000
N6 3 0.023300 0.098100 0.355200 11.00000 0.05000
C22 1 0.391600 0.248200 0.358100 11.00000 0.05000
C27 1 -0.349300 0.788100 0.364100 11.00000 0.05000
N7 3 -0.201300 0.531700 0.401800 11.00000 0.05000
C25 1 -0.218100 0.632900 0.382700 11.00000 0.05000
O7 4 0.088200 0.453500 0.402600 11.00000 0.05000
C17 1 0.281100 0.303600 0.373500 11.00000 0.05000
C20 1 0.259700 0.095000 0.339400 11.00000 0.05000
O8 4 -0.081200 0.143600 0.369700 11.00000 0.05000
N5 3 0.305200 0.405000 0.394300 11.00000 0.05000
O11 4 -0.576600 0.786100 0.374900 11.00000 0.05000
O10 4 -0.411100 0.476300 0.402400 11.00000 0.05000
C30 1 -0.111200 0.689300 0.358100 11.00000 0.05000
C26 1 -0.340500 0.686200 0.379500 11.00000 0.05000
C28 1 -0.243300 0.843700 0.346700 11.00000 0.05000
C21 1 0.388600 0.141600 0.337800 11.00000 0.05000
O9 4 0.014800 0.004700 0.339200 11.00000 0.05000
C31 1 -0.284600 0.459800 0.417900 11.00000 0.05000
N8 3 -0.478100 0.834300 0.357300 11.00000 0.05000
MOLE 2
N2 3 0.535400 0.174400 0.865200 11.00000 0.05000
C2 1 0.643700 0.337700 0.882100 11.00000 0.05000
O1 4 0.953400 0.557600 0.919400 11.00000 0.05000
N1 3 0.735800 0.496600 0.908900 11.00000 0.05000
C4 1 0.771600 0.192100 0.855900 11.00000 0.05000
O5 4 0.910200 0.899000 0.864200 11.00000 0.05000
C3 1 0.647500 0.237200 0.864300 11.00000 0.05000
C11 1 1.145600 0.879900 0.845200 11.00000 0.05000
C6 1 0.877500 0.348800 0.864900 11.00000 0.05000
C1 1 0.751800 0.395000 0.883700 11.00000 0.05000
O3 4 0.550700 0.076200 0.847100 11.00000 0.05000

```

O6	4	1.043600	1.034600	0.825900	11.00000	0.05000
C13	1	1.381600	0.860400	0.834900	11.00000	0.05000
O2	4	0.428600	0.197300	0.873300	11.00000	0.05000
N3	3	1.230800	0.615800	0.894200	11.00000	0.05000
C7	1	0.836700	0.565600	0.917200	11.00000	0.05000
O4	4	1.446900	0.547900	0.894400	11.00000	0.05000
C8	1	0.785800	0.672300	0.945900	11.00000	0.05000
HKLF		4				
END						

La valeur de R1 égal 10.08%, ce qui est normal puisque nous avons considéré tous les atomes lourds Oxygène et Nitrogène comme étant des atomes de Carbone. Alors nous allons nous servir du fichier **essai1.res** pour obtenir des informations utiles à l'affinement de notre structure. Dans le **tableau 7** suivant, nous pouvons remarquer qu'un autre schéma de pondération WGHT a été proposé tout juste en dessous. Concernant les atomes considérés comme des atomes de Carbone, nous pouvons voir la dernière colonne qui donne l'information sur leurs dimensions... Dans cette colonne du tableau, nous voyons que les atomes C1 ; C3 ; C4 et C8 ont des dimensions de valeurs anormales, ce qui nous amènerai à dire que ces atomes ne sont pas réellement des atomes de Carbone. En s'appuyant sur la formule brute de notre composé ($C_8H_8N_2O_3$), on ne peut que les remplacer par des atomes d'Oxygène (Figure .II.7).

Ce dernier affinement est réalisé en insérant l'instruction **ANIS** dans le fichier **essai1.res** pour le transformer en fichier **essai1.ins** afin d'effectuer le prochain affinement.

Les atomes d'hydrogène seront ajoutés à l'instruction **HFIX** si leurs positions sont déjà. Après avoir placé tous les atomes d'hydrogène, un autre affinement est effectué. Les informations sur cet affinement nous sont fournies dans le **Fichier $C_8H_8N_2O_3$. RES** où une autre valeur de WGHT, nous est proposée. Nous allons remplacer la valeur précédente de WGHT de ce fichier par la nouvelle valeur jusqu'à ce que ce paramètre se stabilise. Alors nous passons à l'affinement anisotrope tout en ajoutant les instructions telles que HTAB pour fournir les probables liaisons hydrogène, BOND \$H pour les longueurs de liaisons et les angles,

II.1.6. Affinement structural de la molécule M-nAa($C_8H_8N_2O_3$)

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.

On montre ici l'application pratique à l'affinement de la structure assez simple du composé **M-nAa**, (groupe d'espace $P2_1$, $Z = 8$). La structure est résolue en utilisant le programme **SHELXS**.

Les coordonnées de tous les 13 atomes (sans les atomes d'hydrogène) de la molécule sont ainsi obtenues.

Les facteurs de structure calculés avec ce modèle, en supposant un facteur de température isotrope égal pour tous les atomes ($U = 0.05 \text{ \AA}^2$), donne un facteur résiduel (RE) égal à 0.025. A la fin de cette phase, 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.

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:

$$\sum_i^N \omega_i \left| |F_{o_i}| - k_i |F_{c_i}| \right|^2 \quad \text{II} - 1$$

Pour cela on utilise le programme SHELXL[7] et son exécution nécessite la préparation de deux fichiers:

- ✓ Fichier **.ins** (les coordonnées et les instructions d'affinement).
- ✓ Fichier **.hkl** (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:

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

Cette formule montre qu'elle se présente comme une équation à 9N variables. Chacun des N atomes a 9 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 3.64%.

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: $R = 3.64\%$.

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 1.48 %.

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

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

N_o	N_v	R
1860	122	0.0148

N_o : nombre de réflexions indépendantes observées.

N_v : nombre de paramètres affinés.

R : facteur de réliabilité.

De nouveau le nombre de réflexions mesurées (N_o) est réduit de 1886 à 1860. La stabilité des paramètres variables au cours des cycles d'affinement est un critère d'arrêt de l'affinement.

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

Tableau II. 4 : Paramètres positionnels des atomes hydrogène de la molécule

Atomes	X	Y	Z	U_{iso}
H1	0.09100	-0.103066	0.585897	0.056973
H2	0.42390	0.043593	0.600811	0.056462
H4	0.24900	0.312894	0.668124	0.063378
H5	0.03670	0.228775	0.672343	0.083854
H6	0.017140	0.054078	0.641475	0.061977
H8A	0.269792	-0.280585	0.492241	0.092676
H8B	0.109902	-0.237215	0.523179	0.098151
H8C	0.234941	-0.293792	0.61503	0.086649

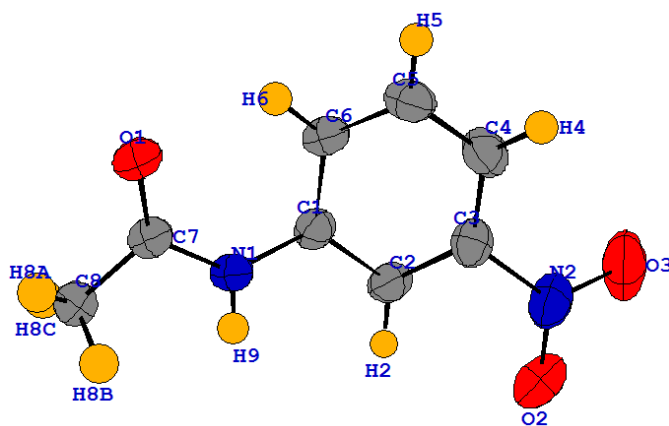


Figure .II.8. Structure finale de la molécule M-nAa après l'affinement

Le tableau II. 6 regroupe les paramètres d'agitation thermique anisotrope de différents atomes de la molécule étudiée.

Tableau II. 6: Paramètres d'agitation thermique anisotrope de la molécule

Atomes	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O1	0.037925	0.044324	0.106864	0.000614	0.024180	-0.004883
O2	0.055724	0.069698	0.108019	-0.020487	0.026566	-0.001061

O3	0.088065	0.045584	0.134335	-0.024059	0.013944	0.000990
N1	0.036823	0.034234	0.067213	-0.003227	0.017423	0.000424
N2	0.060152	0.044418	0.061121	-0.014365	0.009938	0.005155
C1	0.037309	0.034711	0.051517	0.001523	0.015616	0.004094
C2	0.039797	0.035736	0.050781	-0.000041	0.014572	0.002860
C3	0.048497	0.033452	0.049501	-0.002887	0.012432	0.003584
C4	0.074090	0.029632	0.069268	0.003523	0.023133	0.001335
C5	0.062815	0.040266	0.090885	0.014225	0.034736	0.001098
C6	0.043268	0.047721	0.079948	0.002708	0.027318	0.003610
C7	0.038309	0.039482	-0.000323	0.017117	0.000351	0.000351
C8	0.046151	0.041330	0.093961	-0.004024	0.022474	-0.012568

II.5. Modélisation moléculaire

II.2.1.Introduction

Pour le calcul théorique, la structure est optimisée aux niveaux 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 GAUSSIAN09 [8] 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). 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 se 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 [9-10].

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 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 si oui ou non vous avez trouvé le 'vrai' minimum de l'énergie pour la structure.

II. 2.2.Méthode de calcul de la Molécule Méta–Nitroacetanilide

Nous avons effectué ces calculs avec la base standard 6-31G+(d) du programme GAUSSIAN 09.

En utilisant la méthode HF et DFT ce forme gaz et avec solvant du même programme. Le choix de ces méthodes est dû à son efficacité dans le traitement de ce type de système.

Tableau II- 7 .Energie de la molécule Méta–Nitroacetanilide

Méthode	Gaz		Méthanol	
	6 - 31 G+(d)		6 - 31 G+(d)	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP
Energie (au)	-641.004	-644.789	-641.026	-644.102

Les calculs des énergies des molécules Méta–Nitroacétanilide à l'aide des méthodes HF,B3LYP au niveau 6-31G+ (d) à l'état gaze et avec solvant méthanol sont données au tableau .II.7

La conformation du **Méta–Nitroacetanilide** a été calculée à partir du deux méthodes B3LYPet HF avec jeux de bases 6-31G+ (d). La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une énergie minimale -644.789u.a à l'état gaze.obtenue à partir de la méthode DFT 6-31G+(d) alors que celle calculée à partir de HF / 6-31G+(d) a une énergie minimale de-641.026ua avec le solvant méthanol

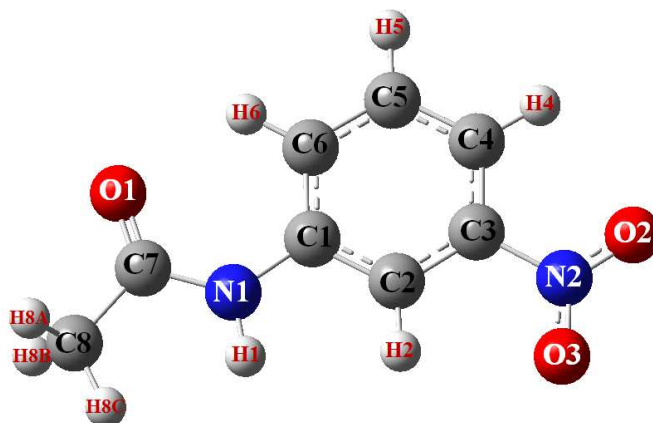


Figure II. 9. Structure optimisée de la molécule **Méta–Nitroacetanilide**

II. 2.3. Méthode de calcul de la Molécule Para–Nitroacetanilide

Les calculs des énergies des molécules **Para –Nitroacétanilide** à l’aide des méthodes HF,B3LYP au niveau 6-31G+ (d) à l’état gaze et avec solvant méthanol sont données au tableau .II.5

La conformation du**Para–Nitroacétanilide** a été calculée à partir du deux méthodes B3LYPet HF avec jeux de bases 6-31G+ (d). La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une énergie minimale -644.789u.a à l’état gaze.obtenue à partir de la méthode DFT 6-31G (d) alors que celle calculée à partir de HF / 6-31G+(d) a une énergie minimale de-641.026ua avec le solvant méthanol

La structureoptimisée de la molécule **Para–Nitroacétanilide** est illustrée sur la figure II.10.avec le nom de la molécule

Tableau .II.8.Energie de la molécule **Para–Nitroacetanilide**

Méthode	GAZ		METHANOL	
	6 - 31 G+(d)		6 - 31 G+(d)	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP
Energie (au)	-641.0045	-644.7908	-641.0232	-644.8077

La conformation du**Para–Nitroacétanilide**a été calculée à partir deux méthode DFT (B3LYP) et HF avec jeux de bases 6-31G+(d). La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une

énergie minimale -644.8077u .a) obtenue à partir de la méthode DFT/6-31G+(d) avec solvant méthanol ;alors que calculée à partir de HF /6-31G(d) se forme gaze a une énergie minimale de (-644.7908u .a.).

La géométrie de la molécule **Para-Nitroacetanilide** a été optimisée à l'état fondamental par la méthode HartreeFock et la méthode de théorie fonctionnelle de la densité DFT, utilisant la bases 6-31G (d) avec solvant et se forme gaz. La structure optimisée qu'on va étudier est illustrée sur la figure II. 2 suivantes :

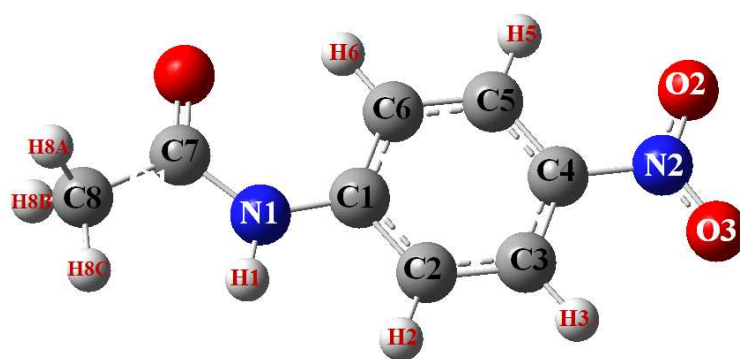


Figure II. 10. Structure optimisée de la molécule **Para-Nitroacetanilide**

II. 2.4. Méthode de calcul de la Molécule **Ortho-Nitroacetanilide**

Les géométries de la molécule **Ortho-Nitroacetanilide** ont été optimisées en état fondamental par le méthode HartreeFock et la méthode de théorie fonctionnelle de la densité DFT, utilisant la bases 6-31G+(d).

Une optimisation de la géométrie va ajuster les longueurs des liaisons et des angles de la molécule **Ortho-Nitroacetanilide** jusqu'à ce qu'un minimum soit atteint. Ceci est la partie la plus basse de la surface d'énergie potentielle.

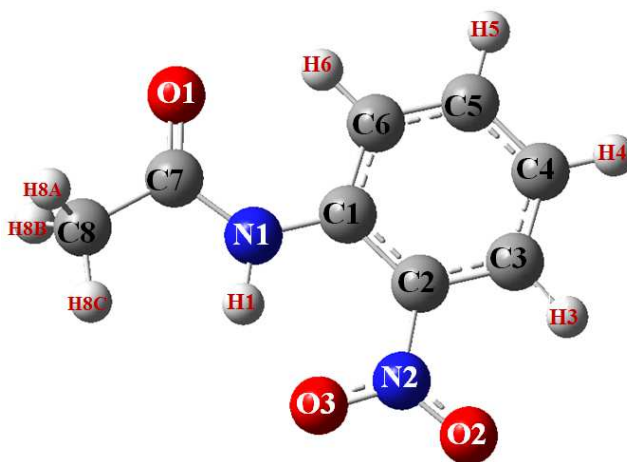
Après avoir réalisé un calcul pour trouver une structure optimisée pour la molécule **Ortho-Nitroacetanilide** avec solvant méthanol et se forme gaz , il est toujours nécessaire de confirmer si oui ou non vous avez trouvé le 'vrai' minimum de l'énergie pour la structure.

Nous avons effectué les calculs avec la base standard 6-31G+(d) du programme GAUSSIAN 09.

Le choix de ces méthodes est dû à son efficacité dans le traitement de ce type de la molécule

Tableau .II.9.Energie de la molécule **Ortho–Nitroacetanilide**

	GAZ		METHANOL	
	6 - 31 G+(d)		6 - 31 G+(d)	
Méthode	HF	B3LYP	HF	B3LYP
Energie (au)	-640.997	-644.786	-641.0148	-644.800

Figure II. 11. Structure optimisée de la molécule **Ortho –Nitroacetanilide**.

La conformation de la **Ortho–Nitroacetanilide** de formule chimique $C_8H_8N_2O_3$ a été calculée à partir de deux méthodes DFT/B3LYP et HF avec jeux de bases 6-31G+(d) se forme gaz et avec solvant méthanol.

La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une énergie minimale -644.800 au (gaz forme), obtenue à partir de la méthode DFT/6-31G+(d) alors que calculée à partir de HF/6-31G+(d) a une énergie minimale de -644.786 u.a (avec solvant méthanol).

Les structures optimisées qu'on va étudier seront illustrées dans les figures .II .9 suivantes

II.2. MODELISATION MOLECULAIRE DE Para- et Ortho-Nitroacetanilide

Introduction

Molécule P-nAa

Molécule O-nAa

II.3. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DES MOLECULES M-nAa, P-nAa et O-nAa

Introduction

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

Le choix de la méthode de calcul est l'outil le plus important pour reproduire des résultats expérimentaux ou encore pour offrir des données satisfaisantes à l'application mais le choix de la base d'orbitales atomiques et aussi un autre outil d'une importance à ne pas négliger. Une base mal adaptée à un type de calcul peut aboutir à des résultats désastreux. Une base d'OA infinie est la solution idéale pour tout calcul mais l'accès à de telle base est quasi-impossible. Seules les bases d'OA finies sont accessibles.

La grande majorité des optimisations de géométrie réalisées avec GAUSSIAN09 [1] 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). L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds c'est à dire d pour les orbitales p, f pour les orbitales d, etc. (Ce qui permet une bonne adaptation à l'environnement de l'atome).

Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie de $C_8H_8N_2O_3$, 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 le fonctionnelle (DFT/B3LYP) avec jeux de bases 6-31G+(d). 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 [2,3].

La résolution de la structure (DRX) conduit aux coordonnées des positions atomiques x_i , y_i , z_i , mais le plus intéressant pour nous les chimistes est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. A cet effet, on décrit la structure par ses longueurs de liaisons, angles de valence ainsi que les angles de torsion. Le calcul des distances interatomiques, des angles de valence et de torsion a été effectué à l'aide du programme SHELXL 2014.

Lorsque l'analyse de la structure (DRX) est complète, nous devons exprimer nos résultats en termes de géométrie moléculaire et disposition des atomes les uns par rapport aux autres. La présente partie de l'analyse inclut la détermination des longueurs de liaison, angles de valence, et les angles de torsion.

III.1.2. Longueurs des liaisons chimiques

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

La longueur de la liaison AB est donnée par :

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

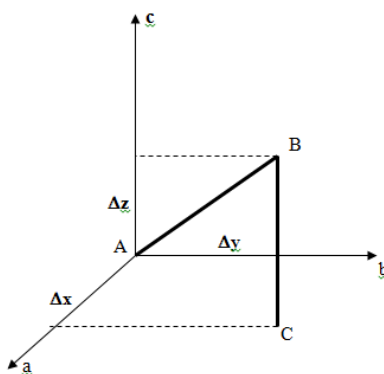


Figure .III.1. Représentation des distances interatomiques

III .1.3. Cas de la molécule Méta–Nitroacétanilide

III.1.3. 1. Longueur de liaison

Les distances interatomiques avec leurs erreurs (RX) sont résumées dans le **tableau.1**.

A partir des résultats de l'analyse structurale (DRX), on remarque qu'ils sont comparables à ceux donnés dans la littérature à savoir : Les distances C- C au sein du cycle benzénique varient autour d'une valeur moyenne de 1.39 Å, la distance N1-C1 [1.405Å], N2-O1 [1.214Å] et O2-N2 [1.22Å].

Tableau.III.1. longueurs de liaisons (Å) de **M-nAa** obtenues par DRX, HF et B3LYP

Solvant			6-31G+ (d)			
Distance (Å)			Gaz		Méthanol	
Atome1	Atome2	X ray	HF	B3LYP	HF	B3LYP
C1	C2	1.387(2)	1.387	1.400	1.385	1.402
C2	C3	1.369(3)	1.368	1.389	1.384	1.392
C1	C6	1.404(2)	1.403	1.407	1.392	1.407
C3	C4	1.375(2)	1.375	1.392	1.381	1.396
C4	C5	1.369(2)	1.368	1.377	1.385	1.393
C5	C6	1.367(3)	1.367	1.395	1.385	1.397
C7	C8	1.497(1)	1.496	1.521	1.509	1.515
C7	O10	1.212(2)	1.212	1.221	1.208	1.232
N2	O1	1.214(2)	1.217	1.229	1.196	1.234
N2	O2	1.225(3)	1.226	1.231	1.196	1.235
N1	C1	1.405(3)	1.404	1.407	1.411	1.407
N1	C7	1.344(2)	1.345	1.353	1.356	1.375
N2	C3	1.468(2)	1.468	1.472	1.458	1.467

Dans le cas de la méthode B3LYP/6-31G+(d) et HF/6-31G+(d) dans le solvant ce forme Gaz et dans le solvant méthanol les plus courtes longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ du cycle aromatique et correspondent à $C1-C2 = 1.389 \text{ Å}$ et $C11-C12 = 1.389 \text{ Å}$ et $C1-C2 = 1.387 \text{ Å}$, $C4-C5 = 1.389 \text{ Å}$, $C11-C12 = 1.389 \text{ Å}$ pour la base DFT/6-31G**. Aussi les résultats de calcul obtenus à partir de base 6-31G+(d) au niveaux de la méthode DFT trouvent que les plus longues longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ et correspondent à $C1-C6 = 1.414 \text{ Å}$ pour la la base 6-31G+(d).

A partir de ce tableau on constate aussi que les longueurs de liaison obtenues au niveau des calculs ab initio, en utilisant la base 6-31G+(d) sont inférieures par rapport à celles obtenues.

Le **tableau. III.1** montre que l'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison est 0.03 Å pour la base 6-31G+(d).

III.1.3. 2. 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 :

$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = AB \cdot AC \cos \gamma$$

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

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 :

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C}{ABAC}$$

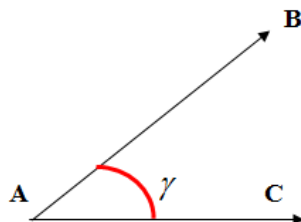


Figure .III.2. Représentation des angles de valence.

Les valeurs des angles de valence et leurs erreurs sont présentées dans le **tableau.III.2.A** partir des résultats de l'analyse structurale (DRX), les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de 120° . Des écarts de 1.7° par rapport à l'expérience sur les angles de liaison par rapport aux résultats de calcul sont trouvés avec les trois bases. Dans cette comparaison, les angles de liaison des atomes d'hydrogène n'ont pas été pris en compte.

Tableau .III.2. Angles de valence en ($^\circ$) de **M-nAa** obtenus par DRX, HF et DFT

Angles ($^\circ$)				6-31G+(d)			
				Gaz		Méthanol	
Atome1	Atome2	Atome3	X ray	HF	B3LYP	HF	B3LYP
C1	N1	C7	128.70(1)	128.64	128.76	126.13	126.14
O2	N2	O3	123.24(1)	123.26	124.58	123.72	123.38
O2	N2	C3	118.88(1)	118.89	117.75	118.08	118.21
O3	N2	C3	117.88(1)	117.83	117.66	118.19	118.39
N1	C1	C2	116.76(1)	116.75	117.21	118.38	116.97
N1	C1	C6	124.49(1)	124.50	123.34	121.99	123.76
C2	C1	C6	118.75(1)	118.73	119.35	119.58	119.26
C1	C2	C3	118.85(1)	118.84	119.21	118.77	119.09
N2	C3	C2	117.87(1)	117.83	118.26	118.32	118.25
N2	C3	C4	118.74(1)	118.77	119.18	118.92	119.03
C2	C3	C4	123.40(1)	123.39	122.55	122.75	122.70
C3	C4	C5	116.92(1)	116.95	117.55	117.70	117.47
C4	C5	C6	122.29(1)	122.28	121.60	120.87	121.48
C1	C6	C5	119.76(1)	119.75	119.71	120.30	119.98
O1	C7	N1	123.49(1)	123.49	123.78	122.92	123.29
O1	C7	C8	121.64(1)	121.66	121.90	121.64	121.64
N1	C7	C8	114.86(1)	114.83	114.29	115.41	115.06

Un écart de 0.66 (°) de l'angle par rapport à l'expérience est trouvé avec la méthode HF et la base 6-31G+(d). Cet écart toujours par rapport à l'expérience est meilleur avec celui calculé par les autres bases.

III.1.3.3. 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, **Figure .III.3**, A partir de cette définition :

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

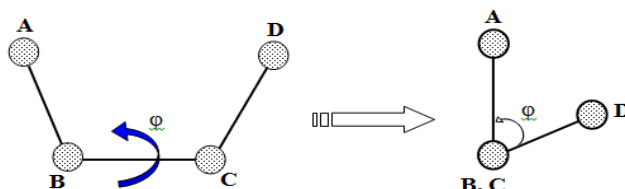


Figure .III.3. Schéma descriptif d'un angle de torsion.

Les valeurs des angles de torsion et leurs erreurs sont présentées dans le **tableau.III.3**.

Tableau.III.3. Angles de torsion en (°) de **M-nAa** obtenus par DRX.

Angles (°)					6-31G+(d)			
					Gaz		Méthanol	
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	X ray	HF	B3LYP	HF	B3LYP
C7	N1	C1	C2	172.53(1)	172.49	-179.68	172.48	179.99
C7	N1	C1	C6	-7.69(2)	-7.68	0.34	-7.69	-0.01
C1	N1	C7	O10	1.17(2)	1.16	-0.63	1.17	0.01
C1	N1	C7	C8	-178.28(1)	-178.27	178.22	-178.28	179.99
O11	N2	C3	C2	-1.09(1)	-1.00	-0.01	-1.00	-0.01
O11	N2	C3	C4	178.70(1)	178.83	179.99	178.82	179.98
O12	N2	C3	C2	178.19(1)	178.21	179.99	178.21	179.99
O12	N2	C3	C4	-2.01(1)	-2.05	0.001	-2.04	-0.01
N1	C1	C2	C3	-178.83(1)	-179.79	-179.99	178.73	179.99
C6	C1	C2	C3	1.39(1)	1.32	-0.01	1.32	-0.01
N1	C1	C6	C5	178.32(1)	178.30	179.99	178.31	-179.79
C2	C1	C6	C5	-1.92(1)	-1.88	0.01	-1.88	0.01
C1	C2	C3	N2	-179.80(1)	-178.78	-179.98	-178.78	180.00
C1	C2	C3	C4	0.42(2)	0.49	0.01	0.48	0.01
N2	C3	C4	C5	178.55(1)	178.57	179.99	178.58	-179.99
C2	C3	C4	C5	-1.67(2)	-1.70	0.01	-1.71	0.01

C3	C4	C5	C6	1.11(2)	1.10	-0.01	1.10	-0.01
C4	C5	C6	C1	0.65(2)	0.65	-0.01	0.59	-0.02

III.1. 3.4.Liaison d'hydrogène

La liaison d'hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée $D-H\cdots A$ où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. Elle est formée quand l'électronégativité définie par Pauling[4], de D relativement à H dans la liaison covalente D-H est de telle sorte que l'électron de H est déplacé vers D de façon à ce que l'atome d'hydrogène soit partiellement chargé. Pour qu'un atome A soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons π polarisables. La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de Van Der Waals[5], et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente alors qu'une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals. On définit la liaison hydrogène par trois variables :

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

Il existe une relation entre l'interaction $H\cdots A$ et l'angle $D-H\cdots A$, plus l'interaction $H\cdots A$ est forte plus l'angle $D-H\cdots A$ est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles

Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites homonucléaires et quand D et A sont différents elles sont dites hétéro nucléaires.

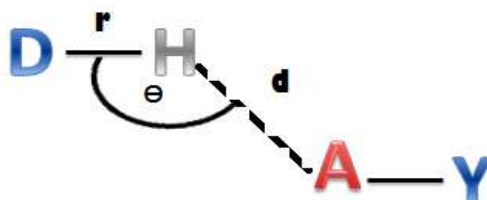


Figure III-4: les trois paramètres géométriques

Tableau .III.4. Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles [6]

	Liaisons fortes	Liaisons modérées	Liaisons faibles
Natures de l'interaction	Plutôt covalente	Plutôt électrostatique	Electrostatique
Longeurs de liaison	A-H~H...B	A-H<H...B	A-H<<H...B
d(H...B)(Å)	~1.2-1.5	~1.5-2.2	~2.2-3.2
d(A-B)(Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.2
Angle a (°)	175-180	130-180	90-150
Energie de liaison(kcal.mol ⁻¹)	14.35-40.67	4.07-14.35	< 4.07
déplacement relatif en IR des fréquences de vibration (cm ⁻¹)	25%	10 – 15%	< 10%

III. 1. 3 .4 .1. Interactions intermoléculaires type C-H...O

les liaisons hydrogène de type C-H...O ont des implications structurales importantes au niveau des systèmes supramoléculaire en chimie du cristal . en effet , une interaction ayant des conséquences prévisibles [7] sur les structures dans le cristal avec des propriétés particulières . Aux issues biologiques, les études des liaisons hydrogènes faibles ont progressé naturellement de la chimie à la biologie structurale .la technologie en cristal traite l'assemblage supramoléculaire d'un certain type .L'identification récepteur-ligand est un assemblage supramoléculaire d'un autre type , ce qui a été constaté par G.R .Desiraju[7] et D'autres que des concepts au sujet des Liaisons de type C-H ...O et d'autres interactions faibles résultant de la technologie en cristal et de la chimie structurale peuvent être commodément appliqués à la conception raisonnable de drogue [8] , en particulier à la compréhension des arrangements aux niveaux des structures protéinique , à la fixation de ligand et au criblage virtuel. Des investigation sont montré que tout type de liaison C-H...O ne correspond pas à des liaisons hydrogènes et l'est seulement si des conditions de distances et d'angles données leurs sont respectées [9-10] .les contacts intermoléculaire entre les groupes démontrent l'intérêt de ce type de liaisons dans de nombreux processus comme précédemment décrit. Nous présentons dans le tableau.III.5 les conditions de distances et d'angles pour ce type de liaison intermoléculaire.

Tableau III .5. Les paramètres de liaison hydrogène type C-H...O définis dans la littérature .

Distance C...O (Å)	Distance H...O (Å)	Angle C- H...O (°)	Angle H ...O-C (°)	références
3.4±0.2	2.6±0.2	134±22	-	[11]
3.15	2.63 à 2.79	100±109	91±110	[12]
3.43	2.50	>90	-	[13]
< 3.5	-	>130	-	[14]
3.0 à 4.0	2.2 à 2.5	>90	-	[15]
3.0 à 4.0	<2.8	>110	120 à 140	[16]

Expérimentalement, la technique de diffusion de neutron appliquée au système cristallin de la molécule **Meta-Nitroacetinalidine** a permis de mesurer les paramètres structuraux reportés sur la **figure .III.5**

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes sont présentés dans le **tableau.III.6**.

Tableau.III.6. Liaisons d'hydrogène obtenues par DRX

D – H...A	D – H (Å)	D – A (Å)	H – A(Å)	D – H...A (Å)	Type
C26 -H26...O10	1.080	2.863	2.339	123.98	INTRA
N3 -H3 ...O1	1.076	2.897	1.821	178.73	INTER
C16 -H16A ...O1	1.080	3.451	2.601	147.75	INTER
C6 -H6 ...O1	1.080	2.873	2.318	108.45	INTRA
N7 -H7 ...O7	1.030	2.947	2.230	174.11	INTER
C32 -H32A ...O7	1.080	3.455	2.604	147.87	INTER
C18 -H18 ...O7	1.080	2.865	2.276	110.26	INTRA
C14 -H14 ...O4	1.080	2.834	2.735	93.04	INTRA

Positionséquivalents :

(0) x,y,z	(6) -x,+y+1/2,-z+1
(1) x+1,+y,+z	(7) x-1,+y-1,+z
(2) x,+y+1,+z	(8) -x+1,+y-1/2,-z+1
(3) x-1,+y,+z	(9) -x+2,+y-1/2,-z
(4) x,+y-1,+z	(10) -x,+y-1/2,-z+1
(5) x-1,+y+1,+z	

Les différentes liaisons hydrogène possibles dans le composé **M-nA** sont représentées sur la figure 4 par des traits discontinus. Ces liaisons sont responsables de l'empilement moléculaire dans la maille élémentaire.

