



UNIVERSITE
ABDELHAMIDE IBN BADIS
DE MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : M/2012

Mémoire

Présenté pour obtenir le

DIPLOME DE MAGISTER

En

Cristallographie et modélisation moléculaire

Par

Zahraoui Mehdi

**Étude comparative par diffraction X et modélisation
moléculaire de la structure d'un intermédiaire
réactionnel d'un insecticide**

Date de Soutenance :

Membres du jury :

Président : M. Belhakem

Pr. Université de Mostaganem

Examineur : A. Zanoun

Pr. ENSET – Oran

Examineur : A. Feddag

M.C.A. Université de Mostaganem

Encadreur : A. Chouaih

M.C.A. Université de Mostaganem

Année universitaire : 2011 - 2012

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire est basé sur trois principaux axes :

- Le premier axe est consacré à la détermination de la structure d'un nouvel insecticide de la famille des pyréthroides – $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ – à partir d'un spectre de diffraction des rayons X. Ces composés trouvent leurs applications dans le domaine agricole. Ainsi, une analyse structurale détaillée a été réalisée pour avoir la géométrie moléculaire et la disposition des atomes les uns par rapport aux autres.
- Le deuxième axe définit les concepts et les méthodes de la chimie théorique. Nous avons présenté les généralités relatives au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous avons abordé les deux grandes familles de calculs quantiques: L'approximation de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de densité.
- Le troisième axe présente l'aspect pratique des calculs pour détermination de la géométrie structurale théorique à l'aide des calculs théoriques Ab-initio et DFT et une comparaison entre les résultats expérimentaux et calculus.

Abstract:

The work presented in this paper is based on three main axes:

- The first theme focuses on determining the structure of a new family of insecticidal pyrethroids - $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ - from a spectrum of X-ray diffraction. These compounds have applications in agriculture. Thus, a detailed structural analysis was performed for molecular geometry and arrangement of atoms to each other.
- The second line defines the concepts and methods of theoretical chemistry. We have presented the general for the treatment of non-relativistic quantum system consisting of several particles. Then we discussed the two main families of quantum calculations: the Hartree-Fock and the functional theory.
- The third presents the practical calculations for determining the structural geometry using theoretical calculations and theoretical ab-initio DFT.

ملخص :

العمل المقدم في هذه الأطروحة مقسم إلى ثلاثة مجالات رئيسية :

- المجال الأول يركز على تحديد البنية البلورية لمبيد حشري من عائلة البريثرواد $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ الذي له تطبيقات في المجال الزراعي انطلاق من انعراج الأشعة السينية . إن التحليل البنوي لهذا المركب يمكننا من معرفة هندسة المركب وكيفية توضع الذرات مع بعضها البعض
- المجال الثاني يمثل الجانب النظري المرتبط بالكيمياء الكمية المعتمد على المعالجة النسبية الكمية وقد استعملت في الحسابات نظرية دالة الكثافة DFT و Hartree – Fock
- المجال الثالث يعنى بالناحية التطبيقية لتحديد هندسة الجزيء نظريا وتجريبيا و المقارنة بينهما

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
 Chapitre I – ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Principe de diffraction des rayons X par les cristaux	5
I.2. Corrections apportées aux intensités mesurées	13
I.3. Principe de la modélisation moléculaire	20
 Chapitre II - DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNÉES	
II.1. Diffractomètre automatique	44
II.2. Choix du monocristal	50
II.3. Recherche de la maille	50
II.4. Enregistrement et collecte des données	53
 Chapitre III - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DU COMPOSE $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$	
III.1. Les insecticides de la famille des pyréthroïdes	56
III.2. Diffraction des rayons X	57
III.3. Modélisation Moléculaire	78
 Chapitre IV - ANALYSE STRUCTURALE DU COMPOSE $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$	
IV.1. Analyse par diffraction X	82
IV.2. Calcul théorique	91
IV.3. Moment dipolaire	97
INTERPRETATION DES RESULTATS	99
CONCLUSION GÉNÉRALE	101
BIBLIOGRAPHIE	104
ANNEXES	113

Liste des tableaux

N°	Intitulé du tableau	Page
III-1	Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule.	70
III-2	Coordonnées fractionnelles des atomes avec leur facteur de température isotrope équivalent.	78
III-3	Paramètres d'agitation thermique anisotrope de la molécule.	79
III-4	Coordonnées des atomes	87
IV.1	Distances expérimentales inter atomique	85
IV.2	Distances expérimentales inter atomique X – H	86
IV.3	Valeurs expérimentales des angles de valence	89
IV.4	Valeurs des angles de torsion	91
IV.5	Liaison hydrogène	93
IV.6	Distances interatomiques (en Å) obtenues par diffraction X en comparaison avec les distances du calcul théorique.	96
IV.7	Angles de valence (en degré) théoriques en comparaison avec ceux de la diffraction X	97
IV.8	Liaison hydrogène	98
IV.9	Moment dipolaire de la molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$	102

Liste des figures

N°	Intitulé de la figure	Page
I.1	Loi de Bragg	09
I.2	Représentation du facteur de structure dans le plan complexe Somme des contributions de chacun des atomes.	09
I.3	Interférence entre deux ondes diffusées en O et en O'.	11
I.4	Facteur de diffusion atomique	12
I.5	Polarisation des rayons X	16
I.6	Facteur de polarisation	17
I.7	Correction de Lorentz	18
I.8	Facteur de Lorentz	19
I.9	Extinction primaire	20
I.10	Extinction secondaire	21
I.11	Absorption des rayons X par la matière.	22
II.1	Diffractomètre automatique CAD4 Nonius	47
II.2	Les différentes rotations	48
II.3	Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion de Bragg.	49
II.4	Trièdre attaché au cristal.	50
II.5	Profil d'une réflexion	58
III.1	Pics de la densité	73
III.2	Squelette de la molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ après résolution	75
III.3	Représentation tridimensionnelle de la molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$	80
IV.1	Distances inter atomiques	86
IV.2	Angles de valence	88
IV.3	Angles de torsion	90
IV.4	Liaisons hydrogène expérimentales entre deux molécules	94
IV.5	Empilement des molécules dans la maille	94
IV.6	Liaison hydrogène théorique entre deux molécules (dimer)	100
IV.7	Orientation du moment dipolaire	102
V.1	Superposition des structures expérimentale et théorique	104

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les millions d'espèces d'insectes qui fourmillent sur la planète, très peu peuvent être considérées comme nuisibles. De ce nombre, plusieurs vivent exclusivement en pays tropicaux. Que dire alors de ces insectes qui ont le malheur de menacer le bien-être de l'homme ! La lutte contre les insectes et leurs dangers ne cesse de se développer, à travers les recherches et les méthodes qui ont beaucoup changé avec le temps. D'où l'existence de deux types de traitement complémentaires : les mesures préventives et les mesures curatives. Les mesures curatives qui sont caractérisées par l'emploi de produits chimiques, dans lesquels on distingue les insecticides et les fumigènes.

Les structures des pyréthroïdes obtenus à partir des données expérimentales de diffraction des rayons X ont été étudiées par plusieurs auteurs [1-4]. Des progrès considérables ont été accomplis dans la structure relative des pyréthroïdes avec leur activité biologique, mais amélioration des concepts tels exige des renseignements fiables sur la forme de la molécule (configuration, les longueurs et les angles). L'activité biologique dans les pyréthroïdes est liée à la structure moléculaire et dépend fortement de la stéréochimie adoptée par les centres asymétriques [5-6]. Dans ce contexte, le composé $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ apparaît comme un intermédiaire utile dans la synthèse de certains insecticides de la famille des pyréthroïdes [7]. L'étude de la conformation de cette molécule peut donner des informations sur le mécanisme de son activité biologique [8,9].