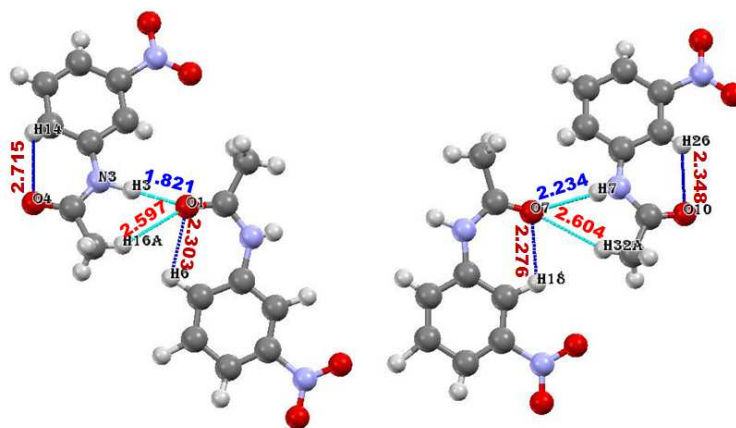


Figure.III.5. Liaison hydrogène de la molécule **M-nA**

III. 1. 3 .4 . 2. Empilement moléculaire cristallin

La figure.III.5. Illustre l'empilement moléculaire dans la maille. Cette représentation montre qu'il y a deux molécules par maille ce qui confirme que notre groupe d'espace est bien $P2_1$ avec deux molécules par maille. Les deux positions sont symétriques l'une par rapport à l'autre. Ces résultats attestent de la qualité du spectre et l'efficacité des modèles utilisés lors de la résolution et l'affinement structural.

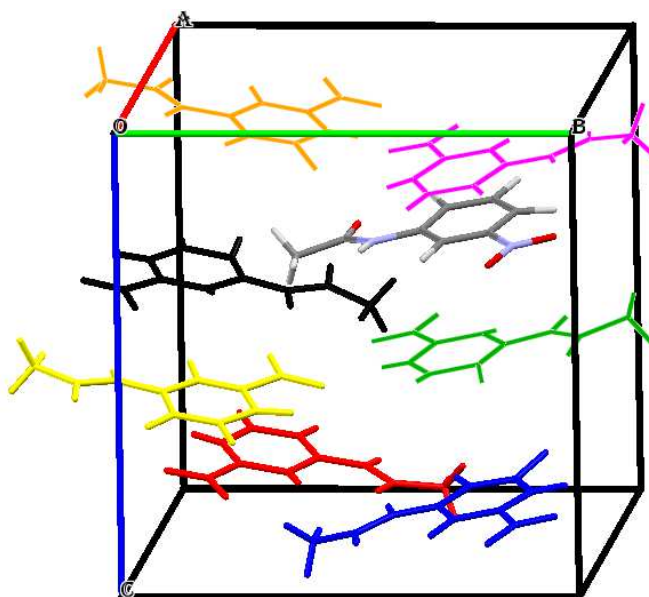


Figure .III.6 .Empilement de la molécule **Meta-nAa** dans la maille cristalline.

III .1.3. Cas de la MoléculePara–Nitroacétanilide

III .1.3. 1. Longueur de liaison

Le calcul des distances interatomiques hydrogène et non hydrogène, a été effectué à l'aide du logiciel Gaussian09 par deux méthodes HF et B3LYP, en utilisant la base 6-31G+(d).

Les distances interatomiques sont résumées dans le **tableau .III.7.**

Tableau .III.7.longueurs de liaisons de la molécule **Para-nAa**

Distance (Å)			6-31G+ (d)			
			Gaz		Méthanol	
Atome1	Atome2	X-ray[17]	HF	B3LYP	HF	B3LYP
C1	C2	1.401	1.380	1.394	1.387	1.403
C2	C3	1.394	1.382	1.392	1.384	1.392
C1	C6	1.401	1.384	1.407	1.393	1.408
C3	C4	1.386	1.392	1.394	1.382	1.395
C4	C5	1.385	1.394	1.394	1.385	1.393
C5	C6	1.386	1.380	1.397	1.386	1.397
C7	C8	1.501	1.520	1.529	1.517	1.526
C7	O1	1.206	1.194	1.222	1.206	1.245
N2	O2	1.225	1.194	1.230	1.196	1.246
N2	O3	1.225	1.195	1.233	1.196	1.245
N2	C4	1.458	1.450	1.408	1.408	1.406
N1	C1	1.376	1.393	1.384	1.361	1.381
N1	C7	1.486	1.474	1.471	1.458	1.468

III .1.3. 2. Angle de valence :

Le calcul des angles de valence a été effectué à l'aide du programme de Gaussian 09 par deux méthodes Hartree-Fock et B3LYP, en utilisant la base 6-31G+(d). Le **tableau III.8** regroupe les différents résultats trouvés pour les angles de valence concernant la molécule **Para-nAa**.

Tableau.III.8 .Angles de valence de la molécule Para-nAa

Angles (°)				6-31G+(d)			
				Gaz		Méthanol	
Atome1	Atome2	Atome3	X-ray [17]	HF	B3LYP	HF	B3LYP
C1	N1	C7	128.32	129.01	129.13	126.89	129.48
O1	N2	O2	125.12	124.66	124.39	123.70	123.53
O2	N2	C4	118.52	117.73	117.76	118.21	118.33
O3	N2	C4	118.82	117.60	117.84	118.07	118.13
N1	C1	C2	118.56	116.86	117.09	118.06	117.08
N1	C1	C6	122.78	123.96	123.55	122.50	123.78
C2	C1	C6	120.25	119.16	119.35	119.39	119.13
C1	C2	C3	119.72	119.34	119.26	118.90	119.17
N2	C4	C3	120.65	118.21	118.25	118.27	118.25
N2	C4	C5	118.12	119.11	119.22	118.90	119.03
C2	C3	C4	119.43	122.67	122.52	122.81	122.70
C3	C4	C5	120.85	117.29	117.51	117.54	117.43
C4	C5	C6	117.85	121.68	121.64	121.06	121.51
C1	C6	C5	118.35	119.82	119.69	120.27	120.03
O1	C7	N1	122.68	123.49	123.26	122.84	123.22
O1	C7	C8	121.20	122.65	122.43	123.25	123.17
N1	C7	C8	112.32	113.54	114.28	113.89	113.60

III .1.3. 3. Angle de torsion :

Le calcul des angles de torsion a été effectué à l'aide du programme de Gaussian09 par deux méthodes Hartree- Fock et B3LYP, utilisant la base 6-31G+(d). Les angles de torsion sont résumés dans le tableau .III.9.

Tableau .III.9Angle de torsion de la molécule **Para-nAa**

				6-31G+(d)			
Angles (°)				Gaz		Méthanol	
Atome1	Atome2	Atome3	Atome4	HF	B3LYP	HF	B3LYP
C7	N1	C1	C2	179.40	178.94	174.80	177.05
C7	N1	C1	C6	-0.64	-1.10	-3.40	-3.17
C1	N1	C7	O1	0.82	1.78	5.20	3.90
C1	N1	C7	C8	-178.76	-177.28	-174.32	-176.02
O2	N2	C3	C2	179.96	179.90	-178.05	-179.98
O2	N2	C3	C4	-0.04	0.01	1.50	0.05
O3	N2	C3	C2	-0.03	-0.13	1.97	-0.05
O3	N2	C3	C4	179.95	179.97	-178.46	179.98
N1	C1	C2	C3	179.96	179.95	177.85	179.69
C6	C1	C2	C3	0.01	0.01	-0.01	-0.09
N1	C1	C6	C5	-179.95	-179.95	-178.55	-179.83
C2	C1	C6	C5	-0.01	-0.01	-0.79	-0.06
C1	C2	C3	N2	179.99	179.97	-179.70	-179.88
C1	C2	C3	C4	0.01	0.02	0.74	0.18
N2	C3	C4	C5	179.99	-179.97	179.79	179.95
C2	C3	C4	C5	-0.01	-0.01	-0.66	-0.11
C3	C4	C5	C6	0.01	0.01	-0.16	-0.05
C4	C5	C6	C1	0.01	0.06	0.88	0.14

III .1.3.Cas de la Molécule Ortho-nAa

III .1.4. 1. Longueurs des liaisons

Le calcul des distances interatomiques de la molécule C, a été effectué à l'aide du logiciel Gaussian 09 par deux méthodes Hartree- Fock et B3LYP, en utilisant la base 6-31G+(d) .

Les distances interatomiques, sont résumées dans le tableau .III.11.

Tableau .III.11.longueurs de liaisons de la molécule **Ortho-nAa**

Solvant		6-31G+ (d)			
Distance (Å)		Gaz		Méthanol	
Atome1	Atome2	HF	B3LYP	HF	B3LYP
C1	C2	1.390	1.402	1.402	1.402
C2	C3	1.380	1.391	1.392	1.392
C1	C6	1.394	1.407	1.409	1.408
C3	C4	1.381	1.394	1.396	1.396
C4	C5	1.384	1.394	1.392	1.393
C5	C6	1.387	1.397	1.397	1.397
C7	C8	1.519	1.525	1.521	1.520
C8	C9	1.527	1.537	1.542	1.541
C9	C1	1.528	1.532	1.530	1.532
C7	O1	1.198	1.224	1.233	1.233
N2	O1	1.193	1.231	1.235	1.234
N2	O2	1.195	1.233	1.234	1.235
N1	C1	1.405	1.409	1.407	1.407
N1	C7	1.368	1.383	1.376	1.376
N2	C3	1.462	1.474	1.466	1.467

III .1.4.2 .Angle de valence

Le calcul des angles de valence de la molécule **Ortho-nAa** à été effectué à l'aide du programme de Gaussian 09 par deux méthodes Hartree-Fock et B3LYP, en utilisant la base 6-31G+(d) .

Les angles de valence sont résumés dans le tableau.III.12.

Tableau .III.12. Angles de valence de la molécule **Ortho-nAa**

Angles (°)			6-31G+(d)			
			Gaz		Méthanol	
Atome1	Atome2	Atome3	HF	B3LYP	HF	B3LYP
C1	N1	C7	129.00	129.07	129.41	129.40
O2	N2	O3	124.66	124.39	123.38	123.37
O2	N2	C3	117.60	117.75	118.21	118.20
O3	N2	C3	117.73	117.84	118.38	118.42
N1	C1	C2	116.85	117.09	117.04	117.03
N1	C1	C6	123.98	123.55	123.70	123.72
C2	C1	C6	119.16	119.35	119.21	119.23
C1	C2	C3	119.35	119.25	119.11	119.09
N2	C3	C2	118.21	118.26	118.26	118.26
N2	C3	C4	119.10	119.21	119.00	118.99
C2	C3	C4	122.67	122.52	122.72	122.72
C3	C4	C5	117.29	117.52	117.45	117.46
C4	C5	C6	121.68	121.64	121.47	121.47
C1	C6	C5	119.83	119.70	120.00	120.01
O1	C7	N1	123.41	123.20	123.14	123.14

O1	C7	C8	122.90	122.09	121.82	121.82
N1	C7	C8	113.66	114.69	115.00	115.03

III .1.4.3. Angle de torsion

Le calcul des angles de torsion a été effectué à l'aide du programme de Gaussian09 par deux méthodes Hartree- Fock et B3LYP, en utilisant la base 6-31G+(d).

Les angles de torsion sont résumés dans le tableau.III.13.

Tableau .III.13.Angles de valence de la molécule **Ortho-nAa**

				6-31G+(d)			
Angles (°)				Gaz		Méthanol	
Atome1	Atome2	Atome3	Atome4	HF	B3LYP	HF	B3LYP
C7	N1	C1	C2	178.32	178.76	-179.60	-179.68
C7	N1	C1	C6	-1.81	-1.28	0.30	0.38
C1	N1	C7	O1	1.92	1.34	0.01	0.01
C1	N1	C7	C8	-177.07	-177.97	179.44	179.42
N1	C7	C8	C9	-165.95	-132.51	-115.99	-115.91
O2	N2	C3	C2	-179.98	-179.86	179.99	179.97
O2	N2	C3	C4	0.01	0.11	0.01	0.01
O3	N2	C3	C2	-0.01	0.14	-0.02	-0.02
O3	N2	C3	C4	179.99	-179.88	-179.87	-179.98
N1	C1	C2	C3	179.99	179.98	-179.96	-179.94
C6	C1	C2	C3	0.01	0.029	-0.01	-0.01
N1	C1	C6	C5	-179.87	179.99	-179.92	179.91
C2	C1	C6	C5	-0.03	-0.05	-0.01	-0.01
C1	C2	C3	N2	179.99	179.99	-179.90	-179.94
C1	C2	C3	C4	0.01	0.02	0.01	0.01
N2	C3	C4	C5	179.99	179.98	179.96	179.96
C2	C3	C4	C5	-0.02	-0.04	0.01	0.01
C3	C4	C5	C6	0.01	0.02	-0.02	-0.02
C4	C5	C6	C1	0.01	0.02	0.03	0.03

III .1.5. Discussion des résultats

Par comparaison entre les résultats de la modélisation moléculaire et ceux de la diffraction X, nous pouvons constater que :

Pour les longueurs des liaisons chimiques, les écarts trouvés dans le calcul théorique en utilisant la base 6-31+(d) est entre 0.01% et 3% pour la méthode B3LYPet entre 0.01% et 4 % pour la méthode HF.

La valeur moyenne des longueurs des liaisons dans les différents cycles benzéniques obtenues par diffraction des rayons X est de 1,38 Å et dans la littérature la liaison Car– Car dans un cycle aromatique est de 1,39 Å . D'autre part, les résultats de modélisation donnent 1,38 Å pour la méthode HF et 1,39 Å pour la méthode B3LYP.

Les valeurs obtenues par diffraction X sont confondues avec les valeurs de la modélisation moléculaire. A titre d'exemple pour la double liaison (C-N) : C7-N1 est de 1,35 Å dans la molécule **M-nAa**, C7-N1 est de 1,47 Å dans la molécule **P-nAa**, C7-N1 est de 1,138 Å dans la molécule **O-nAa**.

Concernant les angles de liaison, l'accord entre les résultats de calcul obtenu à partir de la fonctionnelle HF/6-31G+(d) et la diffraction des rayons X est de 0.10° et il est de 5° pour la fonctionnelle B3LYP et la même base par rapport à l'expérience.

L'angle de liaison Car-Car-N calculés à partir de la base 6-31G+(d) et la fonctionnelle HF et (B3LYP) qui sont respectivement C3-C4-N1=118° (HF) et C3-C4-N1=117° (B3LYP) alors celle par diffraction des rayons X est 117.87° et C5-C4-N1=117° (HF) et C5-C4-N1=118° (DFT) pour molécule C₈H₈N₂O₃.

Les angles de torsion trouvés pour les trois molécules montrent une certaine planéité. Le transfert de charges dans ce type de molécule est fortement lié à la planéité. Nous pouvons constater que la partie des différentes molécules où il y a la liaison C-N est linéaire car nous avons les angles de torsion suivants : C7-N1-C1-C2 dans la molécule **C₈H₈N₂O₃** qui ont des valeurs proches de 180°.

Références Bibliographiques

- [1] **J. Pannetier**, powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., SpringerVerlag 207 (1994).
- [2] **N. Tancrét**, Thèse, Université de Lille (1995). Détermination de structures ab initio par diffraction X sur poudre : Application à quelques oxydes.
- [3] **G. Caglioti**, A. Paoletti, F. P. Ricci , Nuclear Instruments, 3 (1958) 223.
- [4] **International Center for Diffraction Data** (ICDD), Powder diffr.File (1993) Newtown Square, P. A. (USA).
- [5] **D. Louër**, (Accuracy in powder diffraction) Ed. E. Prince J. K. Stalick, Nist Special Pub. 846 (1992) 92.
- [6] Ed. A. J. C. Wilson, E. Prince .International tables of crystallography, (1999), vol A.
- [7] Sheldrick Shelxs-97 ActaCryst. A46 (1990) 467-473 direct methods, ActaCryst.D49 (1997) 18-23 Patterson methods (SHELXS-97).
- [8] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [9] M. J. Frisch, G. W. Trucks, J. R. Cheesman, Recent Developments And Applications, Elsevier Science, 679, **1996**.
- [10] W. Koch, A. Holthausen, Chemist's Guide Density Functional theory, Wiley-Vch, 119, **2000**.
- [1] **G. Caglioti**, A. Paoletti, F. P. Ricci , Nuclear Instruments, 3 (1958) 223.

- [2] **J. Pannetier**, powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys ,Springer Verlag 207 (1994).
- [3] **N. Tancrét**, These, Université de Lille (1995). Détermination de structures ab initio par diffraction X sur poudre : Application à quelques oxydes.
- [4] **L. Pauling**, The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. J. Am. Chem. Soc, 57, 1367-1400. 1931
- [5] **Johannes Diderik van der Waals** (1837 -1923)
- [6] **B.S. Hudson** . ISIS facility of the Rutherford Appleton laboratories . 2000
- [7] **G. R. Desiraju**. The Royal Society of Chemistry . 2995-3001(2005)
- [8] **S. Aravinda**, N. Shamala , A. Pamnik, C. Das and P. Balaram , biochemical and biophysical research communication 273, 933-936 (2000)
- [9] **G. R. Desiraju**, «The C-H...O Hydrogen bond in crystals ; what is it ?» Acc. Chem Res, 24, 290-296 .1991
- [10] **T. Steiner**, chem..Commun., 1999, 313-314.
- [11] **P. Chakrabarti** and S. Chakrabarti S. C-H...O hydrogen bond involving proline residues in α -helices. J. Mol. Biol. 284, 867-873 (1998).
- [12] **J. Bella**, H. M. Berman. Crystallographic evidence for C-H...O=C hydrogen bonds in a collagen triple helix. J. Mol. Biol. 264, 734-742 (1996).
- [13] **T. Steiner**. Effector of acceptor strength on C-H...O hydrogen bond lengths as revealed by and quantified from crystallographic data. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 2341-2342(1994).
- [14] **G. F. Fabiola**, S. Krishnaswamy, V. Nagarajan, & V. Pattabhi. C-H...O hydrogen bonds in B sheets. Acta. Cryst. D53, 316-320 (1997).
- [15] **M. C. Wahl**, M. Sundaralingam. C-H...O hydrogen bonding in Biology Trends. Biochem Sci., 22, 97-102 (1997).
- [16] **G. R. Desiraju**. The C-H...O hydrogen bond: Structural implications and supramolecular design. Acc. Chem. Res. 29, 441-449 .1996.
- [17] **T. Gnanasambandan** , S. Gunasekaran ,S. Seshadri ; Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 117 (2014) 557-567
- [18] **D. W. J. Cruickshank**, (1956). Acta Cryst. 9, 754-756.

- [19] **J. D. Dunitz**, D. N. J. White, (1973). ActaCryst. A29, 93-94.
- [20] **J. D., Dunitz**, E. F. Maverick, Trueblood, K. N. (1988). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27, 880-895.
- [21] **V. Schomaker**, Trueblood, K. N. (1968). ActaCryst. B24, 63-76.
- [22] **K. N. Trueblood**, THMA11. University of California, Los Angeles, USA.1990
- [23] Jean Luc-Martin, Armand George, traité des matériaux, presses polytechniques et universitaires, Romands, 1998.
- [24] **C. Kittel**, Physique de l'état solide, 5ème édition, Dunod, Paris, 1983.
- [25] **M. Van Meersseneef**, J.F. Dupont, Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, Vander-édition 1973.
- [26] **R. Ouahes**, Elements de Radiocristallographie, office des publications Universitaires, 1995.
- [27] **C. Giacovazzo**, The diffraction of x-rays by crystals. In: Fundamentals of Crystallography, 2^{ème} édition. Oxford University press: Oxford. pp.157-158, 2002.
- [28] Ringe, D., Kuriyan, J., Petsko, G. A., Karplus, M., Frauenfelder, H., Tilton, R. F. & Kuntz, I. D. Temperature dependence of protein structure and mobility. Trans. Amer. Cryst. Assn. 20, 109-122, 1984.
- [29] **P. Debye**, Influence of heat motion on the interference phenomena of Röntgen rays. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. 15, 678-689, 1913.
- [30] **I. Waller**, The influence of thermal agitation of crystal atoms upon the intensity, position and sharpness of X-ray spectral lines. Annalen der Physik 83, 153-183, 1927.
- [31] **M.M. Woolfson**, An Introduction to X-ray Crystallography. 2e édition. Cambridge University Press: Cambridge 175-179, 1997.
- [32] **R.X. Fischer**, and Tillmanns, E. The equivalent isotropic displacement factor Acta Cryst. C44, 775-776, 1988.
- [33] **J. D. Dunitz** et D. N. J. White Acta. Cryst., N°A29, pp.93-94, 1973.
- [34] **V. Schomaker** et K.N Trueblood Acta Cryst., B24, 63-76, 1968.
- [35] **K.N. Trueblood** "Programm THMA14", Departement of chemistry and biochemistry, University of Californie, Los Angeles, 1990.
- [36] **C.K. Johnson** Ortep3 Program Report O.R.N.L.3794, Oak National Laboratory, Tennessee (1965)
- [37] **F.H. Allen**, O. Kennard, D. Watson, L. Brammer, A. Orpen, R. Taylor. International Tables for Crystallography, volume C, chapter 9.5, 685-705. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992.

[38] **P. Munshi**, A. O. Madsen, M. A. Spackman, S. Larsen, R. Destro. Acta Crystallographica, A64, 465-475, **2008**.

[39]**F. L. Hirshfeld** Isr.J.Chem,16,226-229

[40]**F. L. Hirshfeld**Theor.Chim.Acta 44,129 .1977

III .1 . Analyse thermique

III. 1 .1 . Introduction

On peut aussi aborder l'étude des déplacements atomiques anisotropes par le formalisme (TLS) [18-22]. Son principe consiste à calculer les éléments des tenseurs T(Translation), L (Libration) et S (Translation-Libration ou appelée encore corrélation) par affinement de moindres carrés contre les coefficients U_{ij} des atomes supposés faire partie d'un groupement rigide de la molécule. Les éléments des tenseurs T, L et S ont été obtenus en utilisant le programme THMA14 [21-22]; la comparaison des coefficients d'agitation thermique observés (U_{ij} obtenus en fin d'affinement structural) et calculés (à partir du modèle (TLS) permet de déterminer si la molécule est rigide ou non.

Jusqu'ici les expressions utilisées ont été définies sous l'hypothèse que les atomes sont gelés, c'est -à-dire qu'ils n'ont pas de déplacements thermiques et que la structure est parfaitement ordonnée. Dans la réalité, les atomes sont toujours animés d'un mouvement. L'amplitude de ces mouvements va dépendre de la température de l'expérience mais aussi de la nature des interactions dans l'environnement cristallin. Les déplacements thermiques réduisent les amplitudes des facteurs de structures, donc les intensités diffractées, et doivent être pris en compte. Les déplacements thermiques d'un atome peuvent être vus comme une incertitude sur la position de ce dernier.

III. 2 .2Facteur d'agitation thermique

L'agitation thermique des atomes (facteur de température des atomes) joue un rôle essentiel dans la résolution d'une structure cristalline. Tout cristal présente à une température donnée un désordre dû à l'agitation thermique des atomes qui le constituent [23].

Les vibrations thermiques de ces atomes autour de leurs positions d'équilibre au sein de la maille ont pour effet de diminuer l'amplitude du facteur de structure.

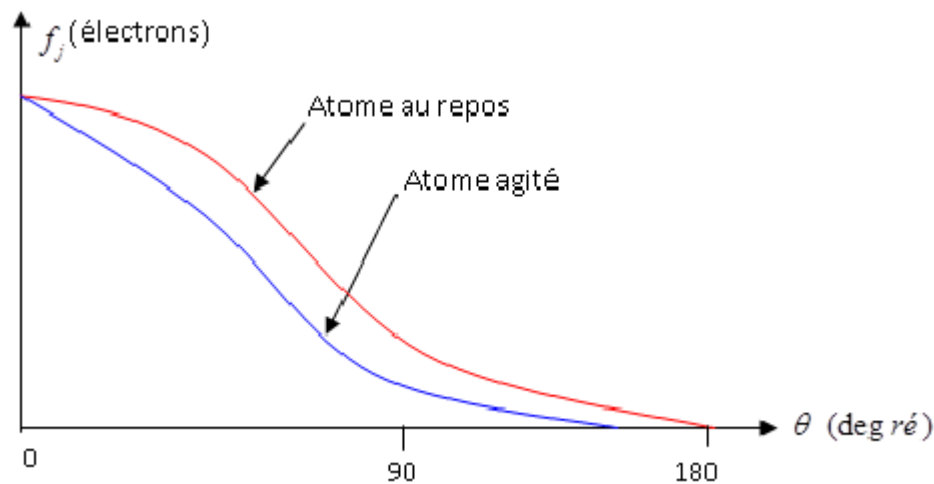


Figure.III.7.Facteur de diffusion atomique

A cause de leurs déplacements, la densité électronique de chaque atome va être répartie dans un volume supérieur à son volume au repos, ainsi son facteur de diffusion atomique va diminuer.

D'après l'approximation de Debye-Waller [24], l'agitation thermique conduit l'atome à occuper une sphère, et le facteur de diffusion de cet atome est donné par la relation [25]

$$f = f_0 e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad \text{III.1}$$

La correction de température [26] associée est :

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

où :

f_0 : Le facteur de diffusion de l'atome au repos ; B : le facteur de température isotrope que peut s'exprimer par la relation [27] :

$$B = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle \quad \text{III.3}$$

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

En prenant en considération la contribution de l'agitation thermique l'expression du facteur de structure devient :

$$F_{hkl} = \sum f_j^0 e^{(2\pi i h r_j + 8\pi^2 U_j \sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad \text{III.4}$$

Les valeurs de B varient de 1 à 6 Å² pour les molécules minérales et organiques, quant aux macromolécules [28] elles sont en général plus élevées.

θ : Angle de diffraction.

U_j : Facteur d'agitation thermique isotrope.

Le terme en exponentielle, $(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$, représente le facteur de Debye-Waller [29]

III. 2 .3. Représentation des paramètres de déplacement

La manière la plus simple d'imaginer les déplacements atomiques, c'est qu'ils soient les mêmes dans toutes les directions, c'est à dire isotropes [30] pour les décrire on a besoin d'un seul terme :

le facteur exponentiel : $e^{(-B_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)}$

B_{iso} : est le facteur de déplacement isotrope.

$$B_{iso} = 8\pi^2(U^2) = 79(U^2) \quad \text{III.5}$$

Puisque $U_{iso} = (U^2)$, c'est la meilleure forme du paramètre de déplacement à retenir, parce qu'elle représente un aspect physique de la structure :

Déplacement isotrope : $e^{(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)}$

$$e^{(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad \text{III.6}$$

Déplacement anisotrope :

$$\begin{aligned} & \exp[-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})] \\ & \exp\left[-\frac{1}{4} (h^2 \beta_{11}(a^*)^2 + k^2 \beta_{22}(b^*)^2 + l^2 \beta_{33}(c^*)^2 + 2hk\beta_{12}(a^*)(b^*) + 2hl\beta_{13}(a^*)(c^*) \right. \\ & \quad \left. + 2kl\beta_{23}(b^*)(c^*))\right] \\ & \exp[-2\pi^2 (h^2 U_{11}(a^*)^2 + k^2 U_{22}(b^*)^2 + l^2 U_{33}(c^*)^2 + 2hkU_{12}(a^*)(b^*) + 2hlU_{13}(a^*)(c^*) + \\ & \quad 2klU_{23}(b^*)(c^*))] \end{aligned} \quad \text{III.7}$$

Dans les cristaux, les atomes ont rarement un environnement isotrope, et une meilleure approximation consiste à décrire leurs mouvements atomiques par un ellipsoïde, avec des amplitudes de vibration différentes suivant les directions [31] **Figure.III.8.**

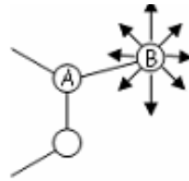


Figure.III.8.diverses directions de vibration

On a six paramètres de vibration anisotrope où les paramètres de déplacement sont introduits pour chaque atome, trois de ces paramètres donnent l'orientation des axes principaux de l'ellipsoïde par rapport aux axes de la maille élémentaire l'un de ces principaux axes est la direction du mouvement maximal et les deux autres sont perpendiculaires à celui-ci, et entre eux les trois autres paramètres par atome représentent la quantité de déplacement le long des trois axes ellipsoïdaux [32].

III. 2 .4. Paramètres d'agitation thermique

Les paramètres d'agitation thermique anisotropes (U_{ij}) des différents atomes de la molécule sont représentés dans le Tableau.III.14.

Tableau.III.14. Paramètres thermiques anisotropies des atomes de carbone, d'azote, l'oxygène($\text{\AA}^2$)

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O1	0.05953	0.04493	0.08018	-0.01116	0.02365	-0.02323
O2	0.06913	0.07162	0.08629	0.00944	0.02667	-0.01863
O3	0.05491	0.12075	0.09670	-0.01206	0.03705	-0.01719
N1	0.03855	0.03981	0.05599	-0.00233	0.01275	-0.01058
N2	0.03893	0.07351	0.05386	0.00615	0.00838	-0.00268
C1	0.03319	0.03727	0.05026	-0.00083	0.00217	-0.00496
C2	0.03627	0.03936	0.04937	-0.00020	0.00255	-0.00337
C3	0.03322	0.04967	0.04803	-0.00004	0.00318	-0.00024
C4	0.03639	0.06024	0.07340	-0.01088	0.00699	0.00842
C5	0.04954	0.04139	0.09168	-0.01481	0.00723	-0.00287
C6	0.04799	0.03994	0.07477	-0.00042	0.00803	-0.01111
C7	0.04297	0.03916	0.05764	-0.00292	0.00824	-0.00909
C8	0.06098	0.04596	0.07019	-0.01063	0.02697	-0.01062

III. 2 .5. Modèle de blocs rigides

Le mouvement d'un blocrigide est décrit par trois tenseurs T pour la translation, L pour la libration et S pour tenir compte de la corrélation entre la translation et la libration. Ces tenseurs sont obtenus par un affinement à l'aide de la méthode des moindres carrés en utilisant les paramètres atomiques thermiques observés. Il s'agit de minimiser les quantités suivantes :

$$R_w = \left[\frac{\sum w |U_{obs} - U_{cal}|^2}{\sum w U_{obs}^2} \right]^{1/2} \quad \text{III.8}$$

$$E.S.D = \left[\frac{\sum (w(U_{obs} - U_{cal}))^2}{(N_{obs} - N_{par}) (6N / \sum w^2)} \right]^{1/2} \quad \text{III.9}$$

Où

N le nombre d'atomes inclus dans l'affinement et E.S.D est l'écart quadratique moyen.

N_{obs} est le nombre d'observations indépendants, N_{cal} est le nombre de paramètres pour les tenseurs T, L et S.

U_{obs} et U_{cal} sont respectivement, les coefficients d'agitation thermique déterminés par les rayons X calculés à partir des tenseurs T, L et S.

Afin d'améliorer le modèle T L S, un certain nombre de modèles ont été proposés où nous considérons en plus, des mouvements de libration entre les différents groupes rigides de la molécule [33].