Dans ce travail, nous nous intéressons au composé $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$, un intermédiaire réactionnel d'un insecticide de synthèse dont l'objectif est de définir le type d'isomère, par détermination de la structure tridimensionnelle. La structure est déterminée en utilisant d'une part la technique de diffraction des rayons X sur monocristal et d'autre part les calculs ab initio. Nous allons aussi mettre en évidence la stéréochimie de l'atome de carbone asymétrique responsable de l'activité biologique de ce type de composés. A la fin, nous proposons une étude comparative entre les résultats expérimentales obtenus par diffraction des rayons X et ceux théoriques obtenus par les méthodes Ab initio.

Ce document est divisé en cinq parties de la manière suivante :

Dans la première partie de ce mémoire nous présentons 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. 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 la chimie quantique. 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].

Dans le deuxième chapitre nous décrivons le dispositif expérimental nécessaire pour la collecte des intensités diffractées qui seront traitées en utilisant le formalisme de Blessing.

Le troisième chapitre est consacré à la détermination de la structure tridimensionnelle du composé $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ par diffraction des rayons X et modélisation moléculaire.

Le dernier chapitre est consacré à l'analyse structurale où nous présentons les différents résultats théoriques et expérimentaux avec une étude comparative. Pour mettre en évidence le transfert de charge au sein de la molécule, le moment dipolaire a été calculé.

Enfin, les résultats trouvés sont interprétés et une conclusion générale est donnée.

CHAPITRE I – ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Principe de diffraction des rayons X par les cristaux :

L'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes. Cette vibration, qui due au champ électrique associé au faisceau incident, est caractérisée par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde.

Les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interférentes, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions privilégiées (Figure. I.1).

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

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

Relation dans laquelle x est le vecteur de diffusion :

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

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

$F(\vec{x})$ et $G(\vec{x})$ sont respectivement le facteur de structure et la fonction d'interférence. Cette dernière prend une valeur non nulle à l'intérieur d'un domaine centré sur un nœud du réseau réciproque tel que $\vec{x} = \vec{H}$ où \vec{H} est un vecteur du réseau réciproque. $G(\vec{x})$ prend alors sa valeur maximale égale à N (N étant le nombre total de mailles dans le cristal) [12].

$$I_{\text{Bragg}} = I_0 \cdot \alpha_e^2 \cdot LP \cdot N^2 \cdot |F(\vec{H})|^2 \quad [\text{I-1}']$$

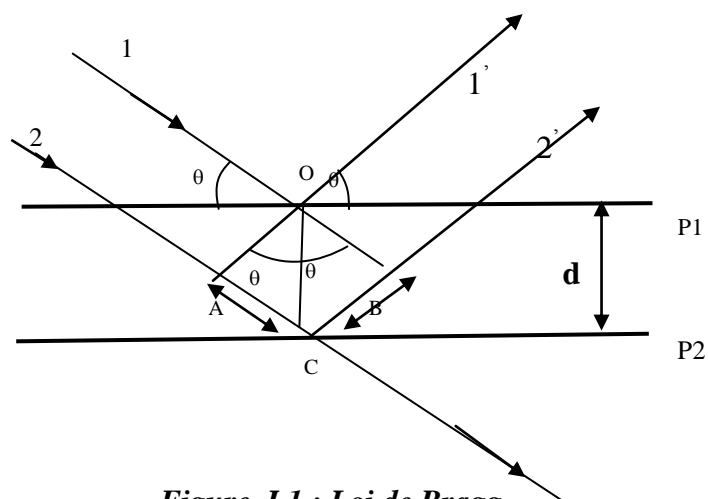


Figure. I.1 : Loi de Bragg

I.1.1. Facteur de structure :

Le facteur de structure constitue le concept fondamental des théories de diffraction. Il est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage φ_i dépendant directement de la position de l'atome j dans la maille.

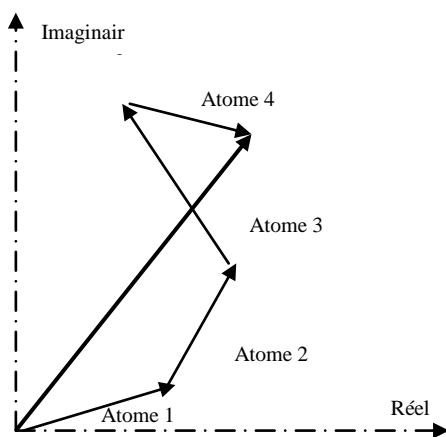


Figure. I.2 : Représentation du facteur de structure dans le plan complexe - somme des contributions de chacun des atomes.

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\varphi_j) \quad [\text{I-2}]$$

N : Le nombre d'atomes par maille ;

f_j : Le facteur de diffusion de l'atome j ;

φ_j : Le déphasage entre les différents atomes de la maille formulée par :

$$\varphi_j = 2\pi(\mathbf{h} \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) \quad [\text{I-3}]$$

Le facteur de structure s'écrit :

$$F(\mathbf{hkl}) = \sum_j f_j \exp i2\pi(\mathbf{h} \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) \quad [\text{I-4}]$$

Ou encore :

$$F(\mathbf{hkl}) = \sum_j f_j [\cos 2\pi(\mathbf{h} \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) + i \sin 2\pi(\mathbf{h} \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)] \quad [\text{I-5}]$$

$$F(\mathbf{hkl}) = A_{\mathbf{hkl}} + iB_{\mathbf{hkl}} \quad [\text{I-6}]$$

On a alors:

$$\tan \varphi_j = \frac{B(\mathbf{hkl})}{A(\mathbf{hkl})} \quad \text{et} \quad |F_{\mathbf{hkl}}|^2 = A_{\mathbf{hkl}}^2 + B_{\mathbf{hkl}}^2 \quad [\text{I-7}]$$

On peut également écrire le facteur de structure sous la forme exponentielle, soit :

$$F_{\mathbf{hkl}} = |F_{\mathbf{hkl}}| \cdot e^{i\varphi_{\mathbf{hkl}}} \quad [\text{I-8}]$$

I.1.2. Facteur de diffusion atomique :

L'interaction des photons avec la matière se fait essentiellement avec les électrons ainsi, pour une intensité incidente I_i , l'intensité diffusée I_{diff} par un électron par unité d'angle solide peut s'écrire :