Un exemple simple est montré sur la figure 10 illustrant une rotation du groupement R autour de la liaison A-B

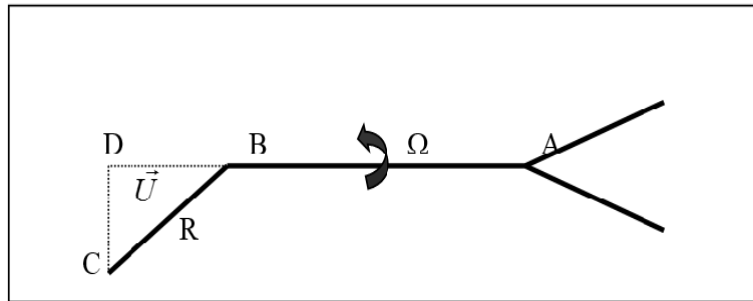


Figure.III.9. Rotation du groupement R autour de la liaison A-B

Si l'amplitude de libration est faible, le mouvement se fera le long du vecteur

$$\vec{U} = \frac{\vec{AB} \wedge \vec{AC}}{|\vec{AB} \wedge \vec{AC}|} \text{ passant par le point C.}$$

Le module de l'amplitude de libration est le produit de la racine carrée du déplacement quadratique moyen U par la distance D du point C à l'axe de libration

$$\vec{D} = \frac{\vec{AB} \wedge \vec{AC}}{|\vec{AB}|} \quad \text{III.10}$$

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

$$U_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl} L_{kl} + H_{ijkl} S_{kl} + D^2 \Omega^2 n_i n_j \quad \text{Où} \quad D L_{ij} D^T = G_{ijkl} L_{kl} \quad \text{et}$$

$$D^T S_{ij} + D S^{*T} = H_{ijkl} S_{kl} \quad \text{III.11}$$

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

III. 2.6. Description des paramètres d'agitation thermique dans un bloc rigide

Le déplacement d'un bloc rigide par rapport à une position moyenne peut se décomposer en une simple rotation $\vec{\lambda}$ suivie d'une translation t . Si $\vec{r}$ est la position d'un atome, définie dans le repère moléculaire, le déplacement de l'atome peut s'exprimer par [34] :

$$\vec{u} = \vec{t} + D \cdot \vec{\lambda} \quad \text{III.12}$$

Où, D est un tenseur dépendant de la rotation : $D = \begin{bmatrix} 0 & r_3 & -r_2 \\ -r_3 & 0 & r_1 \\ r_2 & -r_1 & 0 \end{bmatrix}$

Le déplacement quadratique moyen de cet atome est obtenu par le produit direct de l'expression précédente, soit :

$$U_{ij} = T_{ij} + D^t \cdot S_{ij} + D \cdot S_{ji} + D \cdot L_{ij} \cdot D^T \quad \text{III.13}$$

En général, S est une matrice non symétrique, équivalente à une rotation dont l'axe ne passe pas par le centre de la molécule. Cette matrice n'intervient que pour les molécules non symétriques.

III. 2.7. Blocs rigides dans la molécule Meta-mAa

L'analyse thermique du composé **Meta-mAa** a été réalisée en utilisant le programme THMA14[35]. Nous avons introduit dans les calculs, les librations entre les groupes rigides. L'axes de libration considérés sont représentés sur la figure.11.

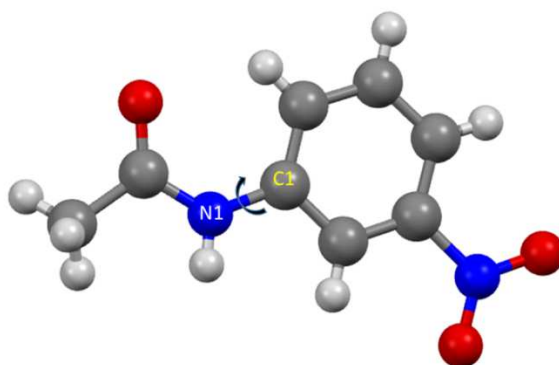


Figure .III.10.libration entre les groupes rigides

- Libration autour de la liaison N1- C1 (groupe 1).

Le programme ORTEP [36] nous a permis de tracer les ellipsoïdes thermiques des atomes de la molécule (Figure.III.11). On remarque que l'agitation thermique est plus importante pour les atomes d'hydrogène, dans une direction perpendiculaire à la liaison C – C.

La méthode de traitement des atomes d'hydrogène par le modèle de la molécule rigide est satisfaisante dans une première approche de l'agitation thermique de ces atomes, mais nettement insuffisante puisqu'elle ne tient pas compte, des vibrations internes qui sont très importantes.

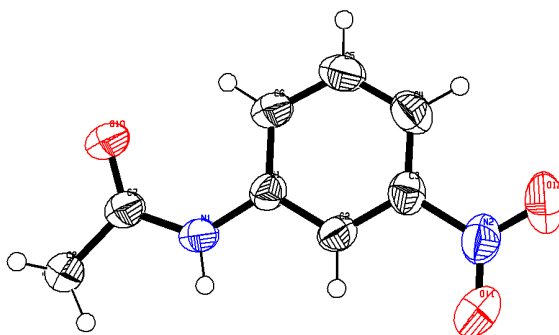


Figure.III.11. Ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes de la molécule

Tableau .III.14. Paramètres de vibration du bloc rigide, *L*, et *Stensors.T (rad²) L (Å²)*

$$\begin{bmatrix} 0.04994 & -0.00264 & 0.01039 \\ & 0.04983 & -0.00693 \\ & & 0.05657 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0.00040 & 0.00003 & -0.00008 \\ & 0.00014 & 0.00007 \\ & & -0.00008 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.00040 & -0.00028 & -0.00034 \\ -0.00056 & 0.00041 & -0.00012 \\ -0.00014 & -0.00017 & -0.00001 \end{bmatrix}$$

Tableau.III.15. Tenseurs de vibration dans un système cristallin

	U11	U22	U33	U12	U13	U23	
C2	0.0468	0.0202	0.0000	-0.0111	-0.0074	-0.0080	OBSERVED
	0.0233	0.0265	0.0518	-0.0066	0.0129	0.0029	CALCULATED
	0.0236	-0.0063	-0.0518	-0.0045	-0.0203	-0.0109	DIFFERENCE
	0.0657	0.0000	0.0018	-0.0103	-0.0116	0.0246	OBSERVED
N2	0.0528	0.0280	0.0388	-0.0173	-0.0040	0.0128	CALCULATED
	0.0129	-0.0280	-0.0370	0.0071	-0.0076	0.0119	DIFFERENCE
	0.0000	0.0540	0.0828	0.0021	0.0256	0.0080	OBSERVED
	0.0413	0.0277	0.0473	-0.0064	0.0074	-0.0004	CALCULATED
C3	-0.0413	0.0263	0.0354	0.0085	0.0182	0.0084	DIFFERENCE
	0.0497	0.0034	0.0403	0.0232	-0.0100	0.0022	OBSERVED
	0.0615	0.0326	0.0498	0.0066	0.0068	-0.0060	CALCULATED
	-0.0118	-0.0292	-0.0095	0.0166	-0.0169	0.0081	DIFFERENCE
C4	0.0219	0.0000	0.0385	-0.0179	-0.0116	0.0097	OBSERVED
	0.0096	0.0291	0.0482	-0.0033	0.0146	0.0082	CALCULATED

	0.0123	-0.0291	-0.0097	-0.0146	-0.0261	0.0015	DIFFERENCE
	0.0490	0.0229	0.0787	0.0077	0.0348	-0.0345	OBSERVED
	0.0259	0.0431	0.0597	0.0098	0.0160	0.0000	CALCULATED
C6	0.0230	-0.0202	0.0190	-0.0021	0.0189	-0.0345	DIFFERENCE
	0.0107	0.0446	0.0815	-0.0175	0.0069	0.0272	OBSERVED
	0.0459	0.0343	0.0790	-0.0242	0.0112	0.0227	CALCULATED
O3	-0.0352	0.0103	0.0024	0.0068	-0.0043	0.0044	DIFFERENCE
	0.0152	0.0597	0.0799	-0.0134	0.0311	0.0145	OBSERVED
	0.0163	0.0296	0.0452	0.0001	0.0122	0.0042	CALCULATED
C1	-0.0011	0.0301	0.0347	-0.0135	0.0189	0.0103	DIFFERENCE
	0.0238	0.0428	0.0521	-0.0021	0.0333	0.0184	OBSERVED
	0.0163	0.0226	0.0469	-0.0035	0.0291	0.0208	CALCULATED
O1	0.0074	0.0203	0.0052	0.0014	0.0042	-0.0023	DIFFERENCE
	0.1355	0.0303	0.0720	-0.0244	0.0067	-0.0085	OBSERVED
	0.0804	0.0308	0.0394	-0.0216	-0.0157	0.0091	CALCULATED
O2	0.0551	-0.0005	0.0326	-0.0028	0.0225	-0.0175	DIFFERENCE
	0.0000	0.0637	0.0394	-0.0237	0.0137	0.0451	OBSERVED
	0.0275	0.0229	0.0483	-0.0090	0.0201	0.0158	CALCULATED
C8	-0.0275	0.0408	-0.0089	-0.0147	-0.0064	0.0293	DIFFERENCE
	0.0251	0.0447	0.0308	0.0308	0.0166	-0.0088	OBSERVED
	0.0477	0.0453	0.0692	0.0173	0.0167	-0.0061	CALCULATED
C5	-0.0225	-0.0007	-0.0384	0.0135	-0.0001	-0.0026	DIFFERENCE
	0.0056	0.0295	0.0738	0.0015	0.0378	0.0006	OBSERVED
	0.0133	0.0239	0.0628	-0.0057	0.0224	0.0088	CALCULATED
C7	-0.0077	0.0056	0.0109	0.0072	0.0154	-0.0082	DIFFERENCE

III. 2. 8. Détermination des paramètres d'agitation thermique des hydrogènes

Comme cela a été expliqué, la clé de la diffraction des rayons X est l'interaction rayon X-électron. L'atome d'hydrogène est l'atome le plus léger avec seulement un électron de valence et aucun électron de cœur.

La présence d'électrons de cœur est essentielle pour localiser les atomes : les électrons de cœur restent au voisinage du noyau de l'atome selon une distribution assumée sphérique ce qui permet de confondre le centre de cette distribution avec la position de ce dernier. Même avec des données de diffraction d'excellente qualité, les atomes d'hydrogène ne peuvent être localisés par affinement.

Afin de conduire l'affinement vers un modèle final réaliste, les positions des atomes d'hydrogène sont, en générale, contraintes de manière à imposer la longueur de leur liaison covalente.

Les valeurs des longueurs de liaisons X-H utilisées sont généralement issues de modèles atomiques obtenus par diffraction des neutrons. Les neutrons, à la différence des rayons X, interagissent avec les noyaux des atomes ce qui permet de localiser avec précision les atomes

d'hydrogène comme les atomes lourds. Les longueurs standard des liaisons covalentes des atomes d'hydrogènes sont tabulées dans les tables internationales de cristallographie [37].

De plus, la distribution électronique de l'hydrogène étant non sphérique, les paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ne peuvent être affinés et sont, par conséquent, assumés isotropes et contraints à une relation de proportionnalité avec les paramètres d'agitation thermique isotropes moyens de leurs atomes « donneur ». Cette contrainte sur le paramètre d'agitation thermique de l'hydrogène est appelée « Riding Model ».

Ces dernières années, le modèle utilisé pour modéliser les atomes d'hydrogène fût sujet à débat [38].

Le modèle utilisé dans notre cas repose sur l'hypothèse que les déplacements quadratiques d'agitation thermique des atomes d'hydrogène peuvent être décomposés en deux contributions supposées décorréliées : une contribution dite « externe » U_{Rigide}^{ij} liée au mouvement de corps rigide du groupement chimique rigide considéré et une contribution dite « interne » $U_{interne}^{ij}$ due aux vibrations propres de ses atomes d'hydrogène.

$$U^{ij} = U_{Rigide}^{ij} + U_{interne}^{ij} \quad \text{III.14}$$

La contribution « externe » correspond à l'agitation thermique d'ensemble du groupement chimique dans le repère globale auquel appartient l'atome d'hydrogène. Les déplacements quadratiques d'agitation thermique de l'atome de l'hydrogène appartenant à ce groupement chimique supposé rigide sont obtenus par analyse T.L.S réalisée par le programme THMA14.

La contribution « interne » correspond à l'agitation thermique de l'atome d'hydrogène dans le repère local du groupement chimique. Cette contribution « interne » est la somme des contributions des différents modes vibrationnels internes du groupement chimique.

Elle est estimée à partir de déplacements quadratiques internes d'atomes d'hydrogène appartenant à différents groupements chimiques usuels. Ces données ont été dérivées d'études par diffraction neutronique de différents composés organiques et ont été tabulées.

Les valeurs des paramètres d'agitation thermique anisotropes U_{ij} des atomes d'hydrogène calculées sont données dans les tableaux. **III.16.**

Tableau.III.16. Paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène obtenus après analyse thermique

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
H1	0.03108	0.03700	0.02511	-0.00340	-0.00082	-0.00193
H2	0.03108	0.03700	0.02511	-0.00340	-0.00082	-0.00193

H4	0.03108	0.03700	0.02511	-0.00340	-0.00082	-0.00193
H5	0.03108	0.03700	0.02511	-0.00340	-0.00082	-0.00193
H6	0.03108	0.03700	0.02511	-0.00340	-0.00082	-0.00193
H8A	0.03108	0.03700	0.02511	-0.00340	-0.00082	-0.00193
H8B	0.03108	0.03700	0.02511	-0.00340	-0.00082	-0.00193
H8C	0.03108	0.03700	0.02511	-0.00340	-0.00082	-0.00193

En accord avec HIRSHFELD [39,40], le déplacement quadratique moyen d'une paire d'atomes liés entre eux dans une molécule typiquement organique doit être presque le même le long de la direction de la liaison, c'est-à-dire que le rayon Z_{AB}^2 de l'ellipsoïde de vibration le long de la direction AB pour l'atome A doit être égal au rayon Z_{BA}^2 de l'atome B le long de AB ($\Delta_{AB} = Z_{AB}^2 - Z_{BA}^2$). HIRSHFELD estime que, pour une structure bien affinée, basée sur une bonne collection de donnée cette égalité devrait normalement être vérifiée à mieux que 10.10^{-4} Å prés. Les valeurs des déplacements quadratiques moyens (MSDA) pour toutes les paires d'atomes de notre molécule ont été calculées et sont reportés dans le **tableau .III.17**.

Les valeurs soulignées correspondent à $\Delta_{AB}.10^{-4}$ Å pour toutes les paires d'atomes inclus dans une liaison ; on constate que la valeur moyenne de $\Delta_{AB} \leq 10.10^{-4}\text{Å}^2$.

Ce résultat montre que la molécule forme bien un groupe rigide.

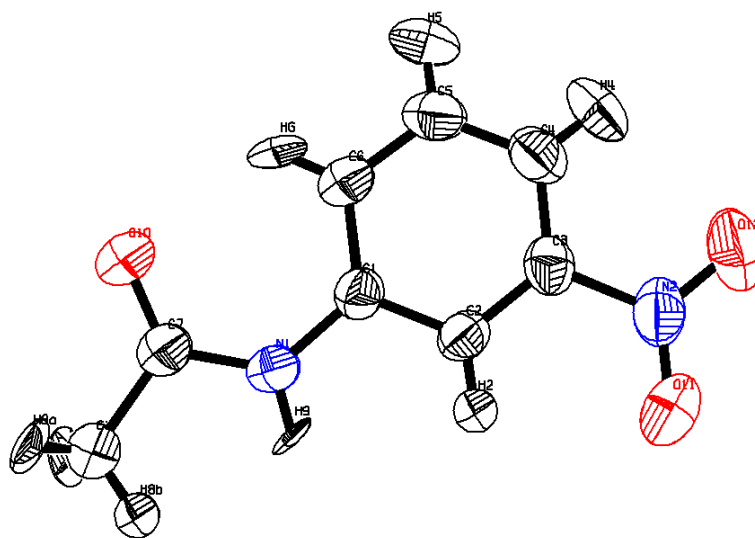


Figure .III.12. Ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes après l'analyse thermique

Tableau .III.17. Différences entre les déplacements quadratiques moyens (10000 MSDA) de toutes les paires d'atomes de la molécule

A	C7	C5	C8	O2	O1	C1	O3	C6	N1	C4	C3	N2
C2			-31				38					
N2		132			-30		-30					

C3			8
C4	-77		
N1	-36		61
C6	25	30	
O3			
C1			
O1	-16		
O2			
C8	-20		
C5			

III. 2. 9. Conclusion

La structure cristalline **M–Nitroacetanilide** a été résolue à la température ambiante. La résolution DRX de notre structure montre un monomère de formule $C_8H_8N_2O_3$ qui cristallise dans le groupe d'espace $P 2_1$, du système monoclinic avec les paramètres $a = 9.7670(2) \text{ \AA}$, $b = 13.298(3) \text{ \AA}$, $c = 13.272(3) \text{ \AA}$, $\beta = 102.991(13)^\circ$, $V = 1679.8(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$.

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G** ont conduit à des résultats similaires dans les angles de liaison par rapport à l'expérience mais avec de légers écarts pour les longueurs de liaison.

De manière générale les accords entre les valeurs obtenues expérimentalement (angles et longueurs de liaisons) et celles calculées par la méthode d'HF

Les légers écarts qui existent entre les valeurs expérimentales moyennes avec celles obtenues à partir de la mécanique quantique (MQ) pourraient être attribués aux interactions intermoléculaires.

Les résultats obtenus à l'issue de cette phase de calcul nous indiquent qu'une bonne analyse thermique nécessite au préalable l'enregistrement d'un spectre à basse température.

Nous avons remarqué aussi que la structure obtenue après analyse thermique est presque identique à la structure de départ. Ce qui témoigne de la stabilité de la structure retenue et la qualité des données enregistrées.

IV. DENSITE ELECTRONIQUE

IV .1. Introduction

L'analyse de la densité électronique a connu depuis quelques années un essor considérable. L'augmentation de la précision des résultats obtenus, grâce à l'utilisation des diffractomètres automatiques, permet de mettre en évidence les pics de densité électronique des

liaisons et des doublets libres. Une telle étude exige une détermination précise des positions atomiques et des paramètres d'agitation thermique.

La connaissance de la distribution électronique est essentielle pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules qui les constituent.

La figure .1 montre que la contribution des électrons de valence à la diffraction diminue quand l'angle de diffraction θ augmente [1]. Cette contribution devient pratiquement nulle à partir d'une valeur de $\frac{\sin \theta}{\lambda} \geq 0.75$. La seule contribution restante est celle des électrons de cœur

(couches saturées et proches du noyau). L'agitation thermique qui croît en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ est une cause supplémentaire de l'affaiblissement des intensités de Bragg de cette partie du spectre. Il est donc nécessaire pour les matériaux ayant une température de Debye faible de travailler à basse température.

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

- Modèle multipolaire [2]
- Modèle d'Hirshfeld [3-4]
- Formalisme Kappa [5]
- Modèle multipolaire de Hansen – Coppens [6]

Notre analyse s'effectuera en deux étapes : Lors de la première étape les différents atomes seront positionnés en utilisant le spectre de diffraction enregistré aux grands angles pour en déduire la densité de déformation expérimentale, puis nous utiliserons le modèle multipolaire de Hansen – Coppens pour décrire la densité de déformation dynamique.

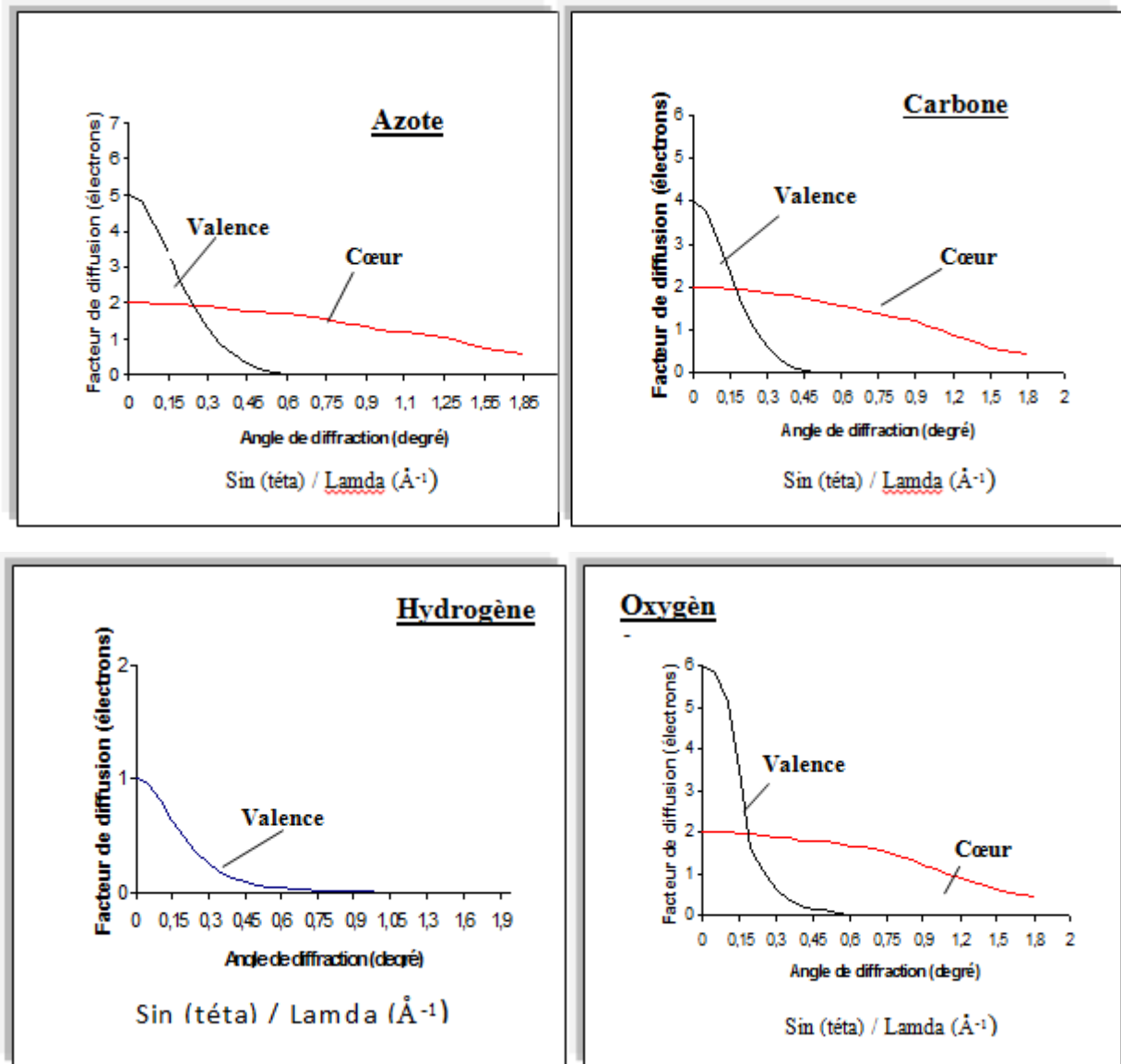


Figure. IV. 1. Facteurs de diffusion dans les couches de cœur et de valence pour chaque atome : C, N, O et H

IV .2. Facteur de structure

Le facteur de structure constitue le concept fondamental des théories de diffraction. Si $\vec{H}$ est le vecteur de diffusion, et si $\vec{r}_j$ définit la position de l'atome j dans la maille, le facteur de structure peut s'écrire sous la forme :

$$F(\vec{H}) = F(hkl) = \sum_j f_j(\vec{H}) \exp(i2\pi\vec{H}\vec{r}_j) \quad \text{IV.1}$$

$$\text{où } F(\vec{H}) = \int_v \rho(\vec{x}) \exp(-i2\pi\vec{H}\vec{r}_j) dv \quad \text{IV.2}$$

Expressions dans lesquelles v est le volume de la maille, $\rho(\vec{x})$ la densité électronique de l'élément de volume dv repéré par $\vec{x}$ et $f_j(\vec{H})$ le facteur de diffusion de l'atome j dans la direction $\vec{H}$.

En cristallographie, on écrit $F(\vec{H})$ sous la forme :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad \text{IV.3}$$

$$\text{soit,} \quad F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) = |F(hkl)| \exp(i\varphi(hkl)) \quad \text{IV.4}$$

IV. 3. Facteur de diffusion et de température

IV. 3. 1 . Facteur de diffusion atomique

L'interaction entre les rayons X et un cristal met en jeu les électrons dans le cristal : un atome diffuse d'autant plus fortement les rayons X qu'il possède davantage d'électrons. L'efficacité d'un atome à diffuser est caractérisée par le *facteur de diffusion atomique*, (f_j). Il dépend non seulement du numéro atomique, mais aussi de l'angle de Bragg θ et de la longueur d'onde des rayons X : quand l'angle de Bragg augmente, le pouvoir diffusant s'abaisse [7] .

Le facteur de diffusion f_j d'un atome j est donné par :

$$f_j(\vec{H}) = \frac{A_j(\vec{H})}{T(\vec{H})} = \int_{\text{atome}} \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{H}) dv \quad \text{IV.5}$$

où $A_j(\vec{H})$ est l'amplitude diffusée par l'atome j dans la direction du vecteur de diffusion $\vec{H}$,

$T(\vec{H})$ est l'amplitude diffusée par un électron et $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique au point $\vec{r}$.

$f_j(\vec{H})$ représente le rapport entre l'amplitude diffusée par l'atome et celle diffusée par un électron: c'est donc un nombre sans dimension qui exprime les effets d'interférences entre les ondes diffusées par les électrons.[8] Les valeurs du facteur de diffusion atomique sont tabulées pour tous les éléments, en fonction de $\sin\theta/\lambda$ dans les tables internationales de cristallographie.[1]

IV.3.2 Facteur de température

Le facteur de température joue un rôle primordial dans la détermination de la densité électronique à partir des données de diffraction des rayons X et son analyse dans chaque cas est souhaitable. En effet, tout cristal réel, présente à une température donnée un désordre dû à

l'agitation thermique des atomes. Les vibrations de ces atomes autour de leurs positions d'équilibre font diminuer le facteur de structure. [9]

Dans l'approximation des pseudo-atomes rigides, nous avons écrit la densité électronique sous la forme :

$$\rho(\vec{r}, \vec{Q}) = \sum_{k,l} \rho_k(\vec{r} - \vec{Q}_{kl}) \quad \text{IV.6}$$

En posant $\vec{R}_{kl} = \vec{R}_l + \vec{R}_k + \vec{u}_{kl}$ où $\vec{R}_k$ est le vecteur de position moyenne du noyau k dans la maille l (on supposera que $\vec{R}_k$ est le même dans toutes les mailles), et $\vec{u}_{kl}$ est le déplacement instantané de l'atome k par rapport à sa position moyenne.

Le facteur de structure peut donc s'écrire :

$$F(\vec{H}) = \sum_k f_k(\vec{H}) \cdot e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{R}_k} \langle e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_{kl}} \rangle \quad \text{IV.7}$$

En supposant que $\langle e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_{kl}} \rangle$ ne dépend pas de l, cette quantité définit le facteur de température T_k , et $F(\vec{H})$ devient :

$$F(\vec{H}) = \sum_k f_k(\vec{H}) \cdot T_k \cdot e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{R}_k} \quad \text{IV.8}$$

Dans l'hypothèse harmonique des mouvements des noyaux (déplacements de faibles amplitudes), le facteur de température s'écrit sous la forme :

$$T_j = \exp\left(-\frac{1}{2} \langle (2\pi \cdot \vec{x} \cdot \vec{u}_{jl})^2 \rangle\right) \quad \text{IV.9}$$

Et dans le repère direct, $\vec{u}_{jl}$ est donné par :

$$\vec{u}_{jl} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad \text{IV.10}$$

Dans le repère normé réciproque défini par :

$$\vec{i}^* = \frac{\vec{a}_1^*}{|\vec{a}_1^*|}, \quad \vec{j}^* = \frac{\vec{a}_2^*}{|\vec{a}_2^*|}, \quad \vec{k}^* = \frac{\vec{a}_3^*}{|\vec{a}_3^*|}$$

Le vecteur $\vec{X}$ peut s'écrire :

$$\vec{X} = X_1 \vec{i}^* + X_2 \vec{j}^* + X_3 \vec{k}^* \quad \text{IV.11}$$

On peut alors calculer :

$$\langle (\vec{X} \cdot \vec{u}_{jl})^2 \rangle = \sum_i \sum_j X_i U_{ij} \cdot X_j \quad \text{IV.12}$$

$$\text{où } U_{ij} = \frac{\langle u_i \cdot u_j \rangle}{a_i^* \cdot a_j^*} \quad \text{IV.13}$$

Le facteur de température devient :

$$T_j = \exp \left[-2\pi^2 (h_1^2 a_1^{*2} U_{11} + h_2^2 a_2^{*2} U_{22} + h_3^2 a_3^{*2} U_{33} + 2h_1 h_2 a_1^* a_2^* U_{12} + 2h_2 h_3 a_2^* a_3^* U_{23} + 2h_1 h_3 a_1^* a_3^* U_{13}) \right]$$

IV. 4 . Modèles de la densité électronique

IV. 4.1. Modèle multipolaire de Stewart (1976)

Dans le formalisme de la liaison chimique, la densité électronique des couches profondes (cœur) n'est pas affectée par l'environnement atomique. Pour chaque atome on suppose donc que le « cœur » est invariant et que la déformation n'affecte que les électrons de valence. A cet effet le facteur de diffusion pour un atome j peut se mettre sous la forme :

$$f_j(\vec{s}) = f_j^c(\vec{s}) + f_j^v(\vec{s}) \quad \text{IV.14}$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{l=0}^L \left[\sum_{m=0}^l C_{jlm}^e B_{jlm}^e(\vec{r} - \vec{r}_j) + \sum_{m=0}^l C_{jlm}^0 B_{jlm}^0(\vec{r} - \vec{r}_j) \right] \quad \text{IV.15}$$

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

$$B_{jlm}^e = \frac{1}{4\pi} R_{jl}(\vec{r}_j) P_{lm}(\cos \theta_j) \sin(m\varphi_j) \quad \text{IV.16}$$

$$B_{jlm}^0 = \frac{1}{4\pi} R_{jl}(\vec{r}_j) P_{lm}(\cos \theta_j) \cos(m\varphi_j) \quad \text{IV.17}$$

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

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

$$f_j(\vec{s}) = f_j^c(\vec{s}) + f_j^v(\vec{s}) \quad \text{IV.18}$$

$$f_j^v(\vec{s}) = \sum_{l=0}^L \left[\sum_{m=0}^l C_{jlm}^e f_{jlm}^e(\vec{s}) + \sum_{m=0}^l C_{jlm}^0 f_{jlm}^0(\vec{s}) \right] \quad \text{IV.19}$$

$$f_j^c(\vec{s}) = 2 \int_0^\infty R_j^c(\vec{r}) J_0(s.r) r^2 dr \quad \text{IV.20}$$

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

IV.4.2. Modèle multipolaire d'Hirshfeld (1977)

Le modèle d'Hirshfeld (1977) consiste à développer la densité électronique de l'atome j sous forme d'un développement en $\cos^n \theta$ équivalent à un développement en harmoniques sphériques. La densité électronique de l'atome j est donnée par l'expression :

$$\rho_j(\vec{r}) = \rho_{j0}(\vec{r}) + \sum_{n,k} C_{jnk} \rho_{jnk}(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad \text{IV.21}$$

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

$$\rho_{jnk}(\vec{r}_j) = N_n r_j^n e^{-\alpha_j} \cos^n \theta \quad \text{IV.22}$$

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

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

$$f_j(\vec{s}) \int \rho_j(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = f_{j0}(\vec{s}) + \sum_{n,k} C_{jnk} f_{jnk}(\vec{s}) \quad \text{IV.23}$$

$$\text{où } f_{jnk}(\vec{s}) = \int \rho_{jnk}(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad \text{IV.24}$$

et f_{j0} est le facteur de diffusion de l'atome isolé.

IV.4.3. Formalisme Kappa

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

$$\rho_{\text{atome}}(\vec{r}) = \rho_{\text{cœur}}(\vec{r}) + P_v \kappa^3 \rho_{\text{valence}}(\kappa \vec{r}) \quad \text{IV.25}$$

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

couche de valence. Ce dernier paramètre permet de déduire la valeur de la charge nette atomique qui est donnée par :

$$q = n - P_v \quad \text{IV.26}$$

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

Le facteur de structure dans ce cas est donné par :

$$F(\vec{H}) = \sum_j \left\{ f_{j,\text{coeur}}(\vec{H}) + P_{j,\text{valence}} f_{j,\text{valence}} \left(\frac{\vec{H}}{\kappa} \right) \right\} T_j(\vec{H}) \exp[2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j] \quad \text{IV.27}$$

Les facteurs de diffusion des électrons du cœur $f_{j,\text{coeur}}$ et des électrons de la couche de valence $f_{j,\text{valence}}$ sont pris dans les Tables Internationales de Cristallographie [10] ou calculés à partir des coefficients données par les tables de fonctions de Clémenti [11].

IV.4.4. Modèle multipolaire de Hansen –Coppens (1978)

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

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

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

$$\rho_k(\vec{r}) = P_k^c \rho_k^c(\vec{r}) + P_k^v \rho_k^v(\kappa' \vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^{+l} \kappa'' R_{kl}(\kappa'' \vec{r}) P_{klm} Y_{klm} \left(\frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} \right) \quad \text{IV.28}$$

Dans cette expression $R_{kl}(\vec{r})$ est la fonction radiale définie par $R_{kl}(\vec{r}) = N_l r^{n_l} e^{-\xi r}$ où

$N_l = \frac{\xi^{n_l+3}}{(n_l+2)!}$ est le facteur de normalisation.

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

$$f_j(\vec{s}) = f_j^c(\vec{s}) + f_j^v \left(\frac{\vec{s}}{\kappa'_j} \right) + \sum_{l,m} \Phi_{jl} \left(\frac{\vec{s}}{\kappa''_j} \right) P_{jlm} Y_{jlm} \left(\frac{\vec{s}}{|\vec{s}|} \right) \quad \text{IV.29}$$

Avec
$$\Phi_{jl}(\vec{s}) = 2\pi^l \int_0^\infty R_{jl}(\vec{r}) J_l(2\pi\vec{s}\vec{r}) r^2 dr \quad \text{IV.30}$$

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

IV.4.4.1. Agitation thermique dans le réseau

Les atomes ne sont pas sur les positions fixes du réseau cristallin. En effet, à cause de l'agitation thermique, ils vibrent autour de leurs positions d'équilibre. Aussi l'amplitude de diffusion atomique de l'atome en mouvement sera affaiblie par rapport à celle de l'autre au repos. Il y aura lieu de la multiplier par le facteur :

$$\exp\left(-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

θ = angle de diffusion,

λ = longueur d'onde du rayonnement,

$B = 8\pi^2 \bar{u}^2$ = facteur de Debye-Waller qui dépend du déplacement quadratique moyen u de l'atome autour de sa position d'équilibre. [12]

Les vibrations thermiques ont pour effet de diminuer l'amplitude du facteur de structure. Cette diminution est représentée dans la figure IV.2

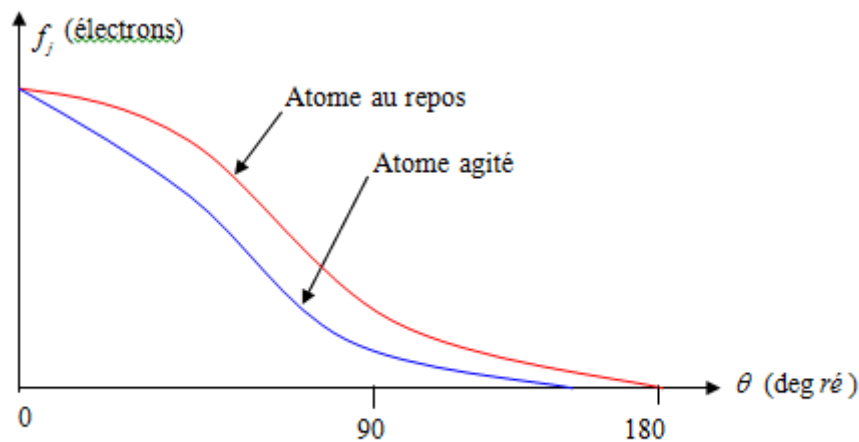


Figure IV.2. Facteur d'agitation thermique.

On définit le tenseur des déplacements quadratiques moyens U_{ij} , dont les composantes sont :

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} U_1^2 & U_1 U_2 & U_1 U_3 \\ U_2 U_1 & U_2^2 & U_2 U_3 \\ U_3 U_1 & U_3 U_2 & U_3^2 \end{pmatrix}$$

Si l'atome j possède une agitation thermique identique, dans les trois directions de la maille ($U_1^2 = U_2^2 = U_3^2$), le tenseur U_{ij} est dit isotrope et s'écrit comme suit :

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Alors l'atome j a un déplacement quadratique isotrope et le facteur de température s'écrit :

$$T_j = \exp \left[- 8 \pi^2 U_j |\vec{H}|^2 \right] \quad \text{IV.31}$$

ou encore :

$$T_j = \exp \left(- 2 \pi U_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right) \quad \text{IV.32}$$

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

$$B = \exp \left(- 2 \pi^2 U \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right) \quad \text{IV.33}$$

Ceci a pour effet d'abaisser l'intensité diffractée. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour les grandes valeurs de θ .

IV.4.4.2. Approximation des pseudo-atomes

L'expression du facteur de structure en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ ne permet pas un traitement facile des résultats expérimentaux comme, par exemple, les affinements de structure par la méthode des moindres carrés. L'idée qui semble la plus simple consiste à décomposer $\rho(\vec{r})$ en une superposition de densités électroniques partielles, chacune relative à un noyau. Un noyau et la distribution électronique qui lui est associée, constituent un pseudoatome.

Dans le modèle usuel de structures cristallines, les pseudo-atomes sont simplement les atomes isolés dont on sait qu'ils n'ont pas d'existence dans les molécules. On peut écrire donc,

$$\rho(\vec{r}, \vec{Q}) = \sum_{k,l} \rho_k(\vec{r} - \vec{Q}_{kl}) \quad \text{IV.34}$$

où $\rho(\vec{r}, \vec{Q})$ est la densité électronique au point défini par l'extrémité du vecteur $\vec{r}$ pour une position donnée des noyaux du système diffusant. Le vecteur $\vec{Q}$ symbolise l'ensemble des coordonnées instantanées de ces noyaux.

$\vec{Q}_{kl}$ est le vecteur de position du noyau k dans la maille l .

Les pseudo-atomes seront supposés rigides, c'est-à-dire que les nuages électroniques correspondants suivront, sans se déformer, le mouvement des noyaux. [13]

IV .4 . 4 .3. Modèle des atomes sphériques

Le modèle des atomes sphériques est le modèle de pseudo-atome le plus utilisé en cristallographie, Il définit le cristal comme un ensemble d'atomes ayant la structure électronique d'atomes isolés à symétrie sphérique, non déformés par les liaisons chimiques et centrés sur les positions des noyaux.

Dans ce modèle, les facteurs de diffusion des atomes libres sont incorrects à cause de la déformation. Toutefois, cette imperfection est en partie corrigée par les facteurs de température et on observe un assez bon accord entre facteurs de structure observés et calculés obtenus dans l'affinement par moindres carrés. [14-16]

IV .5. Densité de déformation expérimentale

IV .5. 1. Affinement de structure

IV .5. 1. 1. Enregistrement des données

L'enregistrement des données expérimentales de la structure est effectué sur le diffractomètre CAD4 Nonius utilisant le rayonnement monochromatique $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0,71070\text{\AA}$). Le profil de chaque réflexion est enregistré point par point par la méthode de balayage pas à pas. Pour chaque réflexion mesurée à un angle de Bragg θ , les réflexions récoltées sont données dans le tableau 1. Les données brutes ont été traitées par le formalisme R. H. Blessing [17]. Le spectre a été systématiquement corrigé des phénomènes de Lorentz-Polarisation ainsi que l'absorption.

Tableau IV .1 : Présentation du nombre de réflexions mesurées.

Température (K)	T = 293
	$-12 \leq h \leq 12$
Nombre total de réflexions mesurées	$-17 \leq k \leq 16$

	$-17 \leq l \leq 17$
2θ Maximum (degré)	54.0

IV.5. 1.2. Données cristallographiques et conditions expérimentales

Le cristal du **M–Nitroacetanilide** de formule chimique $C_8H_8N_2O_3$, cristallise dans un système trigonale avec six molécules dans la maille. Le nombre de molécules par maille Z est calculé par l'expression suivante :

$$Z = \frac{\rho V N}{M}$$

M est la masse moléculaire étant de 246.28 g/mole

V représente le volume de la maille élémentaire.

N désigne le nombre d'Avogadro.

Le groupe d'espace de **M–Nitroacétanilide** est **P2₁** . avec les positions générales :

Positions équivalent

- | | | | |
|-------|-----------------------|-------|--------------------------|
| (0) | x,y,z | (4) | x+1/2+1,-y+1/2,+z+1/2 |
| (1) | x+1/2+1,-y+1/2,+z-1/2 | (5) | -x+1/2+1,+y+1/2,-z+1/2+1 |
| (2) | x+1/2,-y+1/2,+z-1/2 | (6) | -x+1/2+2,+y+1/2,-z+1/2+1 |
| (3) | x-1/2,-y+1/2,+z-1/2 | | |

Les paramètres cristallographiques de la maille élémentaire trouvés sont donnés dans le tableau IV.2

Tableau .IV.2 . Paramètres cristallographiques du $C_8H_8N_2O_3$ à 113 K.

a (Å)	9.767(2)
b (Å)	13.298(3)
c (Å)	13.272(3)
α (degré)	90.00
β (degré)	102.991(5)
γ (degré)	90.00
Volume (Å ³)	1679.8(6)
Densité (Mg/cm ³)	0.36

IV .5. 1. 3. Stratégie d'affinement

L'affinement multipolaire passe par différentes étapes :

Première étape:

L'affinement des paramètres structuraux (x,y,z et U_{ij}) du modèle contre les données de diffraction de haute résolution.

cette étape consiste à minimiser l'information de diffraction issue de la densité électronique de valence qui est à l'origine de la déformation du nuage électronique, tout en maximisant l'information qui concerne la densité électronique de cœur (qui renseigne sur la position de l'atome). cet affinement est appelé affinement grands angles ou à haut $\sin(\theta)/\lambda$. il permet d'effectuer la déconvolution entre la densité de charge et l'effet de l'agitation thermique des atomes.

les différentes étapes sont:

- affinement du facteur d'échelle à haute résolution;
- affinement des paramètres x,y,z des atomes non hydrogène;
- affinement des paramètres U_{ij} des atomes non hydrogène;
- affinement des paramètres x,y,z et U_{ij} des atomes non hydrogène;
- affinement du facteur d'échelle à basse résolution;
- affinement des paramètres x,y,z et U_{iso} des atomes d'hydrogène;

A la fin de cette étape, faire une carte de densité électronique résiduelle (dans les plans moyens contenant des atomes) sur laquelle on doit voir apparaître les pics de densité électronique (à modéliser dans la deuxième étape) sur les liaisons interatomiques et au niveau des paires d'électrons libres

Deuxième étape:

L'affinement multipolaire, cette deuxième étape consiste à définir les repères atomiques locaux dont le choix des directions principales est dicté par la symétrie locale du site occupé et doit être également compatible avec l'attribution de contraintes d'équivalence chimique ou de symétrie. par ailleurs, il faut déterminer aussi l'ordre l maximal pour la description multipolaire des différentes espèces chimiques. la définition des repères locaux et les ordres maximaux des multipoles se font de manière automatique par MoPro. cependant il faut toujours vérifier car il peut y avoir des erreurs. les étapes à suivre sont:

- affinement du facteur d'échelle;

- affinement des populations multipolaires (P_{lm});
- affinement des populations de valence (P_{val}) puis des coefficients de contraction (K_1) jusqu'à la convergence;
- affinement de P_{lm} , P_{val} jusqu'à la convergence;
- affinement de x, y, z et U_{ij} des atomes non hydrogène dans la gamme de haute résolution;

Ces différentes étapes doivent être répétées jusqu'à convergence totale en relâchant progressivement les contraintes de symétrie et d'équivalence chimique.

la convergence est considérée comme atteinte lorsque les variations des paramètres ne sont plus statistiquement significatives (rapport variation du paramètre sur son incertitude inférieur à 0.1)

ensuite,

- affinement du facteur d'échelle;
- affinement de P_{lm} , P_{val} et K_1 ;
- affinement de K_2 (coefficients de dilatation);
- affinement de P_{lm} , x, y, z et U_{ij} des atomes non hydrogène.

les quatre dernières étapes d'affinement sont également répétées jusqu'à convergence totale. A la fin de l'affinement, faire également une carte de densité électronique résiduelle. Lorsque la densité a été bien affinée, les pics sur les liaisons interatomiques et au niveau des paires d'électrons libres disparaissent.

Afin de positionner les atomes lourds et déterminer leurs facteurs d'agitation thermique, nous avons utilisé 1860 réflexions telles que $\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.75$ et $I > 3\sigma(I)$.

Lors des affinements par la méthode des moindres carrés, les quantités minimisées sont :

$$U = \sum_i w_i \Delta_i^2 \quad \text{IV.35}$$

expression dans laquelle la pondération w_i est donnée par $w_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$ où I_i et $\sigma^2(I_i)$

représentent l'intensité et son incertitude obtenue à partir de l'analyse de la variance, Δ désigne la différence entre l'intensité observée I_{obs} remise à l'échelle et l'intensité calculée I_{cal} par le modèle sphérique, soit : $\Delta = KI_{obs} - I_{cal}$, K étant le facteur d'échelle.

Le facteur d'extinction isotrope (type I, distribution lorentzienne) a été affiné, en ne considérant que les 610 réflexions de bas indices ($\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.65$).

Les résultats de l'affinement aux grands angles et celui d'un affinement classique (l'affinement est réalisé sur $|F|^2$) sont présentés dans le tableau ci-dessous

Nous avons remarqué que la valeur du facteur d'échelle n'a pratiquement pas varié confirmant ainsi la validité des corrections effectuées.

Au cours d'une procédure des moindres carrés, le raffinement tend à réduire la différence entre les facteurs de structure observées et calculées. Les facteurs de l'accord sont largement utilisés pour évaluer le sont les suivants: Les deux facteurs calculés par MoPro 2015, [18] la qualité de raffinement.

Les facteurs d'accords étant données par les expressions suivantes :

$$R(F) = \frac{\sum_{hkl} (F_o - k|F_c|)}{\sum_{hkl} F_o} \quad \text{IV.36}$$

$$wR(F) = \left(\frac{\sum_{hkl} w(F_o - k|F_c|)^2}{\sum_{hkl} wF_o^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.37}$$

$$R(F^2) = \frac{\sum_{hkl} (F_o^2 - k^2|F_c|^2)}{\sum_{hkl} |F_o|^2} \quad \text{IV.38}$$

$$wR(F^2) = \left(\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - k^2|F_c|^2)^2}{\sum_{hkl} w|F_o|^4} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.39}$$

$$S = \left(\frac{\sum_{hkl} (F_o^2 - k^2|F_c|^2)^2}{(N_o - N_v)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.40}$$

N_o est le nombre de réflexions indépendantes observées, N_v étant le nombre de paramètres affinés, k le facteur d'échelle et w coefficient de pondération.

IV .6. 2 .Cartes de densité électronique

L'analyse des cartes de densité électronique est un critère utilisé d'une manière systématique pour suivre l'évolution de l'affinement multipolaire. Les différentes représentations de la densité électronique sont :

Un outil utile dans le processus de raffinement structural ou multipolaire est de visualiser le modèle obtenu et son adéquation à l'égard des données expérimentales. Le programme VMoPro [19] permet facilement de calculer et la représentation graphique des différents types de cartes de densité électronique.

IV.6. 2.1. Densité de déformation expérimentale

La densité électronique de déformation expérimentale est calculée à partir des paramètres structuraux obtenus par l'affinement aux grands angles (high order). Ces paramètres permettent également de calculer les facteurs de structure des atomes selon le modèle sphérique.

En cristallographie conventionnelle, la densité électronique de déformation s'exprime par :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{sph}(\vec{r}) \quad \text{IV.41}$$

où ρ_{obs} correspond à la densité électronique observée, et ρ_{sph} est la densité électronique du pro cristal qui est défini comme une superposition de la densité électronique des atomes supposés sphériques et neutre, positionnés aux endroits trouvés par les affinements aux grands angles.

$\Delta\rho(\vec{r})$ Représente l'interaction entre les électrons de valence des atomes engagés dans les différentes liaisons chimiques. Le réarrangement électronique qu'entraîne la formation de la molécule s'exprime en fonction des facteurs de structure par :

$$\Delta\rho_{exp}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(F_{obs}(\vec{H}) e^{i\varphi_{obs}} - F_{sph}(\vec{H}) e^{i\varphi_{sph}} \right) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad \text{IV.42}$$

Dans cette dernière expression la phase φ_{obs} est indéterminée, on fait alors l'hypothèse que $\varphi_{obs} = \varphi_{sph}$ et on obtient alors :

$$\Delta\rho_{exp}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(F_{obs}(\vec{H}) - F_{sph}(\vec{H}) \right) \cdot e^{i\varphi_{sph}} e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad \text{IV.43}$$

L'exactitude sur $\Delta\rho_{exp}(\vec{r})$ repose sur l'hypothèse de l'égalité $\varphi_{obs} = \varphi_{sph}$, l'ambiguïté précédente est connu sous le nom du problème de la phase [20].

Pour les structures centrosymétriques la situation est plus favorable où les phases φ_{obs} et φ_{sph} ont nécessairement les valeurs 0 ou π . Par contre, dans le cas des structures non centrosymétriques, la phase peut prendre toute valeur comprise entre 0 et 2π et son estimation est très délicate.

En se servant du programme MoPro 1503 [18], nous avons exploré différents plans pour visualiser la répartition de la densité de charge électronique. Les figures .V.2 montrent les cartes de la densité électronique dans ces différents plans.

C'est précisément à ce niveau que des modèles plus élaborés sont nécessaires pour améliorer l'estimation des phases des facteurs de structure. De tels modèles doivent tenir compte de la déformation du nuage électronique lors de la formation de la liaison chimique. On abordera dans le paragraphe suivant le modèle le plus utilisé pour ce genre d'investigation : le modèle de Hansen – Coppens.

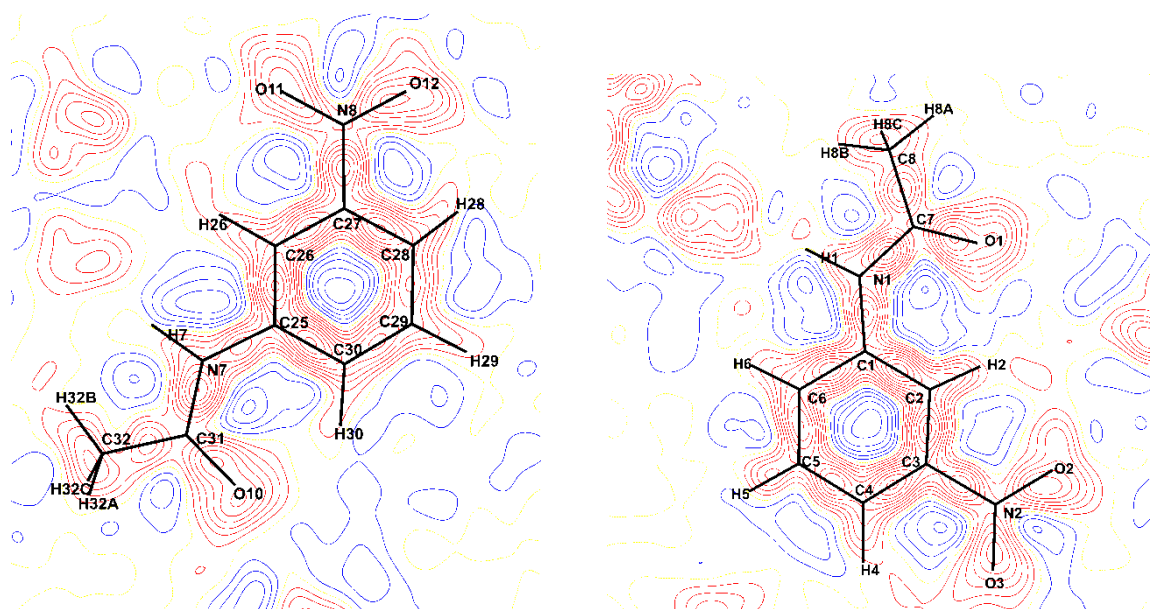


Figure IV.2. Carte de densité expérimentale représentée de la molécule.

Densité positive couleur rouge, densité négative couleur bleu. Contour $0.05 \text{ e}\text{\AA}^3$

IV .6. 2.2. Densité de déformation dynamique

Une description de la densité électronique de l'atome exige un modèle tenant compte de l'asphéricité des électrons de valence puisque l'environnement des atomes dans le cristal est non sphérique. Le modèle le plus utilisé est celui proposé par Hansen-Coppens [21] qui décrit la densité électronique de l'atome k par :

$$\rho_k(\vec{r}) = P_{k,c} \rho_{k,c}(\vec{r}) + P_{k,v} \kappa^3 \rho_{k,v}(\kappa, \vec{r}) + \sum_{l=0}^4 \kappa^3 R_{k,l}(\kappa', \vec{r}) \times \sum_{m=-l}^{+l} P_{k,lm} \pm Y_{lm} \pm \left(\frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} \right) \quad \text{IV.44}$$

Dans ce formalisme $\rho_{k,c}(\vec{r})$ représente la densité des électrons de cœur de l'atome k qui est infiniment moins affectée par l'interaction entre atomes et que l'on peut considérer comme non perturbée. $\rho_{k,v}(\vec{r})$ est la densité des électrons de valence, modifiée par κ' appelé paramètre de

contraction – dilatation. Si ce dernier paramètre est supérieur à 1, il y a contraction de la couche de valence, s'il est inférieur à 1 il s'agit au contraire d'une dilatation. P_v représente la population de la couche de valence

La double sommation exprime la déviation de la distribution de la densité électronique par rapport à la symétrie sphérique.

Les harmoniques sphériques utilisées dans ce modèle sont fonction des coordonnées dans les systèmes d'axes locaux orthogonaux, d'où la nécessité de définir pour chaque atome de l'unité asymétrique un repère local orthonormé, qui tient compte des symétries locales.

Le développement est tronqué en générale à l'ordre $l_{max} = 4$, le nombre de paramètre à affiner s'élève donc à 37 (3 coordonnées + 6 facteurs de température + $P_v + \kappa' + \kappa'' + 1$ monopole + 3 dipôles + 5 quadripôles + 7 octipôles + 9 hexadécapôles) pour chaque atome. Dans une unité asymétrique de N atomes, on aura donc $37 \times N$ paramètres à affiner.

IV .6. 2.3. Réduction des populations

Dans les modèles utilisant un développement multipolaire, les harmoniques sphériques sont décrites en fonction des coordonnées dans des systèmes d'axes locaux orthogonaux. Ces derniers sont centrés sur les atomes et restent invariants par une rotation. Ainsi nous pouvons réduire le nombre de coefficients de population P_{lm} à affiner en orientant judicieusement ces systèmes en fonction des symétries moléculaires.

Nous avons donc contraint les atomes ayant le même environnement chimique à avoir les mêmes paramètres de contraction-dilatation k et k' les symétries locales et les types de déformation imposée aux différents atomes de la molécule $C_8H_8N_2O_3$ sont reportés dans le tableau V.3

Les repères locaux choisis, relatifs à chacun des atomes de la molécule $C_8H_8N_2O_3$ sont représentés sur la figure.V.3.

Tableau IV.3. symétrie locales et types de déformation imposée aux atomes de la molécule

Atome	Symétrie locale
O1 ,O2, O3	m_z
N1,N2,C2,C3 C4,C5,C6	$m_y m_z$

C1,C7	m_z
C8	$3m$
H1,H2, H4, H5, H6, H8A, H8B, H8C	C_∞

Les fonctions de types Slater ont été choisies pour décrire les fonctions radiales $R_l(r)$ de tous les atomes. Les paramètres utilisés pour ces fonctions sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV.4 . Valeurs de paramètres intervenant dans l' expression de la fonction radiale

L	0 Monopole	1 Dipole	2 Quadripôle	3 Octipôles	4 Hexadécapôle
N_1 (N, C, O)	2	2	2	3	4
ξ_1 (N)	3.839	3.839	3.839	3.839	3.8
ξ_1 (O)	4.466	4.466	4.466	4.466	4.466
ξ_1 (C)	3.176	3.176	3.176	3.176	3.176
N_1 (H)	1	1	2	2	2
ξ_1 (H)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

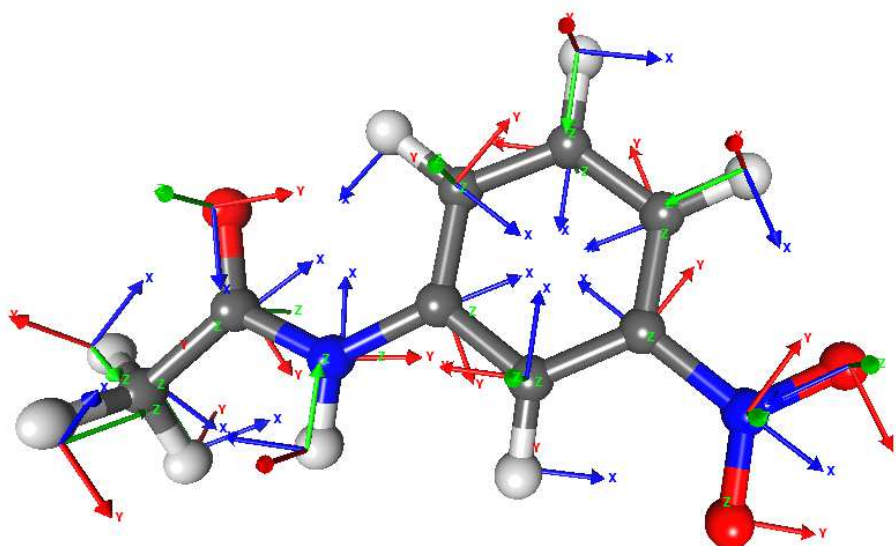


Figure IV.3. Représentation des repères locaux de différents atomes de la molécule $C_8H_8N_2O_3$

IV .7. Affinement kappa et multipolaire

IV .7.1. Affinement Kappa

L'affinement kappa a été réalisé en prenant toutes les réflexions dont l'intensité vérifie $I \geq 3\sigma(I)$. Au terme de quelques cycles d'affinement des coefficients de contraction- dilatation k et des coefficients de population de valence en appliquant la méthode des moindres carrés, les facteurs de confiance se sont réduits aux valeurs données dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 Facteur de confiance de l'affinement Kappa

N_O	N_V	R	k
6726	23	0.0265	0,0202

Tableau IV.4 .les Coefficients de Kappa

Atomes	kappa 1	kappa 2
O1	0.988370	1.033120
O2	0.994820	0.905290
N1	0.989510	0.882590
N2	0.984620	0.867760
C1	1.004400	0.923650
C2	0.998910	0.933240
C7	1.001460	0.929370
C8	0.998430	0.870530
H1	1.162620	1.399460
H2	1.155750	1.180640
H8A	1.158630	1.177060

Les coefficients de population de valence ainsi que les coefficients de contraction–dilatation k à l'issu de cet affinement sont représentés dans le tableau Tableau IV.4

Cette méthode est d'accord pour l'évaluation du signe positif des charges nettes pour les atomes H et négative pour les charges dans les atomes N.

Tableau IV.4.Coefficients de population de valence et charges nettes atomiques

Atomes	P _V	Q
O1	6.2438	-0.2430
O2	6.0896	-0.0890
O3	6.0896	-0.0890
N1	5.1790	-0.1790
N2	5.1116	-0.1116
C1	3.9547	-0.0452
C2	4.0375	0.0375
C3	3.9547	0.0452
C4	4.0375	0.0375
C5	4.0375	0.0375
C6	4.0375	0.0375
C7	3.9751	0.0248
C8	3.9774	0.0226
H1	0.7904	0.2095
H2	0.9072	0.0927
H4	0.9072	0.0927
H5	0.9072	0.0927
H6	0.9072	0.0927
H8A	0.9514	0.0485
H8B	0.9514	0.0485
H8C	0.9514	0.0485

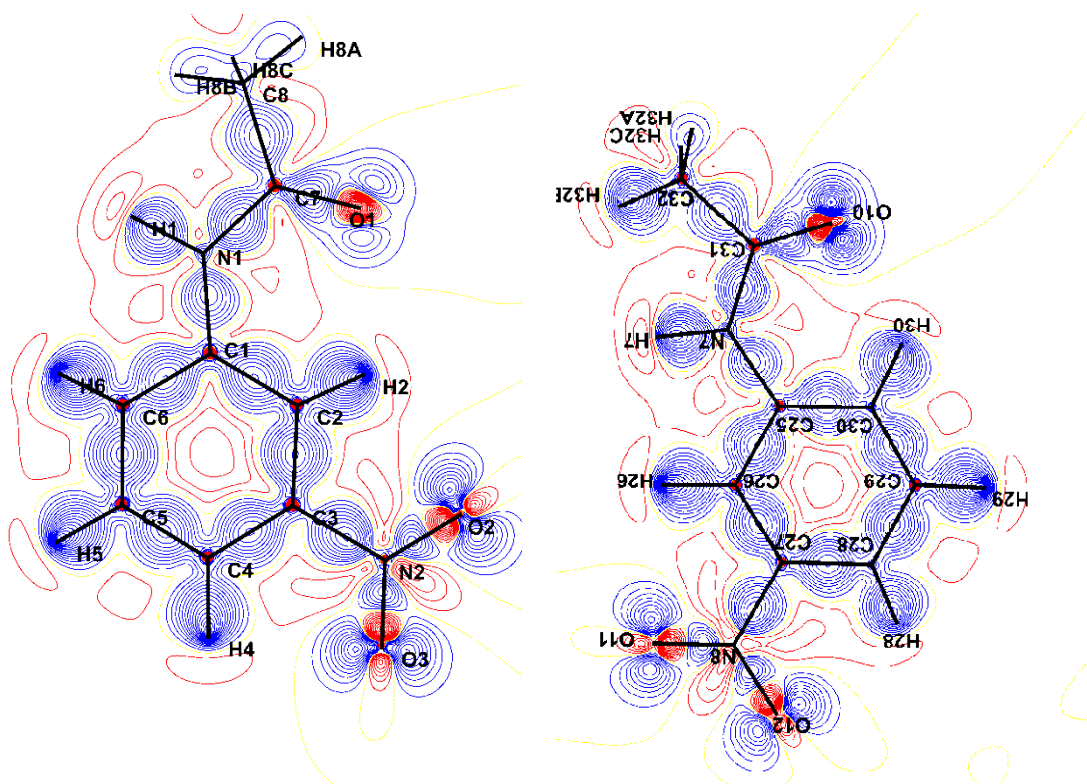


Figure IV. 4. Carte de densité model Kappa avec un pas du contour 0.05 e Å³

IV .7.2. Affinement Multipolaire

La qualité et la résolution des données obtenues pour cette étude ont permis de réaliser un affinement à très haute résolution à l'aide d'un modèle asphérique suivant le formalisme de Hansen & Coppens en utilisant le logiciel MoPro [22-28]. Les pseudo-atomes de carbone, azote et oxygène ont été modélisés jusqu'à l'ordre 4 (octupoles), alors que l'asphéricité des atomes d'hydrogène a été modélisée à l'aide d'un unique dipôle.

Les populations P_{lm} à affiner figurent dans le tableau IV.6.

Après convergence de tous les paramètres, nous avons obtenus les facteurs de confiance donnés par le tableau IV.5.

Nous remarquons que ces facteurs ont diminué par rapport à ceux obtenus avec l'affinement à grands angles. Ces résultats confirment le choix de notre modèle et prouvent sa capacité à décrire la densité électronique dans ce type de composé.

Nous avons commencé l'affinement multipolaire par la prise en compte des paramètres de position et d'agitation thermique, de population de valence et des coefficients k obtenus au paragraphe précédent. Nous avons libéré par la suite les coefficients multipolaires (Tableau IV.6) en alternance avec quelques cycles d'ajustement des positions et des autres paramètres. En fin d'affinement nous avons libéré les coefficients k' .

Les coefficients de population de valence sont rassemblés avec les valeurs des paramètres multipolaires à la fin de l'affinement.

Tableau .V.5 . Facteurs de confiance de l'affinement multipolaire.