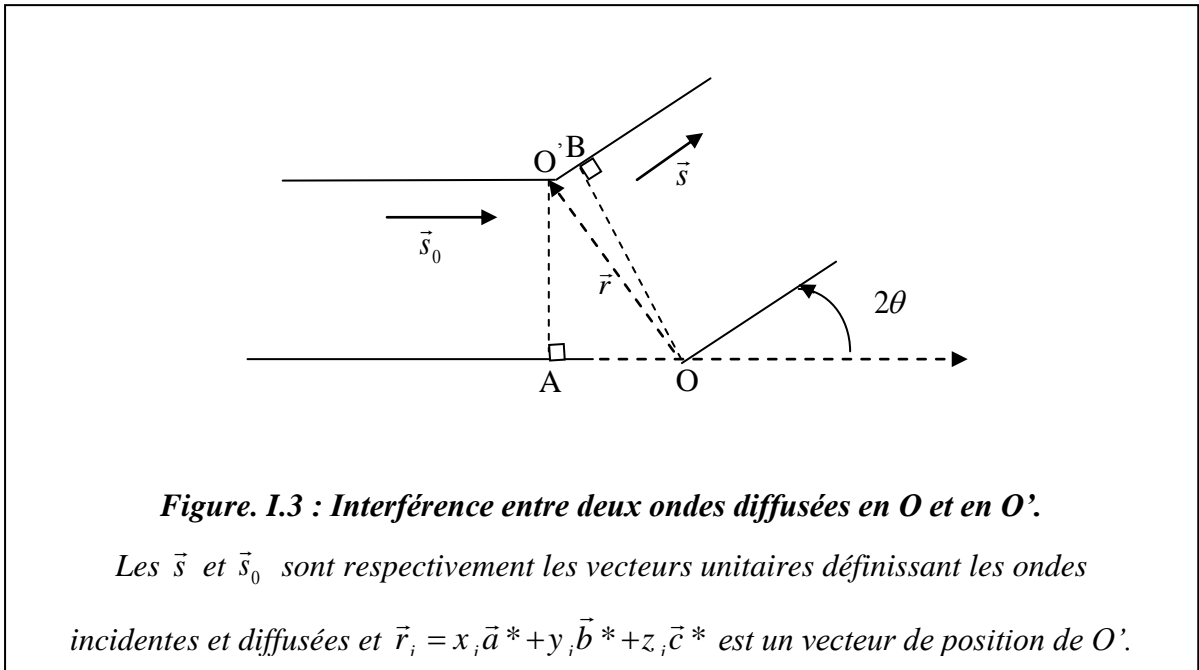
$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \quad [\text{I-9}]$$

Où $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$ est le rayon classique de l'électron, m et e étant la masse et charge

de l'électron, respectivement, et c la vitesse de la lumière ; P est un facteur de polarisation dépendant de la polarisation de l'onde incidente et de la direction de diffusion, relativement à la polarisation.

Pour calculer la diffusion en provenance d'un atome, il faut tenir compte des interférences entre les ondes diffusées par tous les électrons. Lorsque deux diffuseurs interfèrent (figure I.3), la différence de phase entre les deux intensités diffusées s'écrit :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r} \quad [\text{I-10}]$$



Le vecteur de diffusion, qui indique dans l'espace réciproque de la direction de diffusion, est alors défini par $\vec{S} = \frac{1}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$ et nous pouvons donc écrire

$$\varphi = 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r} \quad [\text{I-11}]$$

L'intensité totale diffusée dans la direction \vec{S} peut donc s'écrire sous la forme d'une intégrale sur l'ensemble des électrons par exemple sur la densité électronique

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{i\varphi} d\vec{r} = I_i r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{2i\pi\vec{S}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad [I-12]$$

Cette expression mathématiquement parlante, exprime que l'intensité diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique, en fonction du vecteur \vec{S} de l'espace réciproque considérée. Dans le cas d'un atome, la densité électronique possède en première approximation une symétrie sphérique, et l'intensité diffusée par un atome est appelée facteur de diffusion atomique f , et ne dépend que de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ [voir annexe].

Les atomes les plus lourds ont une décroissance du facteur de diffusion moins rapide, à cause de la plus grande densité électronique (relative) au centre de l'atome. On appelle facteur de diffusion d'un atome j , la somme des amplitudes diffusées par tous les électrons qui le constituent. Ce facteur dépend de la nature chimique des atomes, de la température et de l'angle de diffraction θ .

La figure I.4 montre que la contribution des électrons de l'atome j à la diffraction diminue quand l'angle de diffraction θ augmente. En pratique les réflexions à $\theta > 30^\circ$ sont négligeables. L'agitation thermique est la cause de l'affaiblissement important des intensités de Bragg dans le domaine $\theta > 30^\circ$.

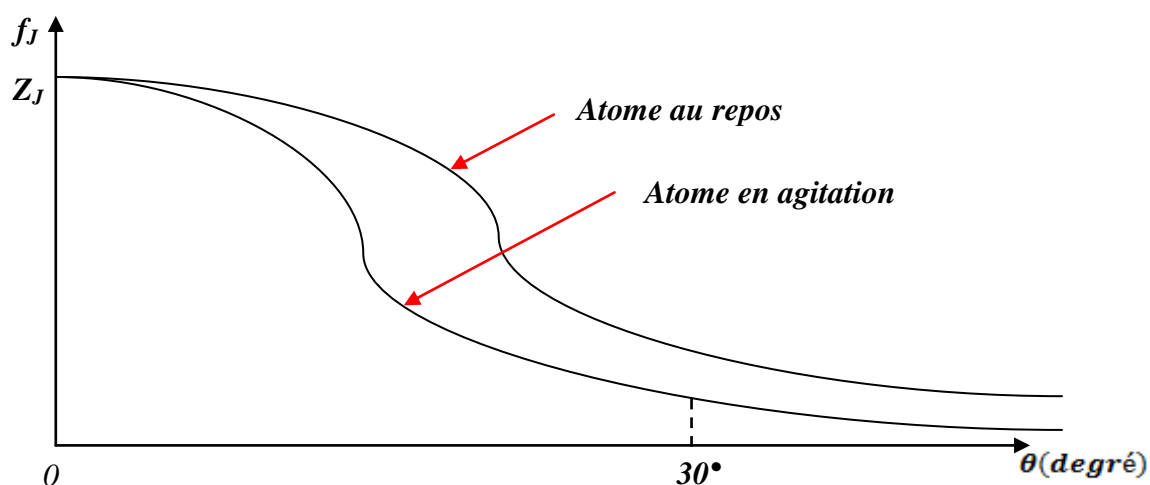


Figure I.4 : Facteur de diffusion atomique.

I.1.2.1. Modèle de Pseudo-Atomes Rigides :

Modèle des atomes sphériques :

Les modèles des atomes sphériques sont 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, l'imperfection est en partie corrigée par les facteurs de température et on observe un assez bon accord entre facteurs de structures observées et calculées obtenues dans l'affinement par la méthode des moindres carrés [13,14].

I.1.3. Agitation thermique des atomes :

Le facteur de température joue un rôle essentiel dans la résolution de la structure cristalline, tout cristal présente à une température T un désordre dû à l'agitation thermique des atomes qui le constituent. Les vibrations de ces atomes autour de leur position d'équilibre au sein de la maille ont pour effet de diminuer l'amplitude du facteur de structure.

Le facteur de structure s'écrit alors:

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(\mathbf{h}x_j + ky_j + lz_j)] \times T_j \quad [\text{I-13}]$$

Avec T_j le facteur de température donne par la moyenne :

$$T_j = \langle \exp(2\pi i(\vec{U}_j \cdot \vec{H})) \rangle \quad [\text{I-14}]$$

Où \vec{U}_j représente le vecteur de déplacement instantané de l'atome j par rapport à sa position d'équilibre.