N_O	N_V	R	K
6726	844	O.O136	0,045

Tableau . IV.6 . Valeurs des paramètres multipolaires affinés pour chaque atome

A	D1	D2	D3	Q1	Q2	Q4	Q5	Q6	O2	O3	O6	O7
O1	-0.071	-0.005	0	-0.074	-0.034	0	-0.059	0	0.01	0.006	0.026	-0.001
O2	-0.089	-0.014	0	-0.034	-0.034	0	-0.14	0.001	0.003	-0.011	0.021	-0.005
O3	-0.089	-0.014	0	-0.034	-0.034	0	-0.14	0.001	0.003	-0.011	0.021	-0.005
N1	0.001	0	0	-0.02	0	-0.006	0	0	0.01	0	-0.212	0
N2	0.008	0	0	-0.207	0	-0.047	0	0	0.003	0	-0.341	0
C5	0.027	0	0	-0.195	0	-0.011	0	0	0.017	0	-0.272	0
C8	0	0	-0.019	-0.009	0	0	0	0	0	0	0.143	0
H4	0	0	0.145	0.066	0	0	0	0	0	0	0	0
C4	0.027	0	0	-0.195	0	-0.011	0	0	0.017	0	-0.272	0
C6	0.027	0	0	-0.195	0	-0.011	0	0	0.017	0	-0.272	0
H6	0	0	0.145	0.066	0	0	0	0	0	0	0	0

C2	0.027	0	0	-0.195	0	-0.011	0	0	0.017	0	-0.272	0
H2	0	0	0.145	0.066	0	0	0	0	0	0	0	0
C3	0.07	0	0	-0.122	0	-0.066	0	0	0.025	0	-0.265	0
H5	0	0	0.145	0.066	0	0	0	0	0	0	0	0
C7	0.018	-0.062	0	-0.208	0	-0.05	-0.056	0	-0.003	0.01	-0.252	0.02
H8A	0	0	0.141	0.066	0	0	0	0	0	0	0	0
H8B	0	0	0.141	0.066	0	0	0	0	0	0	0	0
H8C	0	0	0.141	0.066	0	0	0	0	0	0	0	0
C1	0.07	0	0	-0.122	0	-0.066	0	0	0.025	0	-0.265	0

Nous avons commencé l'affinement multipolaire par la prise en compte des paramètres de position et d'agitation thermique, de population de valence et des coefficients κ' . Nous avons libéré par la suite les coefficients multipolaires en alternances avec quelques cycles d'ajustement des positions et des autres paramètres. En fin d'affinement nous avons libéré les coefficients κ'' .

IV. 8. Modèles cartes de densité de déformation

IV. 8.1. Densité de déformation dynamique

Afin de déterminer les caractéristiques de $\rho(\vec{r})$ et de filtrer le bruit de fond, nous pouvons être amenés à calculer la densité de déformation dynamique définie par:

$$\Delta\rho_{dyn}(\vec{r}) = \rho_{mult}(\vec{r}) - \rho_{pro}(\vec{r})$$

$\Delta\rho_{dyn}(\vec{r})$ est la différence entre la densité de charge totale calculée avec les paramètres obtenus par affinement multipolaire et la densité de charge des atomes libres du procrystal calculée avec les mêmes paramètres de position et d'agitation thermique que l'affinement multipolaire.

Les paramètres de déformation permettent de calculer les facteurs de diffusion des atomes déformés, et on peut ainsi obtenir les facteurs de structures calculés à partir du modèle multipolaire (F_{mul}) et facteurs de structure calculés avec le modèle sphérique (F_{sph}), les quelles interviennent dans le calcul de densité de déformation [29-30], $\Delta\rho_{dyn}(\vec{r})$ s'exprime en fonction du facteur de structure par la relation :

$$\Delta\rho_{dyn}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left[\frac{1}{K} |F_{mul}(\vec{H})| e^{i\varphi_{mul}(\vec{H})} - |F_{sph}(\vec{H})| e^{i\varphi_{sph}(\vec{H})} \right] e^{-i2\pi\vec{H}.\vec{r}} \quad \text{IV.45}$$

Où $|F_{mul}(\vec{H})|$ et φ_{mul} sont le module et la phase du facteur de structure, calculé par le modèle multipolaire. Dans cette définition, le modèle de déformation introduit la convolution de la densité électronique avec l'agitation thermique.

Cette déformation permet de générer les facteurs non observés et par suite de limiter les effets de terminaison de séries.

Cette expression permet de filtrer le bruit le font correspondant aux différentes erreurs expérimentales, et donc de décrire plus correctement la distribution de charge autour des différents atomes. Les informations obtenues par les cartes dynamiques sont un premier test de validité du modèle utilisé pour décrire la densité électronique de la molécule.

LA figures IV.5 illustré les répartitions de la densité de déformation électronique dans les différents fragments sur le long des liaisons de la molécule $C_8H_8N_2O_3$. Nous remarquons que l'introduction des paramètres multipolaire dans le calcul de la densité électronique de déformation, a pour effet d'augmentation la hauteur des pics de densité et de centrer les maxima sur le long des liaisons de la molécule. Les différents pics de densité sont bien localiser sur les liaisons chimiques de la molécule $C_8H_8N_2O_3$. Ceci témoigne de la qualité des données enregistrées et la performance du modèle d'affinement utilisé pour ce type de composés.

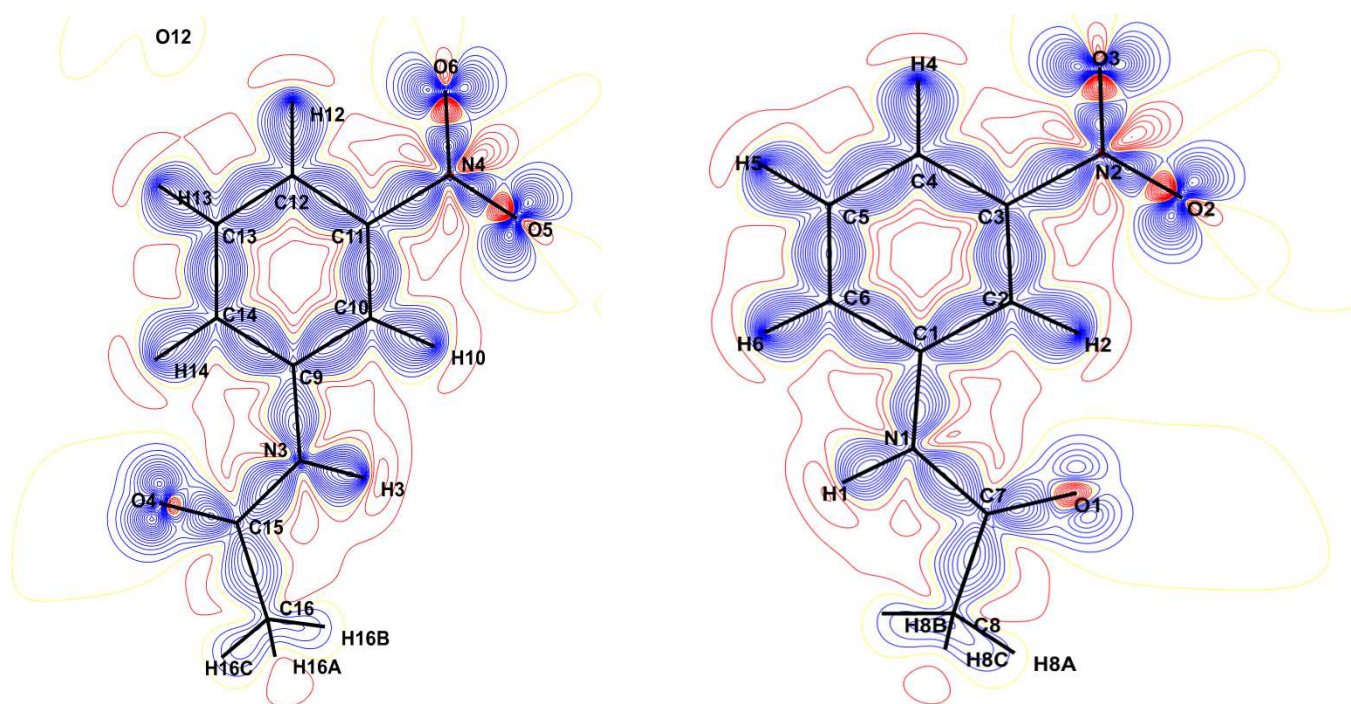


Figure IV. 5. Carte de densité multipolaire avec un pas du contour $0.05 \text{ e } \text{\AA}^3$

les pics des doublets libres des atomes d'oxygène O₁ et O₂ sont bien résolus comme montre la figure V-4 ou nous avons représenté le plan défini par les atomes N₂, O₁, et O₂. les pics des deux liaisons N2...O1 et N2...O2 ont pratiquement la même hauteur.

IV. 8.2.Densité électronique de déformation statique

Celle-ci représente la différence entre la densité électronique calculée à partir des fonctions de déformation du modèle mathématique et des paramètres de population obtenus par les affinements multipolaires, et la densité électronique calculée par le modèle des atomes sphériques isolés.

$$\Delta\rho_{statique} = \rho_{valence, modèle multipolaire} - \rho_{valence, modèle sphérique}$$

Cette méthode s'efforce de déconvoluer l'agitation thermique de la densité électronique et conduit à une distribution de la densité électronique sensible aux fonctions employées dans le modèle de déformation. Il faut s'attendre donc à ce que les pics de densité obtenus dans ce calcul aient les mêmes positions que ceux trouvés par la méthode expérimentale ou en déformation dynamique mais de forme différente et de hauteur plus élevée puisque l'agitation thermique n'intervient pas dans le calcul.

La déconvolution de l'agitation thermique n'est, bien sûr, pas parfaite puisque les paramètres multipolaires sont corrélés aux coefficients thermiques et donc ces cartes de déformation ne sont pas rigoureusement les mêmes que celles obtenues par un calcul théorique de type Ab-initio

Les cartes de déformation statique se calculent sans tenir compte du bruit expérimental.

Elles représentent la différence entre la densité électronique définie par le modèle multipolaire et la densité sphérique décrite par le modèle de l'atome neutres

$$\Delta\rho_{stat}(\vec{r}) = k^3 P_{val}^{sph}(kr) - N_{val} \rho_{val}^{sph}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} k^3 R_l(k'r) \sum_{m=0}^{+1} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi) \quad \text{IV.46}$$

ou N_{val} est le nombre d'électron de valence de l'atome neutre.

un autre critère est utilisé pour vérifier la bonne de convolution entre la densité électronique et les effets d'agitation thermique: c'est le test de la liaison rigide [31]. Ce test est une analyse de la rigidité de la liaison, il permet de s'assurer de la réalité physique des paramètres d'agitations thermiques affinés et de montrer la validité du modèle multipolaire en vérifiant la vibration d'une paire d'atomes (A—B) liés d'une manière covalente dans la direction de la liaison. La molécule (A—B) est considérée rigide si les deux atomes A et B ont des amplitudes moyennes de vibration égales le long de la liaison, c'est-à-dire :

$$\Delta_{A,B} = Z_{A,B}^2 - Z_{B,A}^2 = 0$$

$Z_{A,B}^2$ étant l'amplitude moyenne du déplacement de l'atome A dans la direction de l'atome B.

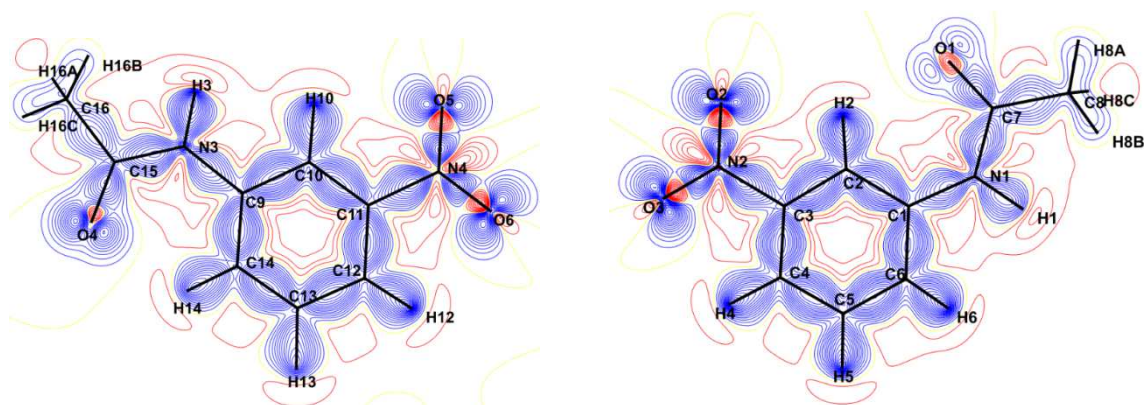


Figure IV. 6. Carte de densité de déformation statique avec un pas du contour $0.05 \text{ e } \text{\AA}^3$

IV. 8.3. Densité de déformation résiduelle

Un autre critère de validité du choix de notre modèle est établi par les cartes de densité résiduelle. Les cartes de densité résiduelles représentent la densité électronique obtenue à partir d'une série différence entre les facteurs de structure observés et ceux calculés par le modèle multipolaire. La densité résiduelle $\Delta\rho_{sph}(\vec{r})$ est donc définie par :

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{mul}(\vec{r}) \quad \text{IV.47}$$

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

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \frac{1}{K} \left(|F_{obs}(\vec{H})| - |F_{mul}(\vec{H})| \right) e^{i\phi_{mul}} \cdot e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad \text{IV.48}$$

Ou V est le volume de la maille , K le facteur d'échelle .

Si le modèle utilisé est représentatif de la déformation, très peu de densité électronique devrait apparaître sur les cartes résiduelles. Les pics obtenus sont alors de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Ces cartes représentent ainsi un bon critère du modèle choisi.

En ce qui concerne le composé étudié, l'absence presque totale de pics de densité (Figure IV. 5.) montre bien à quel point le modèle utilisé est efficace pour décrire la densité de distribution de charges dans ce cristal. Ces cartes témoignent également de l'efficacité du

formalisme de traitement du spectre brute de diffraction et de l'exactitude des corrections apportées.

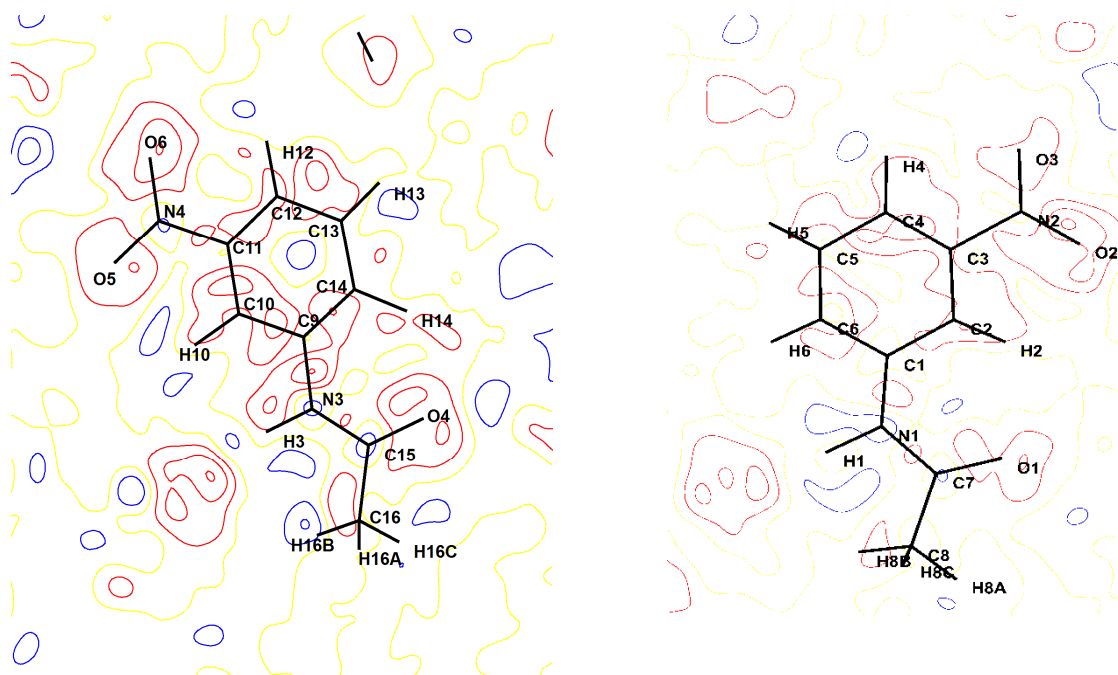


Figure IV. 7. Densité déformation résiduelle. Pas de contours $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Le calcul des cartes de densité résiduelle permet de mettre en évidence la densité électronique non prise en compte par le modèle. En principe, si le modèle représente correctement la densité électronique du cristal, les cartes de densité résiduelle ne doit présenter aucun résidu de densité, aux erreurs près et ne révèle que le bruit expérimental

IV. 9. Les propriétés physiques dérivées de la densité électronique

IV. 9.1 .Charges atomiques nettes

Le modèle de densité électronique peut fournir des informations importantes sur des propriétés physiques de la molécule étudiée. L'estimation des charges atomiques à partir des populations de valence passe par une analyse des populations monopolaire. La charge atomique q_i d'un atome est alors donnée par l'expression:

$$q_i = N_{\text{isolé}}^i - (P_{\text{val}}^i + P_{00}^i) \quad \text{IV.49}$$

où $N_{\text{isolé}}^i$ est le nombre d'électrons de valence de l'atome neutre P_{val}^i représente la population de valence et P_{00}^i l'occupation de son monopole[37].

L'ensemble de ces charges doit vérifier la contrainte d'électroneutralité de l'unité asymétrique appliquée au cours de l'affinement multipolaire:

$$\sum_{\text{atomes}} (P_{\text{val}}^i + P_{00}^i) = \sum_{\text{atomes}} N_{\text{isolé}}^i \quad \text{IV.50}$$

IV. 9.2 .Moment dipolaire moléculaire

Le moment dipolaire d'une molécule ou d'un fragment de molécule $\vec{\mu}$ exprime en $e^-/\text{\AA}$ peut être calculé à partir de l'expression :

$$\vec{\mu}^M = |\vec{\mu}^M| \cos \theta_i \quad \text{IV.51}$$

Où : $\vec{r}_i$: vecteur de position du noyau de l'atome i exprimé en $\text{\AA}$.

q_i : Charge nette de l'atome i exprimée en électrons

$\vec{\mu}_i$: Moment dipolaire de l'atome i ; ces moments sont exprimés en fonction des coefficients des composantes des dipôles du développement multipolaire.

La charge atomique nette q_i est déterminée par $q_i = Z_i - (P_{ic} + P_{iv} + P_{ioo})$

Z_i est la charge du noyau de l'atome i, P_{ic} et P_{iv} sont les coefficients de population des fonctions $\rho_{i \text{ coeur}}$ et $\rho_{i \text{ valence}}$, P_{ioo} est égal à zéro d'après le choix des axes locaux.

Les composantes du moment dipolaire dans le système d'axes cristallins sont donc :

$$\begin{cases} \mu_x = \sum \bar{x}_i q_i + \sum_i \bar{\mu}_{ix} \\ \mu_y = \sum \bar{y}_i q_i + \sum_i \bar{\mu}_{iy} \\ \mu_z = \sum \bar{z}_i q_i + \sum_i \bar{\mu}_{iz} \end{cases} \quad \text{IV.52}$$

Le module du vecteur moment dipolaire est :

$$|\vec{\mu}_c| = 4.803 \left(\vec{\mu}^T G \vec{\mu} \right)^{1/2} \quad \text{IV.53}$$

Où G est la matrice réelle symétrique dont les éléments sont $G_{ij} = \vec{a}_i \vec{a}_j$

Les vecteurs $\vec{a}_i$ sont les vecteurs de base de la maille.

Dans le système d'axes de la maille, il est difficile de repérer l'orientation du vecteur $\vec{\mu}$ par rapport à l'orientation de la molécule dans la maille.

Il est donc souvent plus aisé de déterminer le vecteur moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires qui tient compte des symétries de la molécule.[38]

IV. 9.2 .1.Moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires :

Le choix de l'origine et des vecteurs de base du système d'axes moléculaires est arbitraire sauf dans le cas des molécules chargées (ions).

Pour une interprétation pratique des résultats, l'origine est choisie au centre de masse G de l'entité chargée et le système d'axes moléculaires est choisi orthogonal.

Soient $\vec{e}_i$ les vecteurs de base du système moléculaire et $\vec{a}_i$ les vecteurs de base du système cristallin. Nous pouvons écrire les relations :

$$\begin{aligned}\vec{e}_i &= B\vec{a}_i \\ \vec{r}_i^M &= B^{-1}(\vec{r}_i - \vec{T}_0)\end{aligned}\quad \text{IV.54}$$

Où $\vec{r}_i^M$ et $\vec{r}_i$ représentent les positions atomiques dans les systèmes moléculaire et cristallin respectivement, $\vec{T}_0$ la translations de l'origine et B, la matrice de transformation des vecteurs de base.

Si G et G^M sont les matrices réelles symétriques dont les éléments sont définis précédemment pour les systèmes cristallin et moléculaire, nous aurons alors :

$$G^M = B^T G B$$

Le moment dipolaire dans le système moléculaire prend la forme :

$$\vec{\mu}^M = \sum_i \vec{r}_i^M q_i + \sum_i \vec{\mu}_i^M \quad \text{IV.55}$$

Ou

$$\vec{\mu}^M = B^{-1}\vec{\mu} - B^{-1}\vec{T}_0 \sum_i q_i \quad \text{IV.56}$$

Pour une molécule neutre $\sum_i q_i = 0$, le moment dipolaire moléculaire $\vec{\mu}^M$ ne dépend pas du choix de l'origine

$$\vec{\mu}^M = B^{-1}\vec{\mu} \quad \text{IV.57}$$

Et puisque B est unitaire,

$$|\vec{\mu}^M| = |\vec{\mu}| \quad \text{IV.58}$$

Par contre, pour un fragment de molécule chargé, $\sum_i q_i$ n'est pas nul et $\vec{\mu}^M$ dépend de la translation $\vec{T}_0$.

IV. 9.2 .2. Orientation du moment dipolaire :

Dans le cas général, seule l'orientation du moment dipolaire moléculaire dans le système moléculaire choisi conduit à une interprétation directe.

Soit θ_i l'angle du dipôle $\vec{\mu}^M$ avec le vecteur de base $\vec{e}_i$. Nous pouvons définir θ_i par $\cos \theta_i$ tel que :

$$\vec{\mu}^M \cdot \vec{e}_i = |\vec{\mu}^M| |\vec{e}_i| \cos \theta_i \quad \text{IV.59}$$

Or $\vec{e}_i$ est système normalisé donc

$$\vec{\mu}^M \cdot \vec{e}_i = |\vec{\mu}^M| \cos \theta_i$$

$$\text{Ou} \quad \vec{\mu}^M = |\vec{\mu}^M| \cos \theta_i \quad \text{IV.60}$$

Le moment dipolaire moléculaire a été calculé pour l'ensemble de la molécule à partir des valeurs obtenues par l'affinement Kappa et multipolaire. Ces résultats, exprimés dans le système cristallin, sont présentés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7. Moment dipolaire moléculaire dans un système cristallin

Type d'affinement	μ_x	μ_y	μ_z	μ (debye)
Affinement Kappa	0.2051	0.2771	0.0071	1.63
Affinement multipolaire	0.1349	0.3717	0.0427	1.87

Les directions des moments dipolaires épousent grossièrement l'axe de transfert de charge figure IV.8.

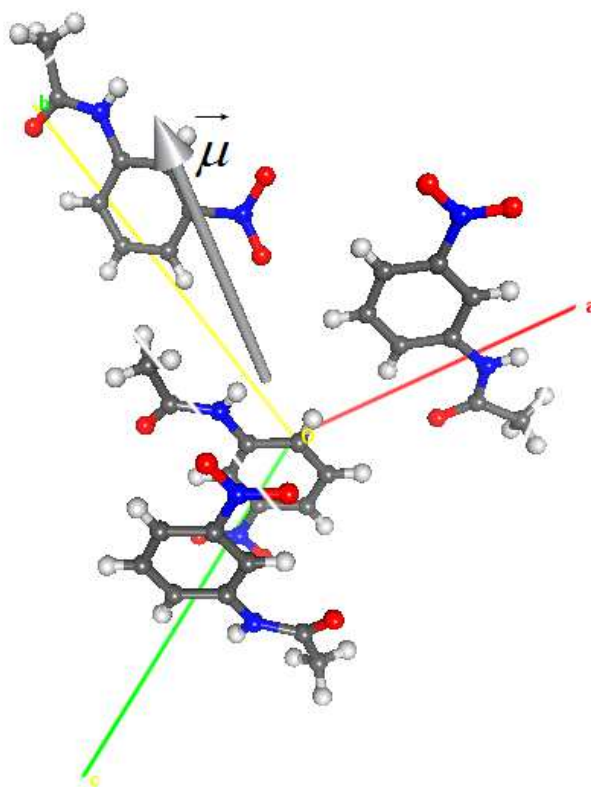


Figure IV.8. Orientation de moment dipolaire moléculaire par rapport au système cristallin

IV. 9.3. Potentiel électrostatique

La distribution expérimentale de la densité électronique permet de calculer directement, en un point de coordonnée $\vec{r}$ du cristal, le potentiel électrostatique $V(\vec{r})$ créé par la distribution de charge $\rho(\vec{r})$ issue de l'affinement multipolaire par la relation [32, 33 40 ,41] :

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d^3r' \quad \text{IV.61}$$

Cette expression peut être décomposée en une contribution de la densité sphérique de cœur ($V_{\text{cœur}}(\vec{r})$), une partie liée à la valence à symétrie sphérique ($V_{\text{val}}(\vec{r})$), et un dernier terme dû à la densité de déformation ($\Delta V(\vec{r})$) soit :

$$V(\vec{r}) = (V_{\text{cœur}}(\vec{r})) + (V_{\text{val}}(\vec{r})) + \Delta V(\vec{r}) \quad \text{IV.62}$$

En exprimant les différents termes, l'expression de $V(\vec{r})$ d'un atome au point de position $\vec{R}$ figure IV.9 . et donné par

$$V(\vec{r}) = \left[\frac{z}{r-R} - \int_0^\infty \frac{\rho_{\text{coeur}}(\vec{r}') d^3 \vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}'|} \right] - \left[\int_0^\infty \frac{P_{\text{val}} k^3 \rho_{\text{val}}(k \vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}'|} \right] - \left[\sum_{l,m} \int_0^\infty \frac{P_{lm}}{r-R-r} R_{nl} \left(k \left| \vec{r}-\vec{R} \right| \right) Y_{lm}(\theta, \varphi) d^3 \vec{r}' \right] \quad \text{IV.63}$$

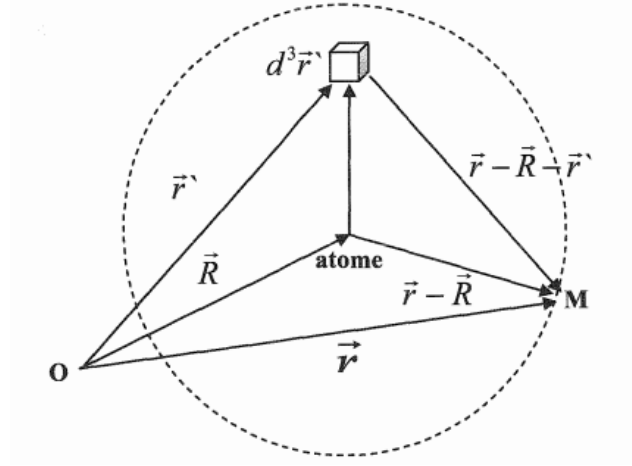


Figure IV. 9. Définition des différents vecteurs permettant le calcul du potentiel électrostatique.

Il est également possible d'obtenir l'énergie d'interaction coulombienne entre deux distribution de charges $\rho(r)$ et $\rho'(r)$:

$$E_{\text{int}} = \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho'(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' = \int V(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad \text{IV.64}$$

Nous voyons que $V(\vec{r})$ est donc l'énergie d'interaction coulombienne de la densité de charge avec une charge test positive et ponctuelle. Cette grandeur va donc permettre de caractériser toute interaction à fort caractère électrostatique dans le milieu cristallin telle que les liaisons hydrogène et les interactions ioniques.

La Figure .IV. 10. représente le potentiel électrostatique de déformation dans le plan de la molécule $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$. On remarque que le potentiel attractif se situe du côté des groupes Nitro, et le potentiel répulsif est du côté des groupes Méthyl.

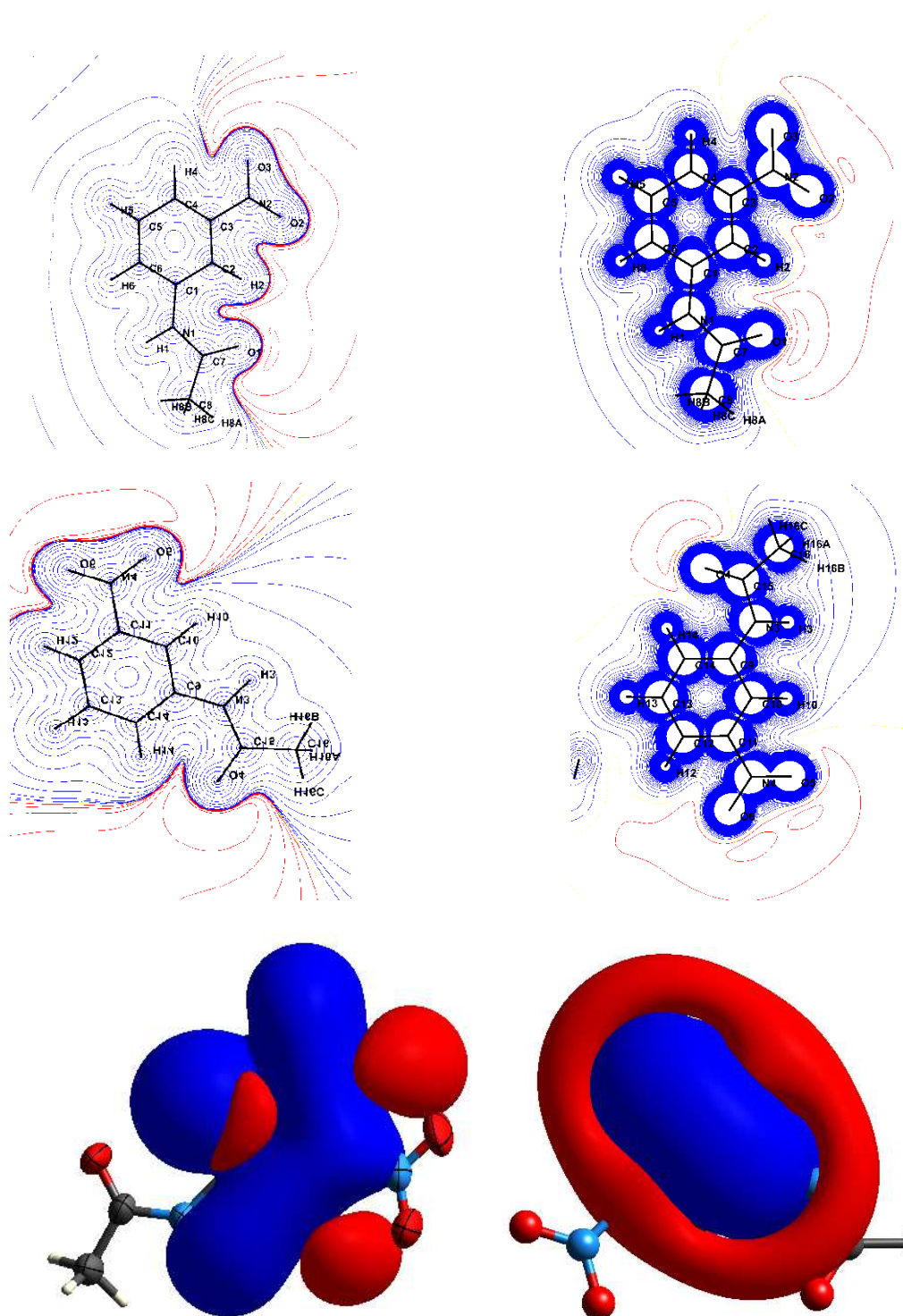


Figure IV. 10. Potentiel électrostatique expérimental de la molécule

IV. 9.3. Potentiel électrostatique cristallin

Le potentiel électrostatique permet de déterminer plusieurs grandeurs physiques. Dans le cadre de processus de complexation, de nucléophiles ou électrophile, la réactivité d'une molécule

est liée aux phénomènes d'interactions électrostatiques, la connaissance du potentiel électrostatique autour de la molécule extraite du cristal permet d'évaluer sa capacité à interagir avec d'autres espèces chimiques [32,33]. Le potentiel électrostatique dans le cristal est également accessible par une sommation de Fourier dans l'espace réciproque [34]:

$$V(\vec{r}) = \left[\frac{z}{r-R} - \int_0^\infty \frac{\rho_{coeur}(\vec{r}) d^3 \vec{r}}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}|} \right] - \left[\int_0^\infty \frac{P_{val} k^3 \rho_{val}(k\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}|} \right] - \left[\sum_{l,m} k^3 P_{lm} \int_0^\infty \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}|} R_{nl} \left(k \left| \vec{r}-\vec{R} \right| \right) Y_{lm}(\theta, \varphi) d^3 \vec{r} \right] \quad \text{IV.67}$$

Le potentiel électrostatique des composés étudiés a été calculé analytiquement à partir des paramètres du modèle multipolaire avec le logiciel VMoPro [35-36 ; 39].

IV. 10 .Conclusion

Le but de ce travail était d'étudier la répartition de la densité électronique et de déterminer les propriétés électrostatiques de la molécule de $C_8H_8N_2O_3$

La détermination de la densité électronique précise à partir d'une expérience de diffraction de rayons X nécessite des soins tout à fait particuliers à la fois dans le domaine expérimental et dans le traitement des données.

L'utilisation des facteurs de structure à grands angles, obtenus par diffraction des rayons X a permis de localiser le coeur des atomes lourds et de déterminer leurs paramètres thermiques par affinement de moindres carrés. Afin de lever toute ambiguïté sur les positions et les paramètres thermiques des atomes d'hydrogène et en particulier, l'atome d'hydrogène

Les cartes dynamiques et statiques déterminées à partir du modèle multipolaire décrit par Hansen Coppens sont comparables aux cartes expérimentales. La localisation et la séparation des doublets libres de l'atome d'oxygène O du groupement Nitro (NO_2)

Les charges atomiques, entités non observables, déterminées par les différentes méthodes sont globalement en désaccord. Par contre, les moments dipolaires moléculaires, quantités mesurables, varient entre 1.63 et 1.87 Debyes pour l'affinement multipolaire et les techniques d'intégration directe. Nous avons pu mesurer l'influence des phases des facteurs de structure sur les charges atomiques et les moments dipolaires moléculaires.

Enfin, dans ce chapitre nous avons initié aux méthodes expérimentales de diffraction des rayons X ainsi qu'aux techniques de traitement des données obtenues par l'expérience. Nous nous sommes familiarisés avec le formalisme de Hansen- Coppens employant les tables de diffusion des multiples et les mêmes valeurs des coefficients ζ_l des fonctions radiales pour un même type d'atome, ce qui à notre avis, ne correspond pas à une réalité physique. Néanmoins, ce modèle

améliore la détermination des facteurs de structure et donne une meilleure estimation des phases des facteurs de structure.

Références Bibliographies

- [1] . International tables of crystallography, vol. III, second edition, Ed. **A. J. C. Wilson**, E. Prince, Kluwer Academic Publishers . 1999
- [2] **R. F. Stewart**, Acta Cryst. **A32**, 565 – 574 . 1976
- [3] **F. L. Hirshfeld**, Teor. Chim. Acta, **44**, 129 .1977 ;
- [4] **F. L. Hirshfeld**, Isr. J. Chem., **16**, 226 – 229 .(1977.
- [5] **P. Coppens**, G. T. N. Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker et Y. W. Yang, Acta Cryst., **A35**, 63 .1979
- [6] **N. K. Hansen**, P. Coppens, Acta Cryst., **A34**, 909-921 . 1978
- [7] **L. Smart** et E. Moore, Introduction à la chimie du solide, Masson, 1997
- [8] **J. P. Eberhart**, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Paris, 1997.
- [9] **S. Khrifi**, thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 1996.
- [10] **G. Germain**, P. Main, M. M. Woolfson, Acta Cryst., **B26**, 274 . 1970
- [11] **H. Hauptman**, M. Fisher, H. Hancock, D. Norton, Acta Cryst., **B25**, 811.1969
- [12] **Jean-Luc Martin**, Amand George, Traité des matériaux, presses polytechniques et universitaires Romandes .1998.
- [13] **L. Devos**, Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.1982.
- [14] **S. Khrifi**, thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.1996.
- [15] **L. Devos**, Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.1982.
- [16] **A. Guelzim**, thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.1985.
- [17] R. H. Blessing, Cryst. Rev., **Vol 1**, 3-58.1987
- [18] **C.Jelsch**, B.Guillot., A.Lagoutte, C Lecomte, J. Appl. Crystallography. 38, 38-54. 2005.
- [19] **B.Guillot**. Acta Crystallogr., A67, 511-512. 2011.
- [20] **M. Souhassou**, C. Lecomte, R. H. Blessing, A. Aubry, M. M. Rohmer, R. Wiest, M. Benard, M. Marraud Acta Cryst **B**, **47**, 253, 1991
- [21] **N. K.Hansen** , P .Coppens . Acta Crystallographica , A34 . 909-921, 1978
- [22] **B.Guillot** , Viry.L ,R.Guillot , C.Lecomte , C.Jelsch . journal of applied crystallography , 34 ,214-223 ,2001
- [23] **L.R.Hanton** , C.A.hunter,D.H.Purvis; Journal of Chemical society , Chemical Communications , 1134-1136 . 1992

- [24] **D. E. Hibbs** , J.Overgaard , J. A. Platts , M. P. Waller and Michael B. Hursthouse
J. Phys. Chem. B, 108 (11), pp 3663–3672, 2004.
- [25] **F. L. Hirshfeld** *Acta Cryst . A*32, 239 -244 . 1976.
- [26] **N . Hotta** , T. Toyota , Y . Matsuoka , K.and Shigeta , R .kikkawa, T. Kaneko.
 A.Takahashi, K.Sugimura, Y.Koike , J.Ishii , N.Sakamoto .*Diabetes care*,24,1776-1782 , 2001
- [27] **E R Howard** , R .Sanishvili , R.E.Cachau , A. Mitschler , B. Chevrier , P. Barth , V.
 Lamour ,M.Van zandt, E.Sibley . *C. Bon , D . Moras , T.R .Schneider , A.Joachimiak , A .Pordjamy . proteins* , 55 , 792-804 . 2004 .
- [28] **C.Jelsch** .B.Guillot ,A. C . Lagoutte , *Journal of applied crystallography* . 38 . 38-54, 2005
- [29] **C. C. J. Rootha** an *Rev. Mod. Phys.*, 26, 89 ,1951.
- [30] Buckingham 1959
- [31] **F. L. Hirshfeld** . *Acta Cryst A*, 32, 239-244 .1976
- [32] **P.Politzer**, J.S. Murray, *Tansactions of the American Crystallographic Association*. 26, 23-40. 1993
- [33] **B.M. Craven**, R.F. Stewart, *Tansactions of the American Crystallographic Association*. 26, 41-54. 1993
- [34] **R. F. Stewart**, *Chem. Phys. Lett.* 67, n° 2,335. 1979
- [35] **N.Bouhmaida**, N,E. Ghermani, C. Lecomte, A.Thalal. *Acta Cryst. A*53, 556-563. 1997
- [36] **C. Jelsch** , B.Guillot , A. Lagoutte, C. Lecomte, 1. *Appt. Cryst.* 38, 38-54. 2005
- [37] **EI-Eulmi BENDEIF**, *Thèse_Doctorat_2006* , Cristallographie à haute résolution des complexes acides minéraux bases azotées ou acides aminés: Etude des interactions intermoléculaires.
- [38] **Mokhtaria DRISSI** . *Thèse_Doctorat_2008*. Etude de la structure du composé m-nitrophénol dans la phase monoclinique
- [39] **Mariya BREZGUNOVA** *Thèse Doctorat 2013*.Charge Density Analysis and Topological Properties of Weak Intermolecular Interactions – Halogen and Chalcogen Bonding – and their Comparison with Hydrogen Bonding
- [40] **Abdelkader. CHOUAIIH** , *Thèse_Doctorat_2005* . Etude par diffraction X des propriétés structurales d'une variété de composés d'intérêt industriel
- [41]- **Bertrand FOURNIER**. *Thèse_Doctorat 2010* .Modélisation des propriétés électrostatique des des complexes macromoléculaires à partir des données diffraction des rayons X à très haute résolution

V -1 introduction

On peut définir l'optique comme l'étude des moyens de transmission des informations par la lumière, ces informations portant soit sur la forme, la luminosité, la couleur, la position d'objets dont on obtient des images, soit sur l'état de la matière qui émet, transmet ou absorbe cette lumière. Mais ce dernier mot a pris aujourd'hui un sens bien plus large qu'autrefois, puisqu'il s'applique à une grande part du domaine des radiations électromagnétiques, qui va de certains rayons cosmiques jusqu'aux ondes de la radioélectricité.

Les principales différences avec l'optique linéaire sont les possibilités de modifier la fréquence de l'onde ou de faire interagir entre elles deux ondes par l'intermédiaire du matériau. Ces propriétés étonnantes ne peuvent apparaître qu'avec des ondes lumineuses de forte intensité. C'est pourquoi des expériences d'optique non-linéaire n'ont pu être réalisées qu'à partir des années 1960 grâce à l'apparition de la technologie des lasers.

Nitroacétanilide, communément connu sous le nom nAa est un composé à des propriétés optiques non linéaire sa formule chimique $C_8H_8N_2O_3$. Nitroacétanilide est une molécule organique contenant des électrons π -conjugué et caractérisé par les grandes valeurs de premières hyperpolarisabilités moléculaires présentant des propriétés optique non linéaire. Comme cela est connu, l'origine de la non-linéarité dans les molécules organiques est fortement liée à la présence d'un système π -électrons délocalisés liant les groupes donneur et accepteur, qui amplifient la polarisabilité asymétrique.[1]

Les propriétés optique non linéaire dépend du premier ordre hyperpolarisabilités. Les propriétés ONL des molécules et leurs hyperpolarisabilités sont devenus un domaine important dans des recherches approfondies. [2-6]

Plusieurs auteurs ont déjà signalé la synthèse, la structure moléculaire et investigations spectroscopiques et vibrationnel de Nitroacétanilide.[7-9] Récemment, la structure moléculaire, les études spectroscopiques vibrationnelles et naturel Bond Orbital (NBO) de méta-nAa ont été étudiés par Li Xiao-Hong et al. [10]

Dans ce travail, nous sommes intéressés à la forme de molécule $C_8H_8N_2O_3$ Nous rapportons ici pour la première fois, le potentiel électrostatique et les propriétés optiques non linéaires des molécules m-nAa, para-nAa et ortho-nAa. Les propriétés ONL n'a été signalé, sauf dans notre travail.

Les analyses HOMO et LUMO ont été utilisées pour élucider des informations concernant le transfert de charge au sein de la molécule.

Enfin, les propriétés thermodynamiques de la structure optimisée ont été obtenus théoriquement à partir des vibrations harmoniques prises from. [10] Dans première tâche de travail et par calcul théorique nous avons déterminé la géométrie de la molécule.

La structure moléculaire de m-NAa a été optimisée par la théorie Hartree-Fock (HF) et la Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) en utilisant la base 6-31 + G (d), par la méthode Berny [11-13]. Dans la méthode DFT, Les effets des électrons-corrélation sur l'optimisation de la géométrie sont pris en compte par Becke's les trois paramètres hybride de fonctions d'échange et Lee Young-Parr corrélation fonctionnelle (B3LYP) [14- 15]. Ensuite, la structure optimisé a été utilisée pour calculer les propriétés optiques non linéaires et le potentiel électrostatique de la molécule m-NAa. Pour les deux méthodes HF et DFT, la base 6-31+ G (d) est plus adéquate pour obtenir des valeurs fiables en hyperpolarisabilité (β).[16-17]

Tous les calculs théoriques ont été effectués en utilisant le programme Gaussien 09 et le programme Gauss-View de visualisation moléculaire sur le personnel ordinateur.[18-19]

La géométrie optimisée de **m-nitroacétanilide** qui a été réalisée par HF et la méthode B3LYP est présentée dans les Figure .V, 2. Figure .V.3 et Figure .V.4

V. 2. Charges atomiques

La connaissance de la matrice densité permet de remonter à de nombreuses propriétés de la molécule, telles que les charges électroniques q_μ portées par les différentes orbitales atomiques Ψ_μ , soit :

$$q_\mu = P_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} P_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu} \quad \text{V.1}$$

où $S_{\mu\nu}$ est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques μ et ν .

La charge nette d'un atome A de numéro atomique Z_A est donnée alors par :

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} q_\mu \quad \text{V.2}$$

Les charges nettes ainsi calculées sont en bon accord comparées avec leurs homologues obtenues par l'affinement multipolaire, et sont exposés dans le tableau ci-après. Il est à noter que les charges nettes des atomes hydrogène de la molécule $C_8H_8N_2O_3$ sont toujours positives quel que soit l'hamiltonien utilisé.

Tableau.V.1 Les charges atomiques de la molécule $C_8H_8N_2O_3$

	Meta-nAa				Para-nAa				Ortho-nAa			
	Gaz		Methanol		Gaz		Methanol		Gaz		Methanol	
	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
O1	-0.567	-0.455	-0.565	-0.454	-0.552	-0.448	-0.655	-0.540	-0.538	-0.427	-0.656	-0.531
O2	-0.185	-0.028	-0.186	-0.029	-0.191	-0.037	-0.241	-0.098	-0.268	-0.102	-0.300	-0.154
O3	-0.178	-0.013	-0.177	-0.011	-0.193	-0.037	-0.244	-0.099	-0.173	-0.001	-0.221	-0.056
N1	-0.719	-0.645	-0.720	-0.650	-0.759	-0.654	-0.728	-0.174	-0.288	-0.681	-0.778	-0.640
N2	0.068	-0.329	0.070	-0.326	0.078	-0.319	0.137	-0.267	0.230	-0.269	0.285	-0.208
C1	-0.371	0.606	-0.373	0.604	-0.031	0.842	-0.094	0.766	0.726	1.040	0.664	0.964
C2	0.026	-0.023	0.024	-0.023	0.026	0.095	0.052	0.147	0.301	-0.089	-0.023	-0.105
C3	-0.213	-0.058	-0.211	-0.059	0.025	-0.134	0.060	-0.087	-0.014	-0.218	-0.307	-0.234
C4	0.116	-0.039	0.115	-0.038	-0.394	-0.145	-0.472	-0.237	-0.081	-0.212	-0.343	-0.233
C5	-0.412	-0.287	-0.414	-0.288	0.065	-0.033	0.107	0.035	0.330	-0.068	0.015	-0.007
C6	0.140	-0.553	0.138	-0.551	-0.355	-0.968	-0.347	-0.982	-0.915	-0.850	-0.758	-0.791
C7	0.588	0.506	0.578	0.502	0.608	0.551	0.644	0.584	0.627	0.584	0.664	0.611
C8	-0.614	-0.688	-0.613	-0.689	-0.628	-0.716	-0.639	-0.730	0.065	-0.741	-0.650	-0.748
H2	0.310	0.235	0.309	0.237	0.254	0.195	0.280	0.221	0.252	0.197	0.280	0.223
H3					0.299	0.233	0.306	0.240	0.254	0.195	0.279	0.221
H4	0.299	0.231	0.298	0.232					0.256	0.196	0.279	0.219
H5	0.258	0.199	0.257	0.200	0.300	0.234	0.306	0.239	0.294	0.234	0.304	0.240
H6	0.266	0.195	0.267	0.196	0.259	0.195	0.284	0.223				
H1	0.481	0.422	0.480	0.421	0.480	0.422	0.500	0.445	0.536	0.480	0.524	0.474
H8A	0.229	0.244	0.230	0.243	0.231	0.239	0.255	0.261	0.225	0.236	0.239	0.240
H8B	0.220	0.234	0.221	0.237	0.227	0.235	0.239	0.248	0.252	0.238	0.248	0.247
H8C	0.254	0.248	0.254	0.248	0.252	0.250	0.248	0.247	0.254	0.250	0.248	0.250

Les charges nettes atomiques portées par les atomes d'azote et les atomes d'oxygènes sont toujours négatives quel que soit l'hamiltonien utilisé, et les atomes d'hydrogène sont chargés positivement.

Par ailleurs, le module du vecteur de moment dipolaire est pratiquement le même pour les trois hamiltonien. L'orientation de ces vecteurs ne présente pas une différence considérable. Si nous comparons ces résultats avec ceux trouvés dans le chapitre précédent, nous constatons que les modules obtenus par les calculs théoriques (ab initio) sont un peu supérieur que leurs homologues obtenus à partir des résultats de diffraction des rayons X. ceci est certainement dû au fait que dans les méthodes théoriques, la molécule est supposée isolée, alors que pour les méthodes expérimentales la molécule est engagée dans un cristal.

Dans la figure qui représente l'orientation des vecteurs du modules de moment dipolaire, nous remarquons que ces vecteurs sont dirigés du même coté du transfert de charge dans la molécule $C_8H_8N_2O_3$. La différence entre les méthodes employées peut être derrière de ce désaccord.

V.3. Moment dipolaire

Le moment dipolaire est une quantité vectorielle, il possède un sens, une direction et un module. On le représente par une flèche parallèle à la liaison, orientée par convention du pôle + vers le pôle - (convention différente de celle des physiciens). Une croix à l'opposé de la pointe de la flèche rappelle cette convention.

Le moment dipolaire électrique d'un système avec une répartition spatiale de charge $\rho(\vec{r})$ est donné par:

$$\vec{\mu} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{r} \rho(\vec{r}) dV \quad \text{V.3}$$

On distingue le moment dipolaire permanent de la molécule et les termes induits par le champ électrique.

V.3.1. Dipôle permanent

Le dipôle permanent μ_0 est le dipôle de la molécule en l'absence de champ électrique. Il est nul pour une particule non polaire. En particulier, c'est le cas de toutes les molécules qui possèdent plus d'un axe de symétrie. Le dipôle dépend des transferts de charge intramoléculaires et de la géométrie de la molécule.

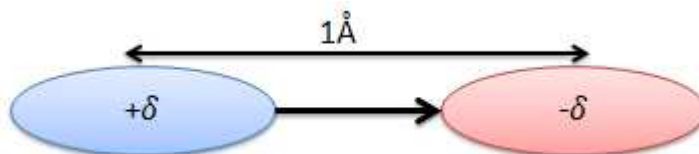


Figure. V.1. Moment dipolaire électrique de deux charges unitaires distantes de 1 Å.

L'état de polarisation d'une liaison est caractérisée par la valeur des charges $\delta+$ et $-\delta$, mais aussi par le sens et la valeur de son **moment électrique**, ou **moment dipolaire**. Le moment dipolaire (μ) est défini par la relation:

$$\mu = q \times d$$

ou q est la charge absolue portée par chacun des atomes et d est la longueur de la liaison. On exprime les unités de moment dipolaire de **Debye (D)** selon:

$$\mu = 4.8 \times q \times d$$

Lorsque q est exprimé en unités électroniques et d en nanomètres.

V. 3. 2. Moment dipolaire de la molécule Méta-nAa

Le calcul de moment dipolaire de la molécule « **Méta-nAa** » a été effectué à l'aide du programme Gaussian 09 par deux méthodes Hartree-Fock et DFT, en utilisant la base 6-31G (d). Les résultats sont résumés dans le tableau V.1. L'orientation du moment dipolaire représentée sur la figure .V.2 montre le caractère donneur et le caractère accepteur de la molécule.

Tableau .V.2. Moment dipolaire de la molécule Méta-nAa

	Gaz		Méthanol	
	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)
μ_x	-0.1912	0.0726	-4.4650	4.5670
μ_y	4.5330	3.8715	-0.7217	-1.6622
μ_z	1.0233	0.9214	-3.4858	0.0008
$\ \vec{\mu}\ $ (D)	4.6509	3.9803	5.7104	4.8601

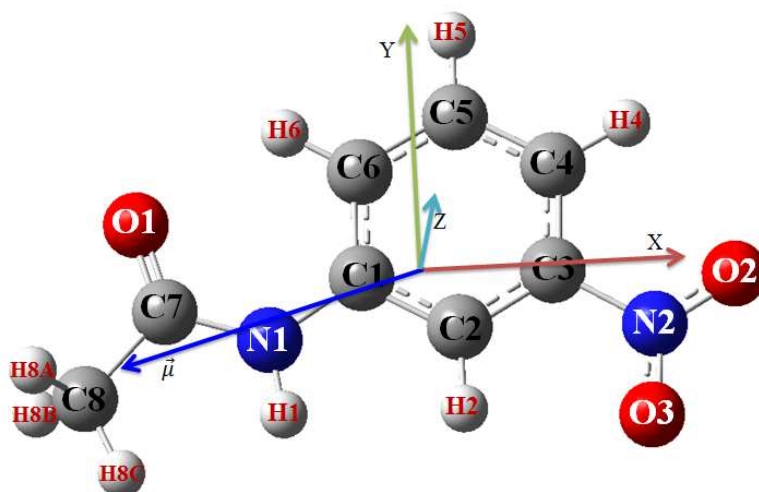


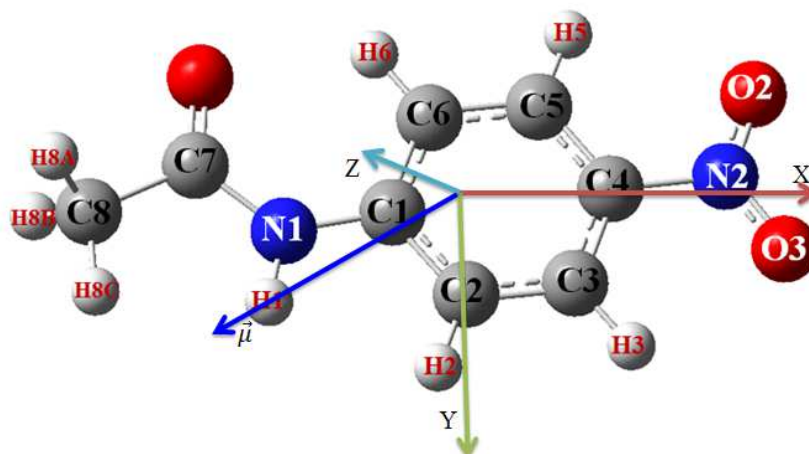
Figure V.2 . Orientation du moment dipolaire de la molécule **Méta-nAa**

V.3. 3. Moment dipolaire de la molécule Para-nAa

Pour la molécule **Para-nAa**, le calcul du moment dipolaire a été effectué à l'aide du programme GAUSSIAN par les deux méthodes Hartree-Fock et DFT, en utilisant la base 6-31G +(d). Le vecteur du moment dipolaire est montré sur la figure V.3

Tableau V.3. Moment dipolaire de la molécule Para-nAa

	Gaz		Méthanol	
	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)
μ_x	-1.7326	-2.4448	-1.8429	-3.2248
μ_y	0.1287	0.1575	0.1177	0.1223
μ_z	0.2325	0.1929	0.2411	0.1886
$\ \vec{\mu}\ $ (D)	1.7529	2.4574	1.8623	3.2327

Figure V.3. Orientation du moment dipolaire de la molécule **Para-nAa**

V. 3. 4 . Moment dipolaire de la molécule Ortho-nAa

En utilisant toujours le logiciel Gaussian 09 avec la base de calcul utilisée le long de ce travail, le moment dipolaire de la molécule **Ortho-nAa** obtenu est donné dans le tableau V.4 et l'orientation est représentée sur la figure V-4.

Tableau .V. 4. Moment dipolaire de la molécule Ortho-mAa

	Gaze		Méthanol	
	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)
μ_x	-1.733	-2.44	-1.843	-3.225
μ_y	0.128	0.157	0.117	0.122
μ_z	0.233	0.193	0.241	0.188
$\ \vec{\mu}\ $ (D)	1.753	2.457	1.862	3.233

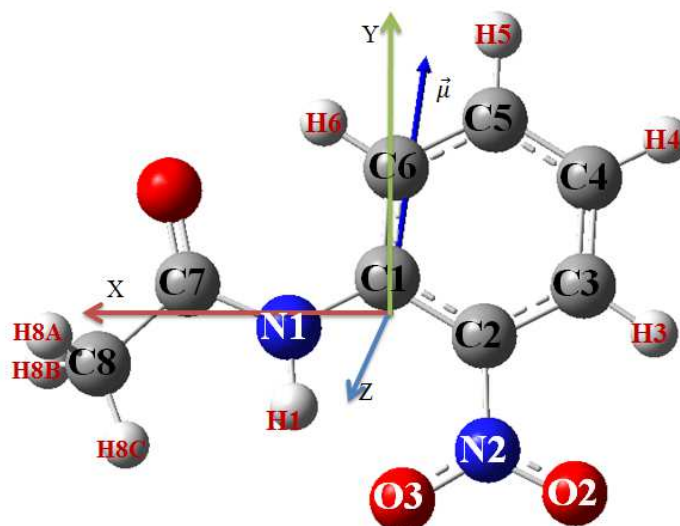


Figure V.4 . Orientation du moment dipolaire de la molécule **Ortho-nAa**

Le moment dipolaire est une propriété fondamentale d'une molécule, utilisé pour étudier les interactions intermoléculaires concernant l'interaction dipôle-dipôle non liée. Plus le moment dipolaire est élevé, plus l'interaction intermoléculaire est forte. Le faible écart d'énergie orbitale (entre 3,91634 et 11,39337 eV par les deux méthodes) et le moment dipolaire élevé (entre 3,5642 et 5,7104 Debye) de M-nAa peuvent contribuer à multiplier son activité NLO.

A partir des valeurs de moment dipolaire prédites dans le tableau V.1, on constate que, en partant de la phase gazeuse (4.6509D et 3.9803D obtenue en utilisant HF et DFT, respectivement) à la phase avec solvant (5,7104 D et 4,8601 D dans le méthanol obtenu en utilisant HF et DFT), la valeur du moment dipolaire augmente.

La valeur la plus élevée du moment dipolaire est observée pour la composante μ_y .

Dans cette direction, cette valeur est égale à 4.4175 et 5.6244 Debye par HF en phase gazeuse et avec solvant, respectivement, et 3.4817 et 4.6961 Debye par DFT en phase gazeuse et avec solvant. Ces valeurs indiquent la direction éventuelle de transfert de charge dans la molécule.

Concernant les autre deux composés P-mAa et O-mAa (tableau V.2 , tableau V.3) on remarque même. La valeur la plus élevée du moment dipolaire est observée pour la composante μ_y .

V. 4. Polarisabilités et hyperpolarisabilités

L'optique non linéaire est l'ensemble des phénomènes qui résultent du non linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique du domaine optique. Elle est une conséquence de l'invention du laser, qui permet la génération de champ fort.

La très grande luminance des Lasers permet d'obtenir des champs élevés qui modifient la réponse électromagnétique de la lumière et qui ne peut alors plus être décrite par des relations constitutives linéaires. Les propriétés optiques peuvent varier en fonction de la racine carrée, du cube ou des puissances supérieures du champ électromagnétique incident. Ceci entraîne des interactions entre les ondes qui changent profondément l'aspect des phénomènes optiques. Ces effets non linéaires deviennent observables à des intensités lumineuses assez élevées, c'est-à-dire, lorsque le champ électrique de l'onde lumineuse est significatif par rapport au champ électrique de Coulomb [20] ordonnant les électrons dans les molécules.

Le phénomène de polarisation induite qui apparaît lors de l'interaction d'un rayonnement laser, avec un matériau ONL, s'exprime suivant le modèle du Bloembergen [21], par la relation V.4

$$P_i = \sum_j \chi_j^{(1)} \xi_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \xi_j \xi_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad \text{V.4}$$

Où P_i est la polarisation induite le long de l'axe i par le champ électrique ξ de composantes $\xi_j, \xi_k, \chi_j^{(1)}, \chi_{ijk}^{(2)}$ et $\chi_{ijkl}^{(3)}$ sont respectivement les éléments des tenseurs des susceptibilités électriques d'ordre 1, 2, et 3. Cette relation n'est autre que l'expression macroscopique du dipôle moléculaire induit qui, développé en série de Taylor[23], s'écrit :

$$\mu_i(\xi) = \mu_i^0 - \sum_j \alpha_j \xi_j - \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k - \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad \text{V.5}$$

Où β_{ijk} et γ_{ijkl} qui sont respectivement les éléments des tenseurs des hyperpolarisabilités de premier ordre β et du deuxième ordre γ décrivent l'écart à la linéarité de la loi de la polarisation linéaire [24,25].

L'utilisation du théorème de Hellmann-Feynman [26], qui conduit à :

$$\mu_i(\xi) = \left(\frac{-\partial E(\xi)}{\partial \xi_i} \right)_{\xi_i=0} \quad \text{V.6}$$

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

$$E(\xi) = E^0 - \sum_i \mu_i \xi_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l \dots \quad \text{V.7}$$

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

Dans le cas d'excitations par des champs électriques statiques (de pulsation $\omega = 0$), les tenseurs α , β , et γ sont totalement symétriques dans une opération de permutation de leurs indices [24, 25]; cela n'est plus vrai lors d'excitations par des champs optiques ou dynamiques ($\omega \neq 0$), un phénomène de dispersion étant alors à prendre en considération

La relation V.14 indique que pour un système centrosymétrique, tous les termes comprenant des puissances impaires de ξ sont nuls [24, 25]. Ceci implique que, dans ce cas μ et β sont nuls.

Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesurées sont définies par [27].

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad \text{V.8}$$

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \quad \text{V.9}$$

$$\gamma = \frac{1}{5} \left[\sum_i \gamma_{iiii}^{e,v} + 2 \sum_{i < j} \gamma_{ijij} \right] \quad \text{V.10}$$

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

L'hyperpolarisabilité mesurée β_{ijj} , est représentée par la partie vectorielle du tenseur β , le long de la direction i du dipôle permanent. Quant à l'hyperpolarisabilité du deuxième ordre, γ Levine et Bethea [28], ont montré qu'elle provient de trois types de contributions :

$$\gamma = \gamma^e + \gamma^v + \gamma^r \quad \text{V.11}$$

Où γ^e est la contribution électronique moyenne, γ^v est due la non linéarité vibrationnelle moyenne γ^r et est la contribution rotationnelle dipolaire produite par la partie vectorielle du tenseur γ . Cette dernière s'écrit:

$$\gamma^r = \frac{\mu\beta}{SKT} \quad \text{V.12}$$

et s'annule dans le cas des molécules centrosymétriques.

L'hyperpolarisabilité du deuxième ordre, γ mesurée s'exprime donc, après séparation du tenseur β dû à la contribution non linéaire du premier ordre, par

$$\gamma = \gamma^{e,\nu} = \frac{1}{5} \left[\sum_i \gamma_{iiii}^{e,\nu} + 2 \sum_{i < j} \gamma_{ijij}^{e,\nu} \right] \quad \text{V.13}$$

La polarisabilité (α) et la première hyperpolarisabilité (β) des molécules ont été calculés par HF / 6-31 + G (d) et DFT-B3LYP / 6-31 + G (d) théories pour fournir ses propriétés non linéaires, les valeurs obtenu sont donnés dans le Tableau V.4

Tableau v.4.valeurs de α , β du premier ordre da la molécule $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ obtenus au niveau d'HF et de la DFT/B3LYP

	Metha-nAa		Para-nAa		Ortho-nAa	
	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)
α_{xx}	128.5129	156.3688	157.2476	207.0921	146.903	167.1150
α_{xy}	-4.9179	-6.3250	1.8264	3.0761	8.998	8.4057
α_{yy}	102.2669	121.28619	109.1308	120.7169	129.383	144.4210
α_{xz}	-9.9720	-5.9193	4.3517	3.6379	8.927	7.9499
α_{yz}	6.6021	3.3854	-6.2976	-4.1636	0.378	0.3286
α_{zz}	54.9548	47.7254	66.4944	67.4837	68.185	70.8529
α (u.a)	95.2448	108.4602	110.9576	131.7642	114.824	127.46
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	14.10	16.10	16.40	19.50	17.00	18.90
β_{xxx}	-52.2768	-364.9886	656.1242	224.7125	29.526	206.2625
β_{xxy}	-98.2989	-127.1696	162.2757	378.5110	139.171	26.6091
β_{xyy}	-74.1206	-135.0980	-101.6817	-85.9325	196.608	273.1202
B_{yyy}	53.6648	-66.7881	-46.4412	-47.2519	-170.404	-267.8759
B_{xxz}	51.4268	61.0933	93.1571	138.4005	31.257	71.9485
B_{xyz}	-38.9825	-61.7524	18.7157	10.2774	33.395	1.9880
β_{yyz}	36.4292	2.4031	-17.4435	-13.2644	35.751	41.7615
β_{xzz}	22.7114	-0.7770	-14.4529	-12.4604	27.531	28.7401
β_{yzz}	8.5259	-9.2885	-2.6418	1.4793	79.244	83.0114
β_{zzz}	-5.5154	9.0943	-5.6249	-5.6973	-9.341	-5.3747
β (u.a)	137.2390	545.3831	657.8222	229.69	173.194	206.4112
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	1.18	4.72	5.68	1.98	1.50	1.78

A partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, et secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes du champ électrique. Dans l'approche ab initio et de la DFT réalisée par GAUSSIAN 09, les dérivées secondes de l'énergie sont calculées analytiquement. La

détermination des polarisabilités, et les hyperpolarisabilités avec précision reste difficile et demande une attention particulière notamment pour le choix de la base. Les calculs ont été réalisés avec les bases, 6-31G+(d). Dans le tableau V.3, Il apparaît clairement que la plus grande valeur de la polarisabilité est obtenue en utilisant la méthode de la DFT avec la base 6-31+G+(d) est 5.01×10^{-24} esu. On note une augmentation de la valeur de polarisabilité lorsque on introduit les orbitales d et p quelques soit la méthode de calcul.