Dans l'hypothèse harmonique du mouvement des atomes (mouvement de faible amplitude), le facteur de température s'écrit :

$$T_j = \langle \exp\left(-\frac{1}{2}\left(2\pi(\vec{U}_j \cdot \vec{H})\right)^2\right) \rangle \quad [\text{I-15}]$$

Si U_1, U_2, U_3 sont les composantes de \vec{U}_j dans le réseau direct, alors le terme en exponentiel s'exprime par :

$$\vec{H} \cdot \vec{U}_j = H_1 U_1 + H_2 U_2 + H_3 U_3 \quad [\text{I-16}]$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (hU_1 + kU_2 + lU_3)^2 \rangle \quad [\text{I-17}]$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (h^2 U_1^2 + k^2 U_2^2 + l^2 U_3^2 + 2hkU_1 U_2 + 2hlU_1 U_3 + 2klU_2 U_3) \rangle \quad [\text{I-18}]$$

Ou encore, en notation matricielle :

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i U_i U_j H_j \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i \langle U_i U_j \rangle H_j \right\rangle \quad [\text{I-19}]$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i U_{ij} H_j \quad [\text{I-20}]$$

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} U_1^2 & U_1 U_2 & U_1 U_3 \\ U_2 U_1 & U_2^2 & U_2 U_3 \\ U_3 U_1 & U_3 U_2 & U_3^2 \end{pmatrix} \quad [\text{I-21}]$$

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 :

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [\text{I-22}]$$

Alors l'atome j à un déplacement quadratique moyen isotrope (même agitation dans les différentes directions).

Le facteur de température s'écrit :

$$T_i = \exp[-8\pi^2 \cdot U_j \cdot |H|^2] = \exp\left[-2\pi U_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad [\text{I-23}]$$

Si de plus U_j est le même pour l'ensemble des atomes de la maille du cristal alors, l'agitation thermique est représentée par un facteur de température globale B .

$$B = \exp\left[-2\pi^2 B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad [\text{I-24}]$$

Ce qui a pour effet d'abaisser l'intensité diffractée. Ce phénomène étant d'autant plus marqué pour les grandes valeurs de θ comme présenté précédemment (figure. I.4).

I.2. Corrections apportées aux intensités mesurées :

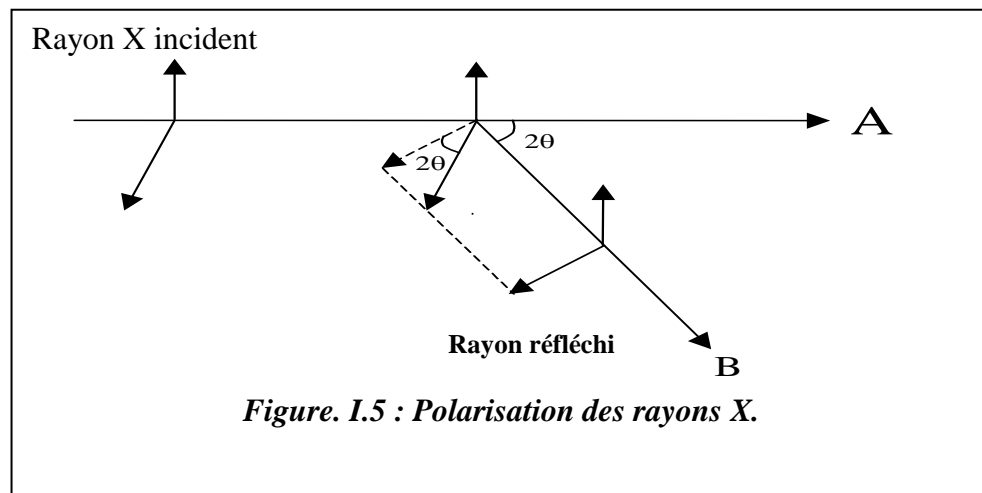
Les intensités mesurées sont affectées d'un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction θ et conduisent à 2 types de corrections : la correction de polarisation et la correction de Lorentz. Les autres sont liées aux propriétés physiques et à la nature de cristal. Ce sont :

- La correction d'absorption ;
- La correction d'extinction ;

I.2.1. Correction de polarisation :

La correction de polarisation dépend de l'état du faisceau incident des rayons X et l'angle de diffusion du faisceau diffracté (Figure. I.5). Quand un faisceau est diffracté par un cristal, l'intensité diffractée est affectée par un facteur, appelé facteur de polarisation P [15].

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad [I-25]$$



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

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad [I-26]$$

L'angle 2θ varie entre les valeurs extrêmes 0 et $\pm \pi$, $\cos^2 2\theta$ varie entre les valeurs extrêmes 0 et 1. Par conséquent le facteur de polarisation P varie entre $\frac{1}{2}$ et 1 (figure.I.5). Ainsi pour chaque réflexion, l'intensité mesurée est P fois l'intensité réelle. La correction de polarisation consiste à diviser l'intensité mesurée par le facteur P.

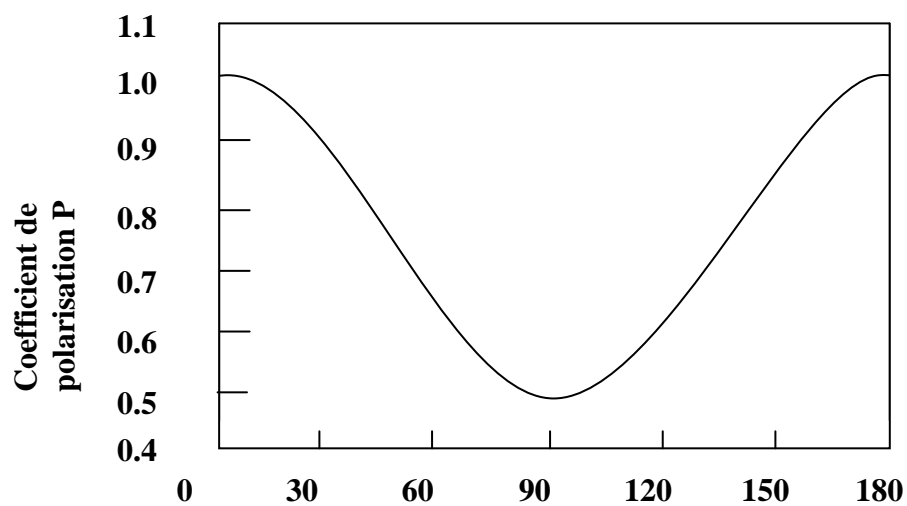
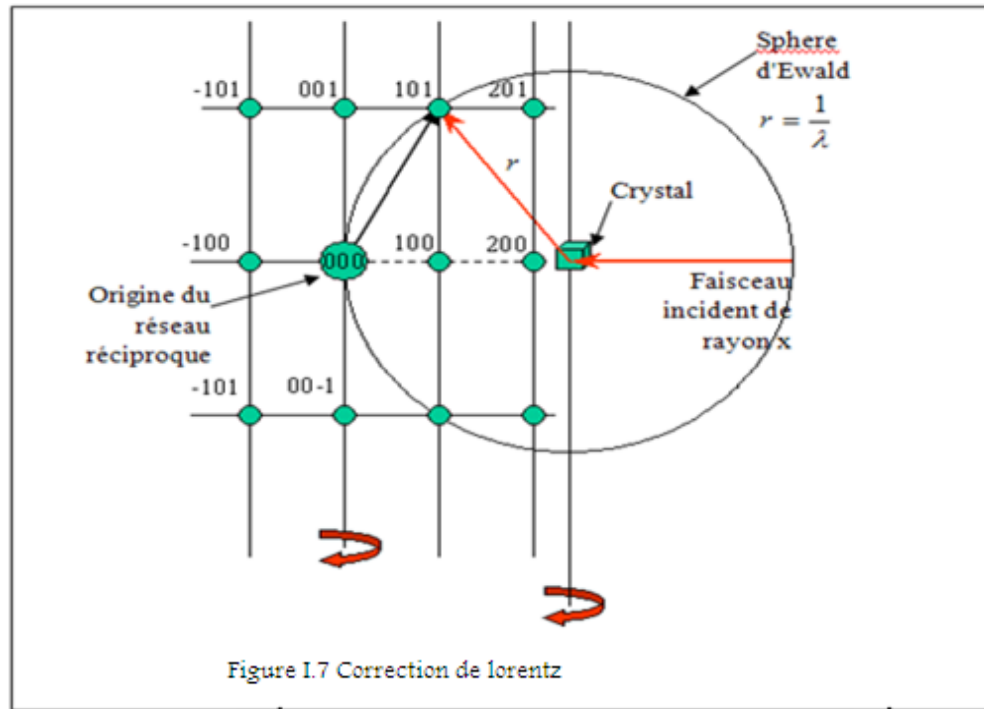


Figure I.6 : Facteur de polarisation.