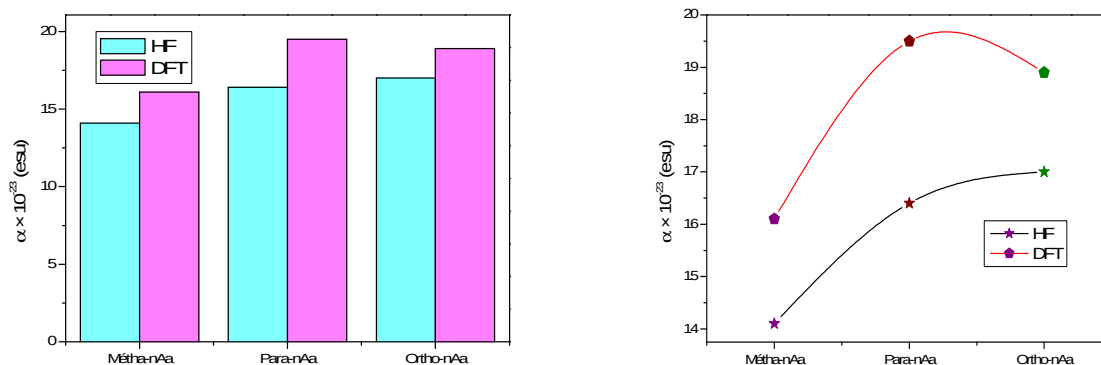


Figure. V.5. Variation de polarisabilités des molécules obtenus au niveau HF, DFT

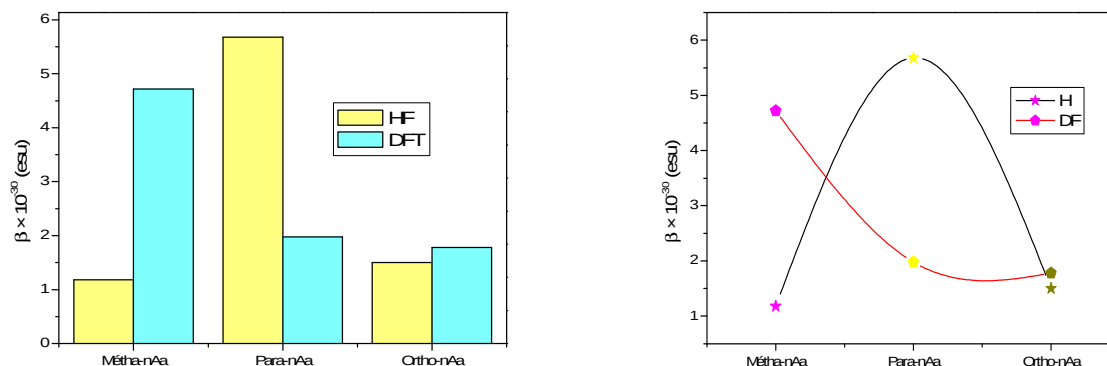


Figure. V.6. Variation d'hyperpolarisabilités des molécules obtenus au niveau HF, DFT

Etudes théoriques ont été réalisées afin de comprendre l'origine microscopique du comportement non linéaire de la molécule étudiée. L'étude porte sur le calcul du moment dipolaire (μ), polarisabilité (α) et d'abord hyperpolarisabilité (β) tenseur pour la molécule de titre.

La premier hyperpolarisabilité est la troisième rang tenseur qui peut être décrit par une matrice $3 \times 3 \times 3$. En raison de la symétrie Kleinman, [29] les 27 composants de la matrice 3-D peuvent être réduite à 10 composants.[30]. Le fichier sortie du Gaussienne 09 fournit des 10

composantes de cette matrice comme β_{xxx} , β_{xxy} , β_{xyy} , β_{yyy} , β_{xxz} , β_{xyz} , β_{yyz} , β_{xzz} , β_{yzz} , β_{zzz} respectivement.

De nombreux types de hyperpolarisabilités ont été rapportés dans la littérature notée β_{vec} (β vecteur), $\beta_{||}$ (β parallèle), β_{tot} (β totale) [31] β_{vec} est le composant de la direction du moment dipolaire. Mais les chimistes théoriques sont concernés par $\beta_{||}$ qui est la composante parallèle à la direction de transfert de charges de l'état fondamental est l'autre est l'hyperpolarisabilité totale β_{tot} . En utilisant les composants x, y et z, et l'amplitude du moment dipolaire statique total (μ) et de la polarisabilité isotrope (α), on peut calculer le tenseur β_{tot} hyperpolarisable du premier ordre par les équations suivantes:

$$\mu_0 = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad \mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad \text{V.14}$$

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z) \quad \text{V.15}$$

$$\beta_{\text{tot}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad \text{V.16}$$

L'équation complète pour calculer l'amplitude de la première hyperpolarisabilité (β) est donnée ci-dessous par Gaussian 09:

$$\beta_{\text{tot}} = \left[(\beta_{xxx}^2 + \beta_{xyy}^2 + \beta_{xzz}^2)^2 + (\beta_{xxy}^2 + \beta_{yyx}^2 + \beta_{yzz}^2)^2 + (\beta_{xxz}^2 + \beta_{yyz}^2 + \beta_{zzz}^2)^2 \right]^{1/2} \quad \text{V.17}$$

Pour calculer l'hyperpolarisabilité, l'origine du système de coordonnées cartésiennes a été choisie comme centre de masse de la molécule [32]. Comme les valeurs des premiers tenseurs d'hyperpolarisabilité sont rapportées en unités atomiques (a.u.), les valeurs calculées sont converties en unités électrostatiques.

La polarisabilité et l'hyperpolarisabilité totale de la molécule titre sont calculées (entre 14.1153×10^{-23} et 21.1540×10^{-23}) esu et (1.1856×10^{-30} et 13.2375×10^{-30}) esu, respectivement (voir Tableau V.1). Pour la polarisabilité, la méthode DFT donne des valeurs plus élevées (16.0738×10^{-23} et 21.1540×10^{-23} esu) comparées à celles calculées en utilisant la méthode HF (14.1153×10^{-23} et 18.0318×10^{-23} esu). En conséquence, les valeurs de polarisabilité obtenues en phase avec solvant (18.0318×10^{-23} et 21.1540×10^{-23} esu) sont les plus importantes comparées à celles obtenues en phase gazeuse (14.1153×10^{-23} et 16.0738×10^{-23} esu). Ainsi, les valeurs de polarisabilité augmentent de la phase gazeuse à la phase solvant.

L'amplitude de l'hyperpolarisabilité moléculaire β est l'un des facteurs clés du système NLO. La valeur β de la première hyperpolarisabilité statique calculée est égale à $1,1856 \times 10^{-30}$ et $4,7117 \times 10^{-30}$ par HF et DFT en phase gazeuse. En phase avec solvant, ces valeurs sont de et $13,2375$

$\times 10^{-30}$ 3,4331 $\times 10^{-30}$ et calculées respectivement par HF et DFT. En conséquence, la méthode DFT donne des valeurs intéressantes de β .

Le calcul du premier ordre hyperpolarisabilité du p-nitroacétanilide (PNA) est de $11,482 \times 10^{-30}$ esu comme indiqué par T. Gnanasambandan et al [33]. Cette valeur est deux fois supérieure à la valeur moyenne β ($5,6419 \times 10^{-30}$ esu) de la molécule titre. L'urée est la molécule de référence utilisée dans l'étude des propriétés NLO des systèmes moléculaires. Par conséquent, il est utilisé couramment comme une valeur de seuil à des fins comparatives. On a constaté que la valeur β calculée pour la molécule titre ($5,6419 \times 10^{-30}$ esu) était 29 fois supérieure à la valeur totale de l'urée ($0,1947 \times 10^{-30}$ matériau. Esu), prédisant que m-NAa est un candidat efficace pour NLO

V. 5. Orbitales frontières (HOMO –LUMO) des molécules

Les orbitales frontières sont deux types d'orbitales moléculaires (OM) particulières: l'orbitale HOMO (**acronyme de highest occupied molecular orbital**), en français HO (pour Haute Occupée) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, et l'orbitale LUMO (**acronyme de lowest unoccupied molecular orbital**), en français BV (pour Basse Vacante) qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron. Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les mécanismes réactionnels. L'un des exemples les plus courants pour illustrer l'importance des interactions entre ces orbitales est la réaction de Diels-Alder. Le premier à mettre en évidence le rôle de ces orbitales dans les mécanismes réactionnels en chimie fut le chimiste japonais Ken'ichi Fukui

Tous les calculs sont effectués par la série des programmes Gaussian 09. L'optimisation des géométries a été réalisée par la théorie de la fonctionnelle de la densité et HF en utilisant la méthode hybride B3LYP avec la base 6-31G+(d).

V. 5. 1 . HOMO-LUMO de la molécule Méta-mAa

Orbitales moléculaires et leurs propriétés telles que l'énergie sont très utiles pour les scientifiques et sont des paramètres très importants pour la chimie quantique. Les orbitales les plus importantes dans une molécule qui déterminent la façon dont la molécule interagit avec d'autres espèces sont les orbitales frontières moléculaires, appelées plus haut orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO). Ils sont les paramètres clés dans la détermination des propriétés moléculaires et moléculaire properties.[34,35] de transport électrique En outre, les valeurs Eigen de HOMO (π donneur) et LUMO (π accepteur) et leur déficit énergétique reflète l'activité chimique des molécules.

Nous avons fait l'optimisation afin d'enquêter sur le comportement énergétique de molécule m-nAa (ce forme gaze et avec solution). Les énergies orbitales moléculaires énergie et frontaliers totaux ont été calculés avec HF / 6-31+ G (d) et B3LYP / 6-31+ G (d) . Les résultats obtenus à partir d'un solvant (méthanol) et en phase gazeuse sont donnés au tableau V. 5

Tableau V. 5 . Energies des HOMO-LUMO de la molécule **Méta-nAa**

	Gaz		Méthanol	
	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)
Energy	-641.0017	-644.7745	-641.0186	-644.7894
E_{HOMO}	-10.1079	-6.7524	-9.8546	-7.8701
E_{LUMO}	1.2854	-2.6451	1.3945	-3.2020
$E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ (eV)	11.3933	4.1073	11.2492	3,9164
$E_{\text{HOMO}-1}$	-10.5383	-7.3051	-10.1791	-7.8701
$E_{\text{LUMO}+1}$	2.7053	-1.054	3.094	-1.2371
$E_{\text{HOMO}-1} - E_{\text{LUMO}+1}$ (eV)	13.2437	6.2511	13.2731	6.6300

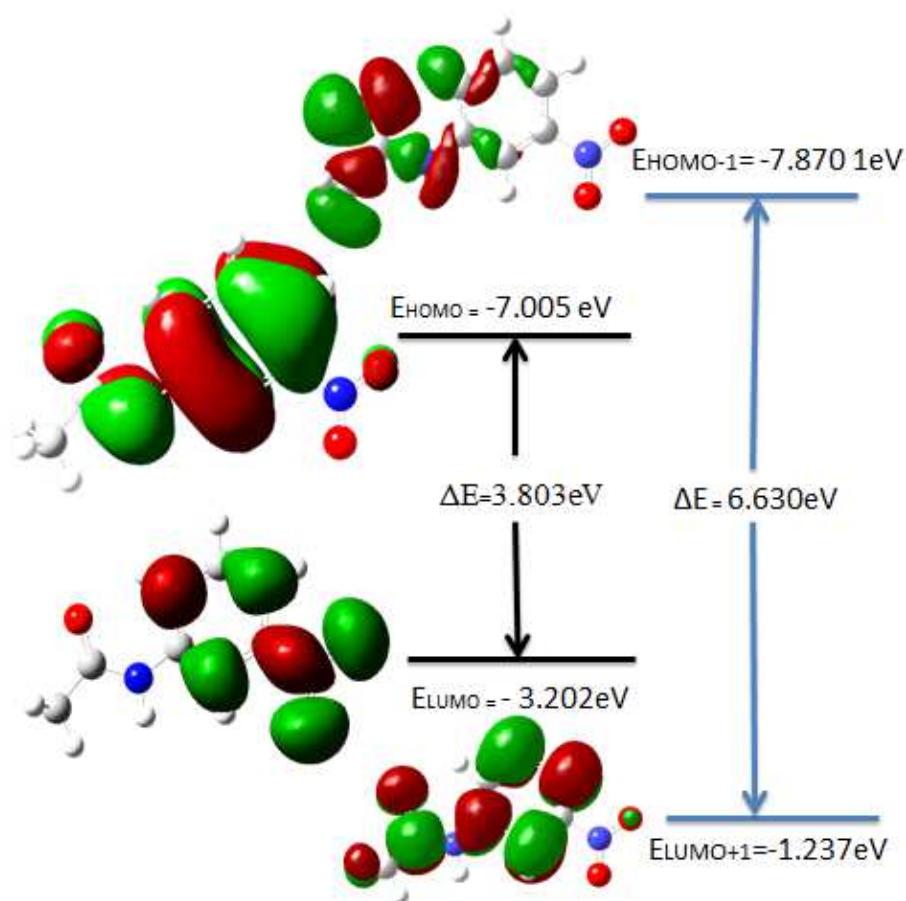


Figure. v.7. Variation de gap énergétique de la molécule M-nAa

V. 5 .2 . HOMO-LUMO de la molécule Para-nAa

les paramètres des géométries introduite sont optimisés. Les paramètres géométriques de molécule B , électroniques, les énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et le Gap ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) sont déduits de tableau V.6

Tableau V. 6. Energies des HOMO-LUMO de la molécule Para-nAa

	Gaz		Méthanol	
	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)
Energie	-641.0045	-644.7908	-641.0232	-644.8077
E_{HOMO}	-10.0847	-7.3825	-9.8275	-7.1446
E_{LUMO}	0.9446	-3.0749	0.9866	-3.1572
$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ (eV)	11.0294	4.3076	10.8142	3.9874
$E_{\text{HOMO}-1}$	-10.7346	-8.0569	-10.3224	-7.9805
$E_{\text{LUMO}+1}$	1.4300	-1.5120	1.8323	-1.1403
$E_{\text{HOMO}-1} - E_{\text{LUMO}+1}$ (eV)	12.1647	6.5456	12.154	6.8402

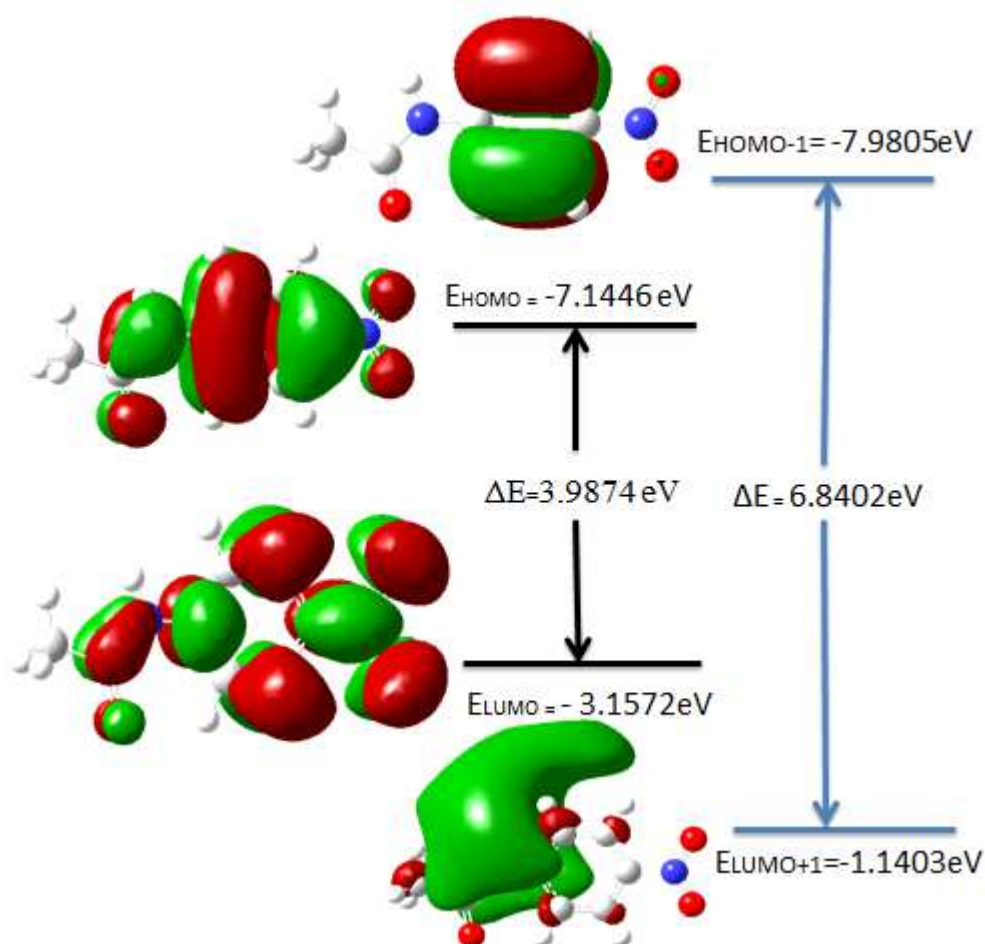


Figure. V.8. Variation de gap énergétique de la molécule P-nAa

IV. 5 .3 . HOMO-LUMO de la molécule Ortho-nAa

les paramètres des géométries introduite sont optimisés. Les paramètres géométriques de molécule C, électroniques, les énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et le Gap ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) sont déduits de tableau V-6.

Tableau V.6. Energies des HOMO-LUMO de la molécule **Ortho-nAa**

	Gaz		Méthanol	
	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)	HF/6-31G+(d)	DFT/6-31G+(d)
Energie	-640.9978	-644.7862	-641.0148	-644.800
E_{HOMO}	-9.8517	-7.2836	-9.8089	-7.1184
E_{LUMO}	0.0605	-3.2159	1.1375	-3.2742
$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ (eV)	10.9123	4.0176	10.9465	3.8441
$E_{\text{HOMO}-1}$	-10.8483	-7.8268	-10.5039	-7.9396
$E_{\text{LUMO}+1}$	1.5479	-1.5070	1.9493	-1.2632
$E_{\text{HOMO}-1} - E_{\text{LUMO}+1}$ (eV)	12.3962	6.3197	12.4532	6.6775

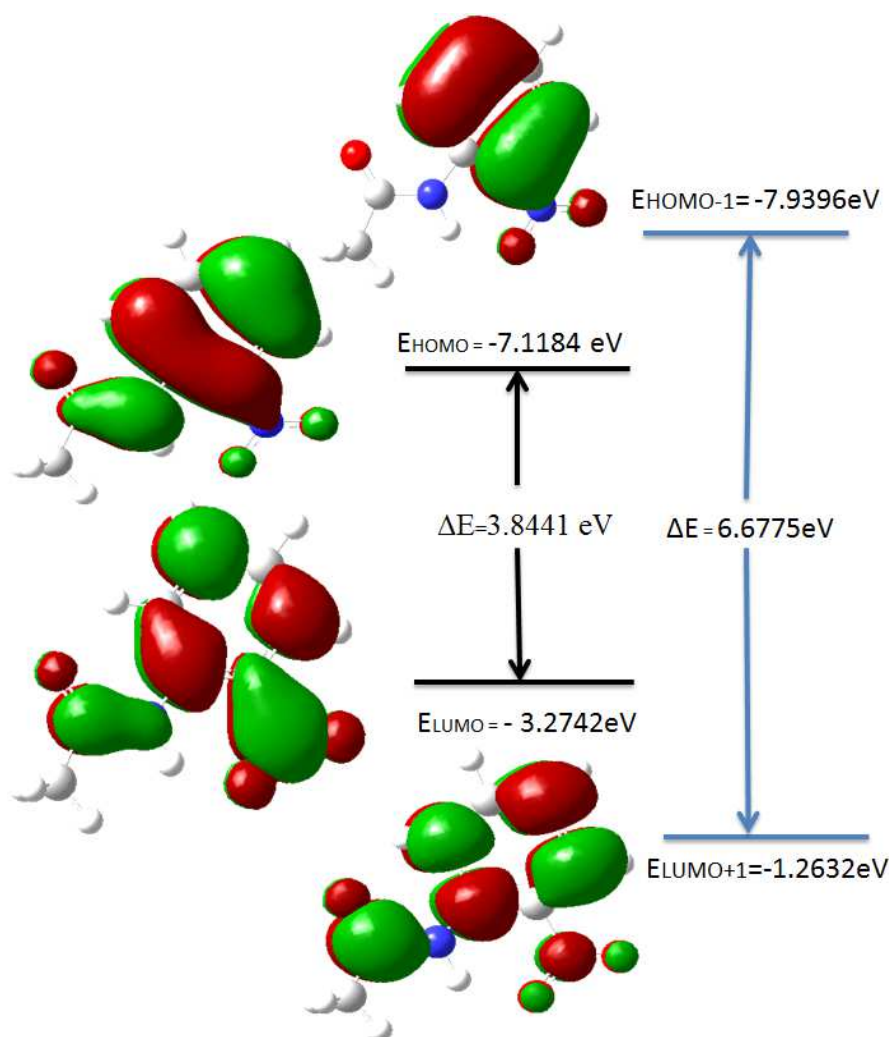


Figure.V.9. Variation de gap énergétique de la molécule **Ortho-nAa**

Les orbitales moléculaires et leurs propriétés telles que l'énergie sont très utiles pour les scientifiques et sont très importants paramètres pour la chimie quantique. Les orbitales les plus importantes dans une molécule qui déterminent la façon dont la molécule interagit avec d'autres espèces sont les orbitales moléculaires frontières, appelé plus haut occupés orbitale moléculaire (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO). Ils sont la clé paramètres dans la détermination des propriétés moléculaires et les propriétés de transfert électrique moléculaire. En outre, les valeurs de HOMO (π donneur) et LUMO (π accepteur) et leur énergie du gap montre l'activité chimique de la molécule.

Nous avons fait l'optimisation afin d'enquêter sur le comportement énergétique de la molécule m-NAa en gaz phase et en Solution. L'énergie totale et l'énergie des orbitales moléculaires frontières ont été calculés par HF / 6-31+G (d) et B3LYP / 6-31 + G (d) . Les résultats obtenus à partir d'un solvant (méthanol) et la phase gazeuse sont donnés dans le tableau V.5

Les valeurs du gap sont 11,39337, 4,10735, 11,24916 et 3.8030eV dans le gaz phase et en solution pour la molécule m-Nitroacétanilide respectivement, 11.0294 , 4.3076, 10.8142, 3.9874 pour la molécule P-Nitroacétanilide respectivement et 10.9123, 4.0176, 10.9465, 3.8441 pour la molécule O-Nitroacétanilide respectivement.

La valeur du gap calculé en utilisant B3LYP / 6-31+G(d) est 4,10 eV, ce qui est possible de classé notre composé avec les matériaux optiques non linéaires.[36,37]

le calcul de l'orbitale moléculaire (MO) indique que m-nitroacétanilide à 47 MOs occupés.

L'examinations de quatre orbitales moléculaires (OMs): le deuxième orbitale et le plus haut occupés OMs et le deuxième et le plus bas inoccupées MOs que nous appelons HOMO-1, HOMO, LUMO et LUMO + 1 respectivement. Ces OM dans la phase gaz sont représentés dans les Figure.V.7, Figure.V.8 , Figure.V.9.

L'écart d'énergie entre HOMO et LUMO indique la stabilité chimique moléculaire. En outre, une valeur minimal d'énergie HOMO-LUMO (3,9164 eV) a été obtenue par DFT / 6-31 + G (d) en utilisant le méthanol comme solvant. Cette valeur explique le transfert de charge dans la molécule.

Cependant, les énergies HOMO-LUMO sont influencées non seulement par les bases utilisé HF et DFT mais aussi par le solvant dans lequel la molécule est contenue.

A partir des résultats ci-dessus, on peut déduire que la méthode DFT estime mieux la valeur de l'écart de l'énergie. Les distributions des HOMO-1, HOMO, LUMO et LUMO + 1 orbitales calculées par la méthode DFT/6-31+G (d) de la notre molécule sont présentés dans Fig.-3. Comme on peut le voir à partir Figure.V.7, les HOMO-1 et LUMO+1 sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule. L'HOMO-1 est délocalisée sur la NHCOR-CH₃ partie qui agit comme

un groupe électro-donneurs, tandis que LUMO est délocalisée sur la nitrobenzène fragment. Le groupement nitro agit comme électro-donneur.

V. 6. Potentiel électrostatique

Le potentiel moléculaire électrostatique (MEP) c'est la distribution de charge dans l'espace autour de la molécule. Le MEP est liée à la densité électronique et il est très utile pour la détermination des sites d'attaque électrophiles et les réactions nucléophiles ainsi la liaisons hydrogène .[38-39]

Le potentiel électrostatique $V(r)$ est un l'analyse qui étudié le processus d'interactions " la reconnaissance » d'une molécule par un autre, comme dans le récepteur de médicament ou de l'enzyme, par leurs potentiels que le premier espèce voie l'autre.[40-41] .

Le potentiel électrostatique $V(r)$ peut être déterminée expérimentalement par diffraction des rayons X ou par des méthodes de calcul.

Le potentiel électrostatique $V(r)$, à un point $r(x, y, z)$ dans l'espace autour d'une molécule(en unités atomiques) est définie en fonction de l'énergie d'interaction entre la charge électrique générée à partir les électrons de la molécule et les noyaux (un proton) situé à r et peut être exprimée comme:

$$v(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{p(\vec{r}) d\vec{r}}{|\vec{r} - \vec{r}|} \quad v(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{p(\vec{r}) d\vec{r}}{|\vec{r} - \vec{r}|} \quad \text{V.18}$$

Où Z_A est la charge sur le noyau A, se trouvant au niveau de $\vec{R}_A$ et $p(\vec{r})$ est la fonction de densité électronique de la molécule. Le premier et le second terme représentent les contributions au potentiel dû à noyaux et des électrons, respectivement. $v(\vec{r})$ est le potentiel électrique résultant à chaque point r , qui est l'effet électrostatique produite au point r tant par les électrons et les noyaux de la molécule.

Le potentiel moléculaire électrostatique (MEP) sert à expliquer la liaison hydrogène, la réactivité et relation structure-activité de la molécule. [42]

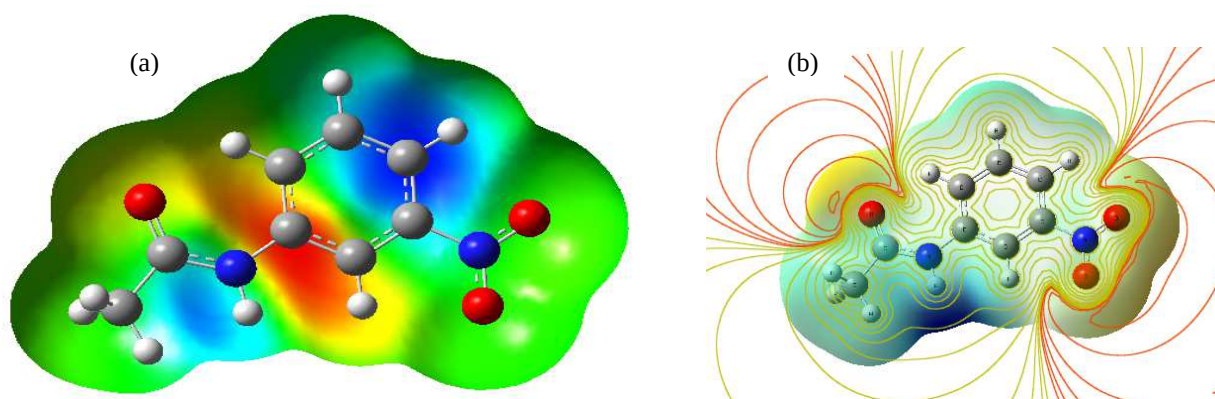


Figure.V.10. Cartes potentiel électrostatique de moléculaires M-nAa, (a) Tracé 3D, (b) carte de contour

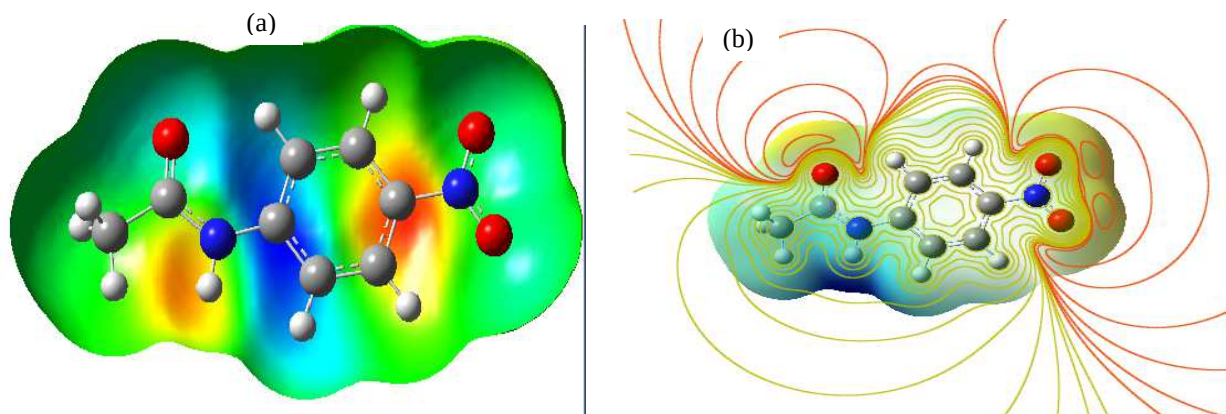
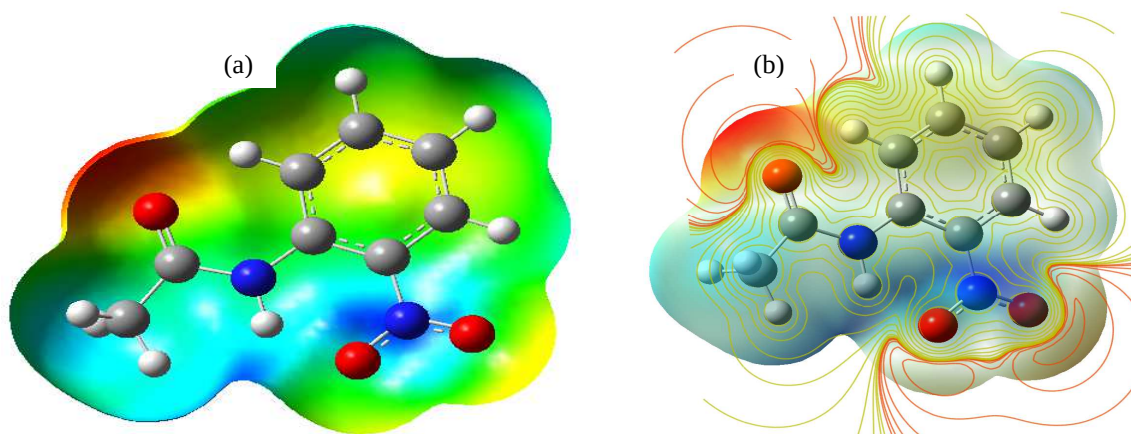


Figure V.11. Cartes potentiel électrostatique de moléculaires P-nAa, (a) Tracé 3D, (b) carte de contour



FigureV.12.Cartes potentiel électrostatique de moléculaires O-nAa, (a) Tracé 3D, (b) carte de contour.

Afin de prédire les sites réactifs moléculaires, la MEP pour la molécule a été calculé en utilisant la base 6-31+G (d) Figure.V.10 , Figure.V.11 et Figure.V.12. Les différentes valeurs du potentiel électrostatique à la surface sont représentée par des couleurs différentes, où le bleu indique la plus haute énergie potentielle électrostatique et rouge indique le plus faible énergie potentielle électrostatique. On voit sur la carte de m-nAa, la région autour des atomes d'oxygène liés au carbone par une double liaison représente la région la plus potentiel négatif (rouge). La valeur la plus négative de $V(r)$ est associée avec le groupe NO_2 de la molécule m-nAa . Les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote possèdent la charge maximale positive. La MEP surface fournit des détails nécessaires sur les sites réactifs.

V. 7. Propriétés thermodynamiques

En se basant sur l'analyse vibrationnel par la méthode B3LYP / 6-31 + G (d,) comme indiqué par Li Xiao-Hong et al., Les fonctions thermodynamiques statistiques standards: entropie, capacité thermique et changements d'enthalpie de la molécule $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ ont été obtenues à partir des fréquences harmoniques théoriques et ils sont données dans le Tableau V.7. Les paramètres thermodynamiques ont été obtenus en utilisant les méthodes HF et DFT avec un ensemble de base de 6-31 G +(d). A partir du tableau 3, on observe que ces fonctions thermodynamiques augmentent avec des températures allant de 100 à 1000 K du fait que les intensités vibratoires moléculaires augmentent avec la température. [43]

Tableau V.7. Propriétés thermodynamiques de Meta-nAa

T(k)	HF/6-31G+(d)			DFT/6-31G+(d)		
	S(J/mol.k)	Cp(J/mol.K)	ddH(Kj/mol)	S(J/mol.k)	Cp(J/mol.K)	ddH(Kj/mol)
100	316.83	86.37	6.01	334.62	90.60	6.55
200	392.63	139.34	17.25	412.96	142.56	18.15
293.15	455.15	190.74	32.63	476.64	193.63	33.82
298.15	458.40	193.43	33.59	479.94	196.31	34.79
300	459.60	194.42	33.95	481.16	197.30	35.16
400	522.57	244.46	55.96	544.94	247.26	57.45
500	581.74	285.92	82.55	604.73	288.69	84.32
600	636.91	319.10	112.87	660.42	321.93	114.91
700	688.17	345.69	146.15	712.12	348.63	148.49
800	735.79	367.31	181.84	760.14	370.35	184.47
900	780.12	385.15	219.49	804.83	388.25	222.43
1000	821.49	400.04	258.77	846.53	403.15	262.02

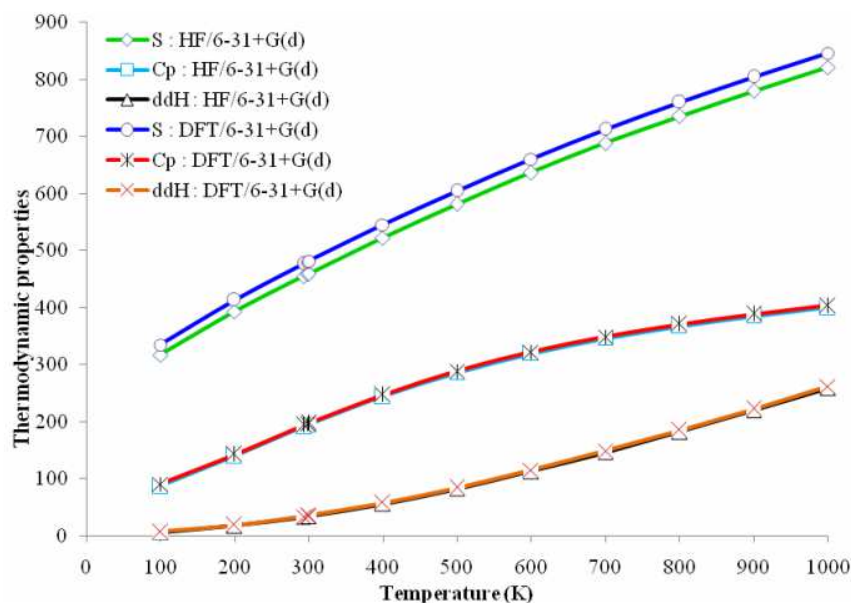


Figure. V.13. Graphique de corrélation des paramètres thermodynamiques de M-nAa

La figure V.13 illustre graphiquement la variation des fonctions thermodynamiques telles que : l'entropie, la capacité thermique et l'enthalpie avec la température. On peut voir l'augmentation des fonctions thermodynamiques calculées de la molécule m-NAa avec la température. Ces résultats comparés à ceux obtenus sur la molécule de para-nitroacétanilide (p-nAa) sont en bon accord. Par exemple, les fonctions thermodynamiques obtenues à $T = 298,15$ K sur la molécule m-NAa en utilisant DFT / 6-31 + G (d) sont de 479,94 J / mol.K, 196,31 J / mol.K et 34,79 kJ / mol pour S, Cp Et ddH, respectivement. Les valeurs obtenues à la même température (298,15 K) sur la molécule d'p-nAa en utilisant DFT / 6-31 + G (d) sont de 447,25 J / mol.K, 184,71 J / mol.K et 32,02 kJ / mol pour S, Cp et ddH, respectivement. Ces légères différences peuvent être dues à la position du groupement NO₂ dans la molécule.

Tableau V.8. Propriétés Thermodynamique de Para -nAa

T(k)	HF/6-31G+(d)			DFT/6-31G+(d)		
	S(J/mol.k)	Cp(J/mol.K)	ddH(Kj/mol)	S(J/mol.k)	Cp(J/mol.K)	ddH(Kj/mol)
100	438.39	81.13	5.29	357.31	108.51	7.43
200	379.04	133.10	16.05	451.07	169.58	21.31
293.15	438.39	181.01	30.65	526.70	230.88	39.91
298.15	441.57	183.67	31.59	530.76	234.30	41.10
300	442.71	184.63	31.93	532.21	235.53	41.54
400	502.78	234.75	52.93	608.81	298.82	68.32
500	560.06	279.05	78.68	681.48	352.79	100.98
600	614.32	316.11	108.50	749.83	396.77	138.54
700	665.41	346.60	141.68	813.76	432.49	180.06
800	713.39	371.75	177.64	873.49	461.85	224.83
900	758.42	392.72	215.90	929.35	486.29	272.27
1000	800.74	410.41	256.06	981.68	506.83	321.95

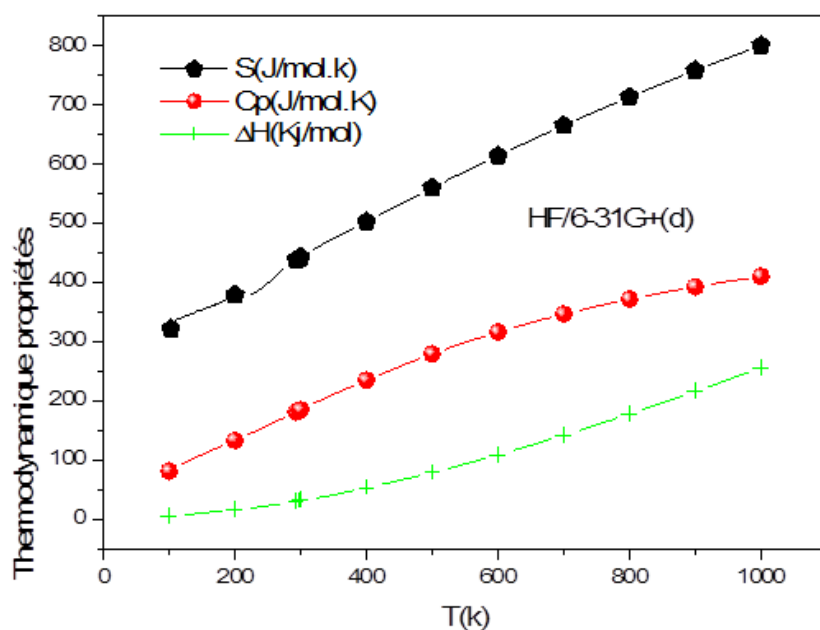


Figure. V.11. Graphique de corrélation des paramètres thermodynamiques de P-nAa

Tableau V.9. propriétés thermodynamique de la molécule Ortho-nAa

T(k)	HF/6-31G+(d)			DFT/6-31G+(d)		
	S(J/mol.k)	Cp(J/mol.K)	ddH(Kj/mol)	S(J/mol.k)	Cp(J/mol.K)	ddH(Kj/mol)
100	295.38	72.20	4.86	293.65	69.98	4.76
200	360.43	120.91	14.52	357.65	119.22	14.21
293.15	414.66	165.82	27.86	410.88	164.47	27.42
298.15	417.57	168.26	28.72	413.76	166.90	28.27
300	418.62	169.13	29.03	414.80	167.77	28.58
400	473.57	214.26	48.25	469.28	212.20	47.62
500	525.71	253.41	71.68	520.83	250.04	70.80
600	574.88	285.88	98.70	569.26	281.01	97.40
700	621.01	312.42	128.66	614.52	306.09	126.80
800	664.20	334.15	161.03	656.78	326.53	158.47
900	704.62	352.13	195.37	696.24	343.41	191.99
1000	742.53	367.21	231.36	733.18	357.56	227.06

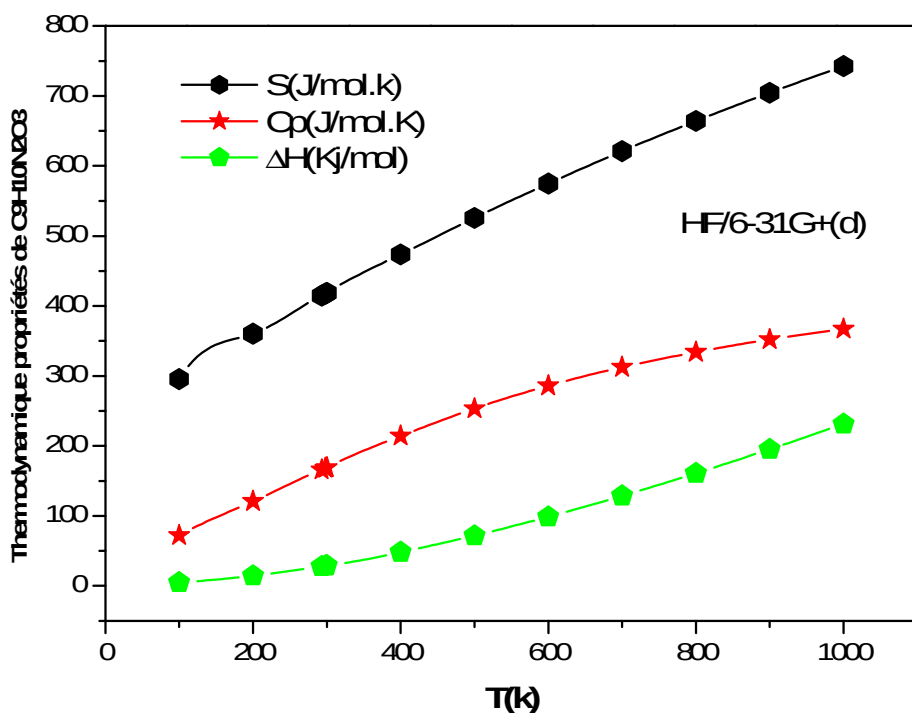


Figure. V.12. Graphique de corrélation des paramètres thermodynamiques de O-NAa

V.8. Conclusion

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs théoriques sur le potentiel électrostatique moléculaire, les propriétés optiques non linéaires, HOMO-LUMO et les propriétés thermodynamiques pour la molécule Méta-nitroacétanilide (m-NAa). Les propriétés moléculaires ont été calculées en utilisant ab initio méthodes HF et DFT (B3LYP) avec la base 6-31 + G (d). La carte de potentiel électrostatiques moléculaires montre que les sites potentiels négatifs sont sur des atomes électronégatifs, ainsi que les sites potentiels positifs autour des atomes d'hydrogène. Ces sites donnent des informations sur la région possible pour la formation inter et intramoléculaire liaison hydrogène. la valeur moyenne du moment dipolaire calculé de M-nAa est de 4,65D qui est en accord avec la valeur (4.9D) trouvé dans la littérature.[44] Les valeurs de la polarisabilité moyenne et totale première statique hyperpolarisabilité (β total) de la molécule sont obtenus être $17,3437 \times 10^{-23}$ esu et $5,6419 \times 10^{-30}$ esu, respectivement. La valeur β total de M-nAa, P-nAa et O-nAa est 29 fois plus que β total de l'urée, la molécule m-NAa peut avoir des propriétés optiques non linéaires.

Energie du gap entre HOMO-LUMO explique les interactions et le transfert de charge qui ont lieu au sein de la molécule. De plus, la première hyperpolarisabilité et le moment dipolaire total

montrent que la molécule M-nAa peut avoir des propriétés optiques non linéaires qu'il faut étudiée.

D'après les résultats obtenus, nous avons conclu que :

- Le moment dipolaire est alors donné par la somme des dipôles atomiques et de la contribution des charges nettes atomiques.
- Les moments dipolaires des trois composés ont des valeurs et des orientations très proches. Les valeurs des moments dipolaires très importantes reflètent l'effet de transfert de charges de ce type de composés
- β est très sensible à toute variation de la géométrie moléculaire.
- β est fortement dépendant, pour les composés organiques de nature de substituant.
- La valeur maximale de l'hyperpolarisabilité est obtenue pour les conformations les plus stables.
- Les valeurs de β augmentent avec l'augmentation de la dimension de la molécule (une, deux et trois dimension)
- Effet des groupements donneurs et attracteurs d'électron est plus important sur l'hyperpolarisabilité (β) que sur moments dipolaires (μ) et polarisabilité (α)
- Les valeurs de β augmentent avec la diminution des valeurs du gap énergétique.
- L'étude comparative effectuée sur les paramètres géométriques, indique donc qu'un calcul DFT conduit, pour la molécule de M-nAa donne des résultats proches de ceux obtenus expérimentalement. Ceci est dû à la corrélation introduite dans cette méthode. Cette méthode est prometteuse pour les calculs des propriétés optiques non linéaires. Le calcul théorique des propriétés électrostatiques (μ , α et β) par DFT est maintenant maîtrisé.
- On remarque que le moment dipolaire calculé par les deux méthode HF et DFT presque le même, l'orientation des ces vecteurs par rapport aux trois molécules est représenté sur les figures V.2, figures V.3 et figures V.4 permet de comparer ces résultats à ceux obtenus en utilisant les harmoniques sphériques, bien que les modules des vecteurs soient sensiblement les même, nous observons s un léger désaccord au niveau de l'orientation.
- Une molécule est dite à caractères électronégatifs différents , les charges négatives s'accumulent sur les plus électronégatifs. Les autres atomes se chargent positivement il se crée alors un dipôle électrique, ce dipôle est caractérisé par un moment électrique c'est un vecteur dont l'intensité est mesurée en debye. .[45]
- Nous observons d'une part que cette densité est délocalisée sur tout le squelette, d'autre part les orbitales HOMO possèdent un caractère π liant au sein des unités aromatiques

alors qu'elles possèdent un caractère π antiliant entre deux unités consécutives. Un phénomène inverse est observé pour les orbitales LUMO.

- Les propriétés quantiques dépendent des conformations des structures et comme approximation, on suppose toujours que la conformation la plus probable est celle correspondant à l'énergie globale minimum. Une minimisation plus sophistiquée est donc obtenue par la méthode DFT en utilisant la méthode hybride B3LYP avec la base 6-31G+(d).

Références bibliographiques

- [1] **D.S. Chemala** and J. Zyss, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Academic Press, New York, 1987.
- [2] **L. Xiao-Hong**, C. Hong-Ling, Z. Rui-Zhou and Z. Xian-Zhou, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 137, 321.2015.
- [3] **S. Guidara**, A. Ben Ahmed, Y. Abid and H. Feki, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 127, 275 . 2014.
- [4]. **B. Koşar**, Ç. Albayrak, C. Cüneyt Ersanlı, M. Odabaşoğlu and O. Büyükgüngör, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 93, 1. 2012.
- [5] **J. Chandrasekaran**, P. Ilayabarathi and P. Maadeswaran, Rasayan J. Chem., 4, 425 . 2011.
- [6] **B. Ravi**, A. Jegathesan, B. Neelakanda Prasad, C. Sadeshkumar and G. Rajarajan, Rasayan J.Chem., 7, 3. 2014.
- [7] **R. Rajendran**, T. Harris Freeda, U. Lakshmi Kalasekar and R. Narayana Peruma, Advances in Materials Physics and Chemistry, 1, 39. 2011.
- [8] **M. Lenin** and P. Ramasamy, Journal of Crystal Growth, 310, 4451. 2008.
- [9] **T. Gnanasambandan**, S. Gunasekaran and S. Seshadri, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 117, 557 .2014.
- [10] **L. Xiao-Hong**, L. Tong-Wei, J. Wei-Wei, Y. Yong-Liang and Z. Xian-Zhou, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 118, 503.2014.
- [11] **H.D. Cohen** and C.C.J. Roothaan, Journal of Chemical Physics, 43, S34.1965.
- [12] **R. Fletcher** and M.J.D. Powell, Comput. J., 6, 163 . 1963.
- [13] **R.F. Bader**, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [14] **A.D. Becke**, J Chem. Phys., 98, 5648 . 1993.
- [15] **C. Lee**, W. Yang and R.G. Parr, J Phys. Chem., 99, 3093 . 1995.

- [16] **C. Dehu**, F. Meyers, E. Hendrickx, K. Clays, A. Parsoons, S.R. Marder and J.L. Bredas, J Am. Chem. Soc., 117, 10127 . 1995.
- [17] K.S. Thanthiriwatte and K.M.N. De Silva, J Mol Struct (Theochem), 617, 169 . 2002.
- [18] **Gaussian 09**, Revision B.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, (2010). 19. A. Frisch, A.B. Nielsen and A.J. Holder, Gaussview Users Manual, Gaussian Inc., Pittsburgh, 2007.
- [20] **Charles Augustin** Coulomb est un officier, ingénieur et physicien français. 1736 - 1806.
- [21] **Nicolaas Bloembergen** (1920) est un physicien néerlandais naturalisé américain. Il est colauréat avec Arthur Leonard Schawlow de la moitié du prix Nobel de physique de 1981
- [22] **Sir Brook Taylor** (1685-1731) est un éclectique homme de sciences anglais. Il s'intéressa aux mathématiques, à la musique, la peinture et la philosophie.
- [23] **A.D.Buckingham**.J.Chem.Phys,30,1580, 1959
- [24] **A.D.Buckingham et B.J.Orr**, Ouant.Rev.21,195, 1967
- [25] **R.P.Feynman**, Phys.Rev,340,1939;R.E.Stanton,J.Chim Phys,1298,1962
- [26] **P.A.Franken** et J.F.Ward, Rev.Mod.Phys.23,1963
- [27] **A.D.Buckingham et B.J.Orr**, J.Chem.Scc.Quant.Rev.195.1967
- [28] **B.F.Levine et C.G.Bethea**,J.Chem.Phys,2666,1975
- [29] **S. Chidangil**, M.K. Shukla and P.C. Mishra, J. Mol. Model., 4, 250 .1998.
- [30] **D.A. Kleinman**, Phys. Rev., 126, 1977 . 1962.
- [31] **D.R. Kanis**, M.A. Ratner and T.J. Marks, Chem. Rev., 94, 195 . 1994.
- [32] **M. Adant**, M. Dupuis and J.L. Bredas, Int. J. Quantum Chem., 56, 497 . 1995.
- [33] M. Amalanathan, V.K. Rastogi, I.H. Joe, M.A. Palafox and R. Tomar, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 78, 1437 . 2011.
- [34] **T. Gnanasambandan**, S. Gunasekaran and S. Seshadri, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 117, 557 . 2014.
- [35] **K. Fukui**, Science, 218, 747 . 1982.
- [36] **A. Jegatheesan**, B. Ravi, B. Neelakanda Prasad and G. Rajarajan, Rasayan J. Chem., 7, 353(2014). [35]. B. Ravi, A. Jegathesan, B. Neelakanda prasad, C. Sadeshkumar and G. Rajarajan, Rasayan J.Chem., 6, 4 . 2013.
- [37] **Y. Shyma Mary**, P.J. Jojo, C. Yohannan Panicker, Van Alsenoy Christian, Ataei Sanaz and Yildiz Ilkay, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 122, 499 .2014.
- [38] **M. Karnan**, V. Balachandran and M. Murugan, J Mol Struct, 1039, 197 . 2013.
- [39] **E. Scrocco** and J. Tomasi, Adv Quantum Chem, 11, 115 . 1978.
- [40] A. Pullman and H. Berthod, Theoret Chim Acta, 48, 269 .1978.

- [41] **S.R. Gadre**, C. Kölmel and I.H. Shrivastava, Inorg Chem, 31, 2279 .1992.
- [42] **P. Politzer**, P.R. Laurence, K. Jayasuriya and J. McKinney, Environ Health Perspect, 61, 191 .1985.
- [43] **J. Bevan Ott** and J. Boerio-Goates, Calculations from Statistical Thermodynamics, Academic Press, New York, 2000.
- [44] **H.X. Cang**, W.D. Huang and Y.H. Zhou, Journal of Crystal Growth, 192, 236. 1998.
- [45] **Nadia BENHALIMA** .Thèse doctorat 2012 . Modélisation de la structure cristalline d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'étude présentée dans ce travail nous a permis, en premier point, de déterminer la structure absolue de la molécule $C_8H_8N_2O_3$ à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

En effet, la résolution structurale à partir des intensités diffractées n'était pas directe et que beaucoup de précautions devaient être prises aussi bien dans le domaine expérimental qu'au niveau de traitement des données brutes.

Ceci exige tout d'abord un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction du matériau étudié, suivi d'un traitement approprié de ces intensités. Nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités en tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures, pour donner finalement les meilleurs facteurs de structure.

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

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

Après avoir rappelé dans un premier temps les notions d'optique non-linéaire, nous nous sommes attachés à montrer l'analyse du mouvement thermique et la distribution de charge électronique de la molécule $C_8H_8N_2O_3$ (Meta-Nitroanilidine) utilisant des données de diffraction des rayons X à haute résolution réalisées à 273 K.

En deuxième point, nous avons déterminé la densité électronique précise dans le composé $C_8H_8N_2O_3$ (Meta-Nitroanilidine).

Le composé étudié étant non centrosymétrique, il était nécessaire d'utiliser des modèles multipolaires pour calculer les cartes de densité de déformation.

Pour parvenir à cette étude, nous avons utilisé le logiciel Mopro Version 2015 basé sur le modèle de densité de charge Hansen & Coppens et le programme des moindres carrés des données expérimentales ; les données cristallographiques ont été obtenues à 273 K sur un diffractomètre CAD4 utilisant le rayonnement monochromaté $MoK\alpha$.

Conclusion et perspectives

Le modèle multipolaire de Hansen et Coppens nous a permis d'obtenir la fonction de densité de charge électronique.

Nous avons abouti aux modules des facteurs de structure. Les facteurs de structure aux grands angles, obtenus par diffraction des rayons X, ont permis de localiser le cœur des atomes lourds et de déterminer leurs paramètres d'agitation thermiques par affinement de moindres carrés à l'aide du programme **Mopro**. Ces facteurs interviennent dans cette étude et dans l'analyse de la densité électronique.

Aussi, nous avons effectué l'affinement Kappa qui est en assez bon accord sur l'évaluation des signes des charges nettes atomiques. Cette méthode a permis également de déterminer le moment dipolaire de la molécule $C_8H_8N_2O_3$.

Ensuite, nous avons calculé théoriquement les propriétés électriques tels que les charges atomique, le moment dipolaire, la polarisabilité, et l'hyperpolarisabilité, les orbitales frontière (HOMO-LUMO) et potentiel électrostatique pour $C_8H_8N_2O_3$ (M-nAa, P-nAa, O-nAa). Les résultats obtenus par la méthode DFT (forme gaze) donne des valeurs de moment dipolaire polarisabilité et hyperpolarisabilité proches que celle obtenus par la DFT (forme solution).

Les différentes méthodes utilisées sont en accord sur l'évaluation des charges nettes atomiques. L'orientation du moment dipolaire a montré le caractère électro-donneur du groupement methyl et le caractère électro-accepteur du groupement Nitro. Ceci vérifie le fait que la molécule étudiée est du type "**Push-Pull**" (donneur-accepteur d'électron).

Ces composés présentent une délocalisation électronique importante. Ils peuvent avoir des applications pharmaceutiques, biologiques, les résultats sont prometteurs. Concernant la susceptibilité macroscopique et la détermination des indices de réfraction à partir de la polarisabilité moléculaire mesurés expérimentalement, l'accord avec ceux déterminés par diffraction X est largement satisfaisant.

Il apparaît enfin que la détermination de la densité électronique précise et l'évaluation des propriétés électrostatiques permettent d'estimer les propriétés optiques non linéaires.

En perspective, on peut remonter à l'hyperpolarisabilité expérimentale, γ , en se servant du modèle de Robinson basé sur l'approximation d'Unsöld.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse est basé sur trois principaux axes :

Le premier axe est consacré à la détermination de la structure d'un nouveau composé organique $C_8H_8N_2O_3$ à partir d'un spectre de diffraction des rayons X et modélisation moléculaire pour établir la configuration, la stéréochimie et la conformation stable de la molécule. Le composé cristallise dans le groupe d'espace $P 2_1$ du système triclinique avec $Z = 8$, les paramètres de mailles sont : $a = 9.767(2)\text{\AA}$, $b = 13.298(3)\text{\AA}$, $c = 13.272(3)\text{\AA}$, $\alpha = 90.00(11)^\circ$, $\beta = 102.991(5)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1679.669(6)\text{\AA}^3$. La structure cristalline a été affinée jusqu'à $R = 0.0148$ pour 1860 réflexions observées. Ces composés trouvent leurs applications dans le domaine pharmaceutiques et biologiques. Ainsi, une analyse structurale détaillée a été réalisée pour avoir la géométrie moléculaire et la disposition des atomes par rapport aux autres. Les distances et les angles trouvés sont en bon accord avec la théorie. Les calculs théoriques ont été réalisés à l'aide de l'approximation Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité B3LYP avec 6-31G+(d) sous forme gaz et en solution.

Le deuxième axe est réservé à la détermination de la densité électronique précise dans le composé organique $C_8H_8N_2O_3$ connu pour ces applications dans le domaine de l'électronique et les télécommunications. Les bonnes cartes de densité obtenues témoignent de la qualité des données de diffraction X ainsi que la validité du modèle utilisé – modèle multipolaire de Hansen-Coppens – qui est actuellement le plus utilisé.

Le troisième axe est consacré à l'effet de la substitution sur les propriétés moléculaires à partir de la distribution de charge à l'état fondamental. En effet, Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes sont de type C-H ... O. Moment dipolaire, polarisabilité et Hyperpolarisabilité de premier ordre, HOMO-LUMO et potentiel électrostatique ont été étudiés en utilisant des calculs *ab initio* et la théorie de fonctionnelle de la densité. En général, l'hyperpolarisabilité de premier ordre dépend du choix de la méthode de calculs et l'extinction de la base. Cette étude montre que M-nAa, P-nAa et **3** possède une grande valeur de β , ce qui nous permet d'utiliser ce composé et leurs dérivés comme des nouveaux composés organiques efficaces en ONL.

Mots clés : diffraction des rayons X, DFT, ONL

ABSTRACT

The work presented in this thesis is based on three main axes:

The first axis is devoted to determining the structure of a new organic compound $C_8H_8N_2O_3$ from an X-ray diffraction spectrum and molecular modeling to establish the configuration of stereochemistry and the stable conformation of the molecule. The compound crystallizes in the space group $P 2_1$ of the triclinic system with $Z = 8$, the unit cell parameters are: $a = 9.767(2) \text{ \AA}$, $b = 13.298(3) \text{ \AA}$, $c = 13.272(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00(11)^\circ$, $\beta = 102.991(5)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1679.669(6) \text{ \AA}^3$. The crystal structure has been refined to an R residue 0.0148 for 1860 observed reflections. These compounds have applications in the pharmaceutical and biological field. Thus, a detailed structural analysis was performed for the molecular geometry and arrangement of the atoms relative to each other. The distances and angles are found in good agreement with theory. Theoretical calculations were conducted using the Hartree-Fock approximation (HF) and the functional theory of B3LYP density with 6-31G + (d) in gas form and solution.

The second line is for the determination of the precise electron density in the organic compound $C_8H_8N_2O_3$ known for its applications in the field of electronics and telecommunications. Good density maps obtained reflects the quality of X-ray data and the validity of the model used - multipolar model of Hansen-Coppens currently the most used.

The third axis focuses the effect of substitution on the molecular properties from the charge distribution in the ground state. Indeed, Possible intermolecular and intermolecular interactions by hydrogen bonds are type CH ... O and CH ... N Moment. dipole polarizability and prime hyperpolarisability, HOMO-LUMO and electrostatic potential were studied using ab initio calculations and functional theory of density. In general, the prime hyperpolarisability depends on the choice of the method of calculation and the extinction of the base. This study shows that M-nAa, P-nAa and O-nAa has a large value of β , which allowed us to use this compound and some new drives as effective organic compound ONL.

Keywords: X-ray diffraction, DFT, ONL

الملخص

يستند العمل المقدم في هذه الأطروحة على ثلاثة محاور رئيسية:

ويخصص المحور الأول إلى تحديد هيكل مركب عضوي جديد $C_8H_8N_2O_3$ انطلاقاً من طيف انعراج الأشعة السينية X والنمذجة الجزيئية لتحديد التشكيل المستقر للجزيء. المركب يتبلور في مجموعة الفضاء P_{21} من نظام ثلاثي الأبعاد (triclinic) مع أساس $Z = 8$ و وحدات معالم الخلية هي: $A = 9.767(2) \text{ \AA}$ ، $B = 13.298(3) \text{ \AA}$ ، $C = 13.272(3) \text{ \AA}$ ، $\alpha = 90.00^\circ$ ، $\beta = 102.991(5)^\circ$ ، $\gamma = 90.00^\circ$ ؛ $V = 1679.669(6) \text{ \AA}^3$ ، $R = 0.0148$ وقد لوحظ 1860 انعكاس. هذه المركبات لها تطبيقات في مجال المستحضرات الصيدلانية والبيولوجية. وبهذا فقد تم إجراء التحليل الهيكلي التفصيلي للهندسة الجزيئية وترتيب الذرات بالنسبة لبعضها البعض. تم الحصول على المسافات والزوايا في اتفاق جيد مع الحسابات النظرية التآجريت باستخدام تقريب Hartree-fock والنظرية الوظيفية للكثافة B3LYP مع 6-31G+(d) على شكل غاز ومحلول

أما المحور الثاني فهو لتحديد الكثافة الإلكترونية الدقيقة في $C_8H_8N_2O_3$ وهو مركب عضوي يعرف بتطبيقاته في مجال الإلكترونيات والاتصالات السلكية واللاسلكية إضافة إلى ذلك فانخرائط الكثافة الجيدة التي تحققت تعكس نوعية بيانات الأشعة السينية وصلاحيّة النموذج المستخدم -نموذج متعدد الأقطاب - Hansen-Coppens وهو الأكثر استخداماً حالياً.

وأخيراً يركز المحور الثالث على تأثير الاستبدال على الخصائص الجزيئية انطلاقاً من توزيع الشحن في الحالة الأساسية إن تداخل بين الجزيء في حد ذاته وبين تفاعل الجزيئات الممكنة من الروابط الهيدروجينية هي نوع $CH \dots O$. ثنائي القطب الاستقطاب والاستقطاب العالي بالدرجة الأولى، وتمت دراسة المدارات الحدودية والكمون الكهربائي باستخدام أساسيات الحسابات النظرية ab initio والنظرية الوظيفية للكثافة B3LYP بشكل عام، والاستقطاب العالي بالدرجة الأولى يعتمد على اختيار طريقة الحساب وتلاشي قواعدها. وقد بينت هذه الدراسة أن $M-nAa$ ، $P-nAa$ و $O-nAa$ والتي لها قيمة كبيرة من الاستقطاب العالي β ، مما سمح لنا استخدام هذا المركب واستنتاج مركب عضوي جديد فعال في الخصائص الضوئية الغير خطية.

الكلمات المفتاحية: انعراج الأشعة السينية، النظرية الوظيفية للكثافة ، الخصائص الضوئية الغير خطية.