I.2.2. Correction de Lorentz :

Dans un cristal réel, le réseau n'est pas infini. À cet effet, les nœuds du réseau réciproque ne sont plus ponctuels, et sont donc représentés par de petits volumes sphériques.



Dans le réseau direct, cela se traduit par un élargissement du faisceau diffracté. Étant donné son volume, le nœud de coordonnées (h k l) met un certain temps t pour traverser la sphère d'Ewald, ce temps dépend de la position du nœud par rapport à cette sphère, les différences de temps de diffraction entre les familles de plans réticulaires sont responsables d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités. La correction de Lorentz consiste à ramener tous les nœuds h k l au même temps de traversée de la sphère d'EWALD. On montre que le facteur de Lorentz L se réduit à l'expression suivante [16].

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad [\text{I-27}]$$

En pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la polarisation. On parle couramment de la correction de *Lorentz-polarisation* désignée par le paramètre LP. La variation du coefficient de Lorentz en fonction de l'angle de diffraction est représentée sur la figure I.8.

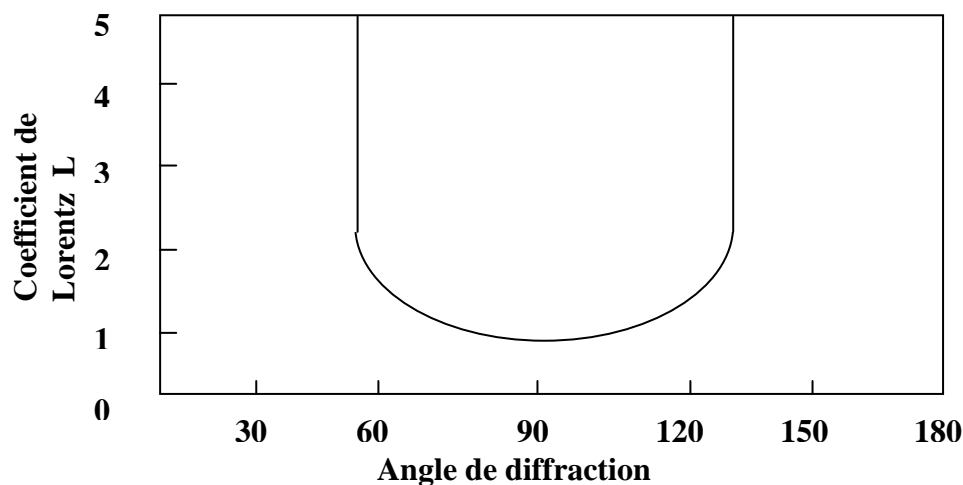


Figure I.8: Facteur de Lorentz.

I.2.3. 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 : l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

I.2.3.1. Extinction primaire :

Le phénomène d'extinction est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, c'est-à-dire d'un cristal pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excédant pas quelques secondes d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinétique est remplacée par la théorie dynamique [17,18].

Dans la théorie cinétique, seule 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.9).

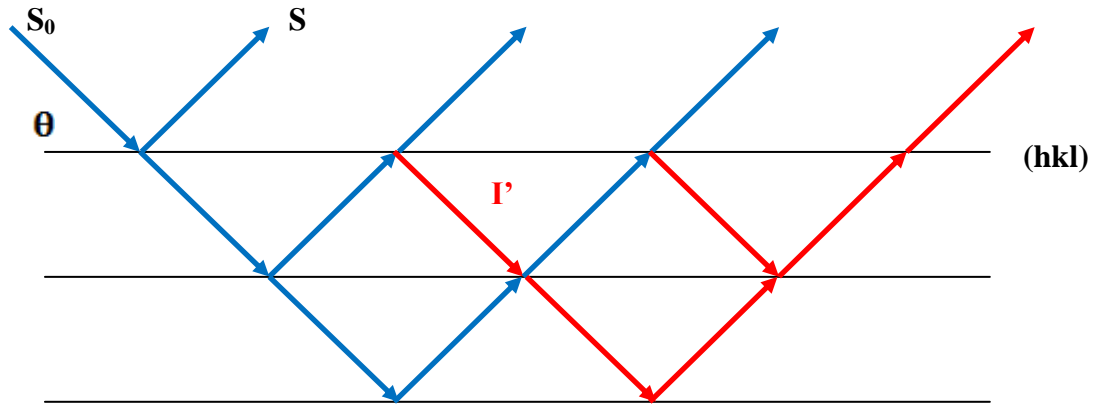


Figure I.9 : Extinction primaire.

Le coefficient d'extinction primaire est donné par :

$$Y_p = \frac{I_c}{I_d} \quad [I-28]$$

Où I_d est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et I_c celle fournie par la théorie cinétique. 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 $\frac{\theta}{\lambda}$.

I.2.3.2. Extinction secondaire :

Ce phénomène est lié à l'extinction des défauts structuraux (délocalisations) 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.10).

Dans la pratique, on peut rencontrer deux types de cristaux, les cristaux de type I dont l'extinction donnée par la largeur de la mosaïque, par contre dans les cristaux de 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 [19]. En raison de la complexité du phénomène d'extinction, des approximations ont été introduites dans le calcul de l'extinction secondaire [20]. On suppose en particulier que la distribution est isotrope ce qui permet d'obtenir facilement l'expression du facteur d'extinction secondaire.

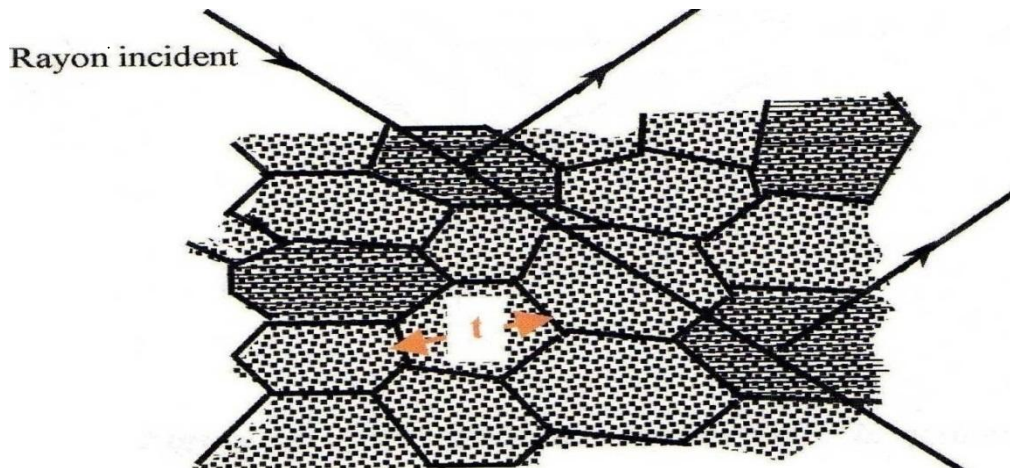


Figure I.10 : Extinction secondaire.

I.2.4. Correction d'absorption :

Un faisceau de rayons 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:

$$\frac{dl}{I} = -\mu \cdot dl \quad [I-29]$$

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 :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot l} \quad [I-30]$$

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-11 montre que les longueurs des trajets des 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 [21].

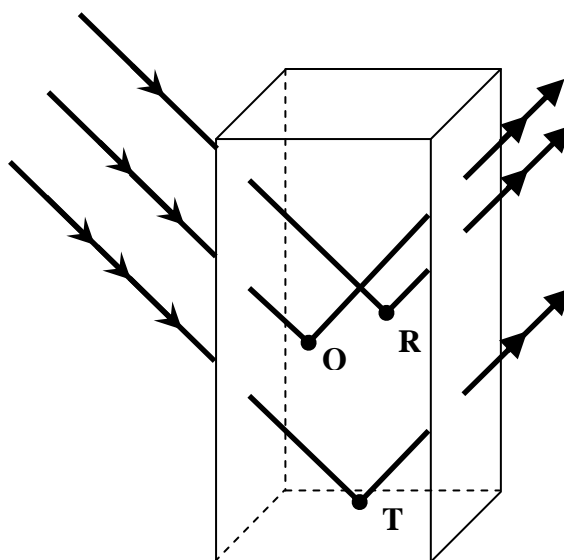


Figure I.11 : Absorption des rayons X par la matière.

Les corrections de Lorentz-polarisation et d'extinction des tâches ont été appliquées à l'ensemble des réflexions.

I.3. Principe de la modélisation moléculaire :

Introduction

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [22], telles que les électrons, les noyaux. Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide des méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de faits

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

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

I.3.1. Méthodes Ab initio :

I.3.1.1. Généralités :

Le cation de Schrödinger décrit une particule par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad [\text{I-31}]$$

où $\hat{\mathbf{H}}$ est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m}\Delta^2 + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad [I-32]$$

Le premier terme correspond l'énergie cinétique, le deuxième au potentiel. Dans notre cas nous utiliserons l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) qui pour un système a N particules et M noyaux s'écrit sous la forme :

$$\hat{H} \Psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad [I-33]$$

\hat{H} étant l'opérateur hamiltonien pour le système formé de M noyaux et de N électrons. Les coordonnées \vec{r}_i regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron i, les coordonnées \vec{R}_i celles du noyau k. \hat{H} peut se décomposer ainsi :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\hat{T}_{elec}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_{nucl}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{Ne}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{V}_{NN}} \quad [1-34]$$

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons T_e et celle des noyaux T_n . Les termes restants désignent les énergies potentielles et qui se répartissent en trois sommations : un premier attractif dû à l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons \hat{V}_{Ne} , deux autres répulsifs résultant des interactions coulombiennes entre, l'un de type électron-électron \hat{V}_{ee} , l'autre attaché aux interactions noyau-noyau \hat{V}_{NN} [23]. Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation. [1,34]

Dans le cas des systèmes polyélectroniques à n corps il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices

I.3.1.2. Approximation de Born Oppenheimer :

De nombreux calculs en physique de la matière sont basés sur cette approximation [24]. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [25].

La fonction d'onde électronique $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ 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 :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad [1-35]$$

L'hamiltonien de l'équation (1.4) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad [1-36]$$

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, l'énergie électronique et l'énergie nucléaire.

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

I.3.1.3. Approximation d'Hartree-Fock (HF):

Cette approximation est très fréquemment utilisée, dans la mesure où elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio*. Une solution exacte de l'équation [1.36]. n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes polyélectroniques. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation, celle de Hartree, considère la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (monoélectroniques), désignées par le terme « orbitale ». La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \Psi(x_1)\Psi(x_2)\dots\Psi(x_N) \quad [1-37].$$

La fonction d'onde ψ est appelée « produit de Hartree ». La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen. D'où le nom de cette approximation : principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock applique cette simplification aux électrons d'une molécule. Elle s'écrit sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_e(r) + j(r) - K(x) \right] \Psi_i(x) = \varepsilon_i \Psi(x) \quad [1-38]$$

Dans cette équation, on trouve successivement le terme d'énergie cinétique, les termes d'interaction coulombienne électron-noyau $v(r)$ et de répulsion coulombienne électron-électron $j(r)$, enfin le terme d'échange $k(x)$ [27,28].

Il est à noter que la fonction d'onde ψ change de signe au cours de la permutation de deux électrons i et k : $\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = -\Psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots)$

$\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots)$ est une combinaison linéaire de fonctions monoélectroniques où les électrons, considérés comme des fermions, obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Une approximation consiste à utiliser un déterminant dit de Slater [29]. Ce dernier est constitué de fonctions monoélectroniques nommées spin-orbitales pour les systèmes à couches fermées où les électrons sont tous appariés. Une fonction biélectronique écrite sous la forme

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{[\Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2) - \Psi_1(x_2)\Psi_2(x_1)]}{\sqrt{2}}$$

génèrera une fonction générale à N

particules de la forme : $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\det[\Psi_i(x_k)]}{\sqrt{n!}}$

Ce déterminant de Slater conduit à une fonction d'onde multiélectronique et antisymétrique, respectant le principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde entre les électrons de même spin est illustrée par un espace entourant l'électron dans la distribution de spins parallèles qualifié de trou d'échange appelé aussi « trou de Fermi ». Ce trou est représenté par une sphère de densité électronique constante et équivalente à la charge d'un électron. Il suit l'électron dans ses déplacements et, par conséquent, tient compte de l'échange : c'est là toute la différence entre la méthode HF et celle de Hartree.

L'équation [1. 38] sera résolue d'une manière auto-cohérente (SCF pour « *Self Consistent Field* »). Ainsi, la résolution de l'équation HF appliquée à une fonction de départ

Ψ^0 donne une nouvelle fonction Ψ^1 et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente à l'ordre n , lorsque $\Psi^n \equiv \Psi^{n-1}$ [30,31]. Après convergence, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales : d'où le nom de cette méthode. Celle-ci est également variationnelle, dans la mesure où elle permet d'affirmer que pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n importe quelle autre fonction sera toujours supérieure à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte $\Psi_0 : E(\Psi) \geq E_0(\Psi)$

L'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{ne} + E_{coul} - E_x \quad \text{avec} \quad E_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \Delta^2 \Psi_i(r) dr \quad [1-39]$$

$$E_{ne} = \int v(r) \rho(r) dr \quad [1-40]$$

$$E_{coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} dr' dr \quad [1-41]$$

$$E_x = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \iint \frac{\Psi_i^*(r)\Psi_k^*(r')\Psi_i(r')\Psi_k(r)}{|r'-r|} dr' dr \quad [1-42].$$

E_{ne} représente l'énergie potentielle classique d'une densité de charge $\rho(r)$ dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$. E_{coul} à son tour est une énergie potentielle due à la répulsion électronique entre deux électrons occupant les positions r et r' . La dernière contribution à l'énergie potentielle est un terme d'échange E_x inexistant en mécanique classique.

Dans cette méthode, la « self-interaction » désignant l'interaction de l'électron avec lui-même s'annule du fait de son inclusion dans le potentiel $j(r)$ et dans l'opérateur d'échange \hat{k} . Les méthodes HF considèrent que l'électron est dans un champ moyen des N électrons [32,33]. Le fait d'annuler cette « self-interaction » est un avantage de la méthode Hartree-Fock par rapport à la DFT.

L'échange entre deux électrons de même spin est bien décrit par une séparation spatiale (répulsion coulombienne). De plus, deux électrons voisins peuvent être de spins opposés (up \uparrow et down \downarrow). La méthode Hartree-Fock ne schématise pas la répulsion entre ces deux, par conséquent, il s'agit de la même interprétation pour les paires d'électrons de même spin et de spin différents. L'énergie se trouve généralement supérieure à la valeur exacte. De ce fait l'énergie de corrélation E_{corr} , représentant la différence entre l'énergie exacte E_{exacte} et celle d'HF E_{HF} , est une quantité négative :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad [1-43]$$

E_{corr} sera considérée comme une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF. Comme il y a un trou d'échange excluant les électrons de même spin dans la même région d'espace, un autre trou peut aussi exister pour les électrons de spins opposés, et vu l'application du principe d'exclusion de Pauli, le trou de corrélation (« trou de Coulomb ») sera plus petit que celui d'échange.

Cependant, il existe deux types de corrélation, suivant la manière de séparer les électrons :

- i) une corrélation dynamique à courte distance, due à la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs,
- ii) une corrélation non dynamique, dite statistique, liée à l'existence de déterminants de Slater relativement dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut pas être décrit par un seul déterminant de Slater.

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 monoélectroniques. D'où le qualificatif de cette approximation : LCAO pour « Linear Combination of Atomic Orbitals ». À partir de l'équation des orbitales moléculaires :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad i=1,2,\dots,k \quad [1-44]$$

Il s'agira de déterminer les coefficients $C_{\mu}\chi_{\mu}$. 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 ») [34,35] 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 déplace 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.3.1.4. Approximation Post-Hartree-Fock (PHF):

Cette approximation propose des effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elle fait appel à des fonctions d'ondes corrélées, solution du problème à N électrons sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

Les méthodes Post-HF se répartissent par ordre croissant en ressources informatiques d'abord la théorie de perturbation de Møller-Plesset au second ordre (MP2) ; puis viennent les méthodes MP3 et MP4 plus sophistiquées et par suite plus « gourmandes. Parmi ces méthodes, existent également les méthodes d'Interaction de Configuration (CI) et les méthodes MSCF (pour « *Multi Configuration Self Consistent Field* »).

Ces méthodes ne sont pas adaptées aux grands systèmes moléculaires tels que les complexes à transition de spin. Une solution tenant compte de la corrélation pour de tels composés, et qui permet de résoudre le système en fonction de sa densité monoélectronique, est apportée par la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [36].

I.3.2. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT :

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe des méthodes Post Hartree-Fock, ces dernières sont lourdes et inapplicables dans les grands systèmes. Au cours des trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT (« Density Functional Theory »), venant compléter les méthodes HF et Post-HF, s'est révélée comme particulièrement performante. Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

- D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.
- Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents, ioniques.
- L'aspect monoélectronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde. Dans le cas des méthodes Hartree-Fock, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde ψ , alors que dans le cas de la DFT, l'énergie sera une fonctionnelle de la densité électronique du système. Avant de passer aux fondements de la DFT, il nous faut d'abord définir ce qu'est la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

I.3.2.1. Densité électronique :

Dans les sections précédentes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables. Or, en tant que particule isolée, l'électron ne peut pas être localisé : nous parlerons plutôt de sa probabilité de présence dans un élément de volume dr , définissant ainsi la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. En fait, les électrons sont considérés dans leur ensemble (nuage électronique) et la densité électronique localisera les régions de l'espace où les électrons sont les plus probables. Cette probabilité de présence sera définie comme étant l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde.

Il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales (x,y,z) . Cette quantité s'annule à l'infini ; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons N :

$$\begin{aligned} \rho(r \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int \rho(r) dr &= N \end{aligned} \quad [1-45].$$

Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée par diffraction X. De ce fait, la densité électronique est riche d'informations : « La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires » (E. Bright Wilson, 1965).

Vu l'importance de la densité électronique, plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basée sur cette quantité ont été proposées. Citons l'approche de Thomas-Fermi, consistant à exprimer toutes les contributions à l'énergie électronique totale en termes de densité électronique [37,38]. Le système inhomogène est subdivisé en volume élémentaires d^3r , dans lesquels les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante : un tel gaz est appelé *jellium*.

I.3.2.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Premier théorème de Hohenberg-Kohn :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [39] consiste à justifier théoriquement la relation entre le potentiel et la densité électronique. À une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique $V_{ext}(\mathbf{r})$. En fait, le potentiel est à une constante près, une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Ainsi pour un système à N électrons (positions R_{α} , charges nucléaires Z_{α}), l'hamiltonien pourra être construit à partir de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, permettant ainsi de connaître la fonction d'onde Ψ_{fond} et l'énergie E_{fond} fondamentales propres du système. L'énergie totale du système $E[\rho(\mathbf{r})]$ sera donc une fonctionnelle de la densité électronique.

Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :

Hohenberg et Kohn ont montré que toute énergie $E[\Psi]$, satisfaisant les limites nécessaires $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(r) dr = N$ et qui est associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est toujours supérieure ou égale à celle de l'état fondamental $E[\rho(r)]$. Dans ce cas, l'énergie de l'état fondamental s'écrit sous la forme :

$$E[\rho(r)] = T'[\rho(r)] + E'_{xc}[\rho(r)] + \int V_{ne}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j \quad [1.46].$$

Les termes : $\int V_{ne}(r)\rho(r)dr$ représentent l'interaction électrostatique électron-noyau alors que le terme $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j$ correspond à la répulsion électrostatique électron-électron.

$T'[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction répartie en :

- Échange dû à l'anti-symétrisation de la fonction d'onde,
- Corrélation « statistique » qui se définit comme étant l'échange des électrons de niveaux d'énergie quasi dégénérée,
- Corrélation « dynamique » qui consiste à minimiser l'énergie des électrons,
- Auto-interaction dépendant du terme de répulsion électron-électron.

I.3.2.3. 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

$T'[\rho(r)]$ par le terme $T[\rho(r)]$ 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 autocohérentes à un électron [40].

La résolution de ces dernières, appelées équations de Kohn-Sham, permet par conséquent de minimiser l'énergie $E[\rho(r)]$. Elles sont couplées par la densité électronique

$$\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r) \Psi_i^*(r)$$

inclue 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 ρ au travers du cycle autocohérent.

I.3.2.4. Trou d'échange et de corrélation :

La densité de spin $\rho_2(r_1, r_2)$ représente la probabilité de trouver deux électrons avec des spins σ_1 et σ_2 quelconques dans deux éléments de volume dr_1 et dr_2 ,

$$\rho_2(r_1, r_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad [1-47]$$

Pour des fermions chargés tels que les électrons, la probabilité de trouver l'électron 1 en r_1 est largement dépendante de la position de l'électron 2 : nous dirons que leurs mouvements sont corrélés. Mais la nature des fermions fait que les électrons se repoussent à cause de la répulsion Coulombienne. Le principe de Pauli ainsi que la corrélation inter-électronique interdisent la présence des électrons de spin ($\sigma_1 \neq \sigma_2$) dans la même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation (XC). Le terme « trou » représente la diminution de la densité électronique en r_2 liée aux interactions électron-électron non classiques. La probabilité d'occupation spatiale s'écrit alors :

$$\rho(r_1^{\sigma_1}, r_2^{\sigma_2}) = \rho(r_{1/2}) \quad [1-48]$$

$$\rho(r_{1/2}) = \rho(r_1) \left[\rho(r_2) + \rho_{xc}^{trou} \right] = \rho(r_1) \rho(r_2) + \rho(r_1) \rho_{xc}^{trou} \quad [1-49]$$

Le premier terme correspond à l'interaction coulombienne, alors que le deuxième terme représente l'interaction d'une densité électronique avec celle d'un trou d'échange-corrélation.

La matrice densité est ainsi définie et normalisée pour les paires d'électrons \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 de spins respectifs σ_1 et σ_2

$$\sum_{\sigma_1, \sigma_2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \rho(r^{\sigma_1}, r^{\sigma_2}) = N(N-1) \quad [1-50]$$

Cependant la densité d'échange-corrélation peut s'exprimer sous la forme $\rho_{xc}^{trou}(r_1, r_2)$:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} = \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1)\rho_{xc}^{trou}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} \quad [1-51]$$

$$V_{ee} = U + E_{xc}$$

U est le terme d'énergie électrostatique et E_{xc} celui d'échange corrélation définie comme étant l'interaction d'une densité électronique avec celle probabiliste d'un trou d'échange-corrélation. Un autre paramètre peut également être introduit qui permet de définir l'amplitude de la corrélation : λ [41] Pour $\lambda = 0$, la corrélation est nulle et il n'y a pas d'interaction sur le système, alors que pour $\lambda = 1$, le système sera entièrement corrélé. La densité de probabilité s'écrira alors : $\rho_\lambda(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) = \rho_\sigma(r_1)n_\lambda(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2)$ [1-52]

$n_\lambda(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2)$ est la probabilité de trouver un électron de spin σ_2 dans le volume élémentaire d^3r_2 en r_2 pourvu qu'un électron de spin σ_1 soit dans le volume d^3r_1 en r_1

I.3.2.5. Approximations en DFT :

I.3.2.5.1. Approximation locale de la densité (LDA) :

La fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} est une grandeur physique dépendante de plusieurs paramètres comme la densité électronique, l'énergie cinétique, etc. Afin d'obtenir une bonne approximation de cette fonction, elle doit reproduire au mieux les caractéristiques physiques du trou d'échange-corrélation. Elle se base sur les propriétés d'un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(R)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(r)d^3r \quad [1-53]$$

Où ε_{XC} représente la densité d'énergie d'échange-corrélation par quasi-particule. Elle se répartit en deux termes ε_x et ε_c qui désignent respectivement l'échange et la corrélation. Cette répartition permet d'utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac pour le gaz homogène d'électrons :

$$\varepsilon_{XC}[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3} \quad [1-54]$$

Par le concept de LDA il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. L'énergie de corrélation d'un gaz uniforme d'électrons n'est pas déterminée exactement. Cependant, certaines expressions approchées permettent de décrire les densités électroniques faibles ou élevées. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre, la LDA, présente des inconvénients: certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de cohésion, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [42]. Nous noterons que la LDA traite l'échange localement, alors que la méthode HF le traite sur tout le système rendant cette dernière mieux adaptée à ce genre de problème

I.3.2.5.2. Introduction du terme de spin :

L'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA conduit à la LSDA (« Local Spin Density Approximation »). La densité électronique se divisant en deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$, l'énergie sera alors :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) \rho(r) d^3r \quad [1-55]$$

$\varepsilon_{XC}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ étant l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$. Elle se répartit en termes d'échange et en termes de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \varepsilon_X(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \varepsilon_C(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad [1-56]$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité électronique varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA [43]. Cependant, elle aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des « gaps » trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

I.3.2.5.3. Introduction d'un gradient à l'approximation locale :

Afin de corriger les erreurs de la LDA (la sous-estimation de l'énergie d'échange d'un pourcentage de 10 à 15 %, alors que la corrélation était surestimée de presque 200 % [44]), d'autres approximations ont vu le jour. Dans un premier temps, les auteurs ont introduit un terme de gradient dans l'expression de l'énergie, en traitant la LDA comme le premier terme d'une série de Taylor :

$$E_{XC}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GEA}(\rho(r))\rho(r)dr + \int C_{XC}(\rho(r))\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)}dr + \dots \quad [1-57]$$

Cette forme de fonctionnelle constitue l'approximation du gradient GEA (« *Gradient Expansion Approximation* »). Cette approximation donnant des résultats moins bons que la LDA, la fonctionnelle $E_{XC}^{GEA}[\rho]$ a été modifiée afin de respecter les principales conditions aux limites. L'approximation résultante est appelée GGA pour « *Generalized Gradient Approximation* » :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad [1-58]$$

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_C^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad [1-59]$$

Comme nous l'avons vu, le problème de la LDA était l'échange ; une attention particulière sera donnée au développement de cette partie :

$$E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA} - \int F(s(r))\rho^{4/3}(r)dr \quad [1-60]$$

F étant la fonction du gradient réduite :

$$s(r) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)}$$

Plusieurs fonctions se basant sur cette approximation ont été proposées : citons les fonctions de Becke 88 (B88) [45], la fonction de Perdew/Wang 86 (PW86) [46] :

- **B88** : La fonctionnelle d'échange B88 est basée sur une analyse dimensionnelle de la densité d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta_s^2}{1 + 6\beta_s \sin^{-1} h(s)}$$

β_s étant un paramètre empirique déterminé par analyse des moindres carrés des énergies d'échange des six atomes de gaz rares (de He à Rn) : la valeur de β_s qui minimise l'erreur est égale à 0.0042 u.a.

- **PW91** : Perdew et Wang [47] : celle-ci provient d'une modification de cette fonctionnelle F afin de satisfaire à d'autres conditions.
- **PW86** : Cette fonctionnelle est basée sur une expansion du gradient du trou d'échange-corrélation autour de sa forme LSDA :

$$F^{PW86}(s) = \left[1 + 1,296 \left(\frac{s}{p} \right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p} \right)^4 + 0,2 \left(\frac{s}{p} \right)^6 \right]^{1/15} \text{ avec } (24\pi^2)^{1/3}$$

Précisons que les fonctionnelles de corrélation ont des formes analytiques beaucoup plus compliquées et qui ne peuvent pas être comprises à l'aide de raisonnements physiques actuels simples.

I.3.2.5.4. Fonctionnelles hybrides pour le calcul moléculaire :

Quand Kohn et Sham proposèrent leur approche en 1965, ils avaient mentionné l'intérêt d'avoir un terme d'échange exact. Ils avaient déjà formalisé une expression formelle pour l'énergie d'échange-corrélation, basée sur l'approximation de Hartree-Fock, alors que le terme de corrélation restait inchangé par rapport à celui de la LDA. L'utilisation de cette fonctionnelle permettait au potentiel effectif d'avoir un comportement asymptotique correct. Bien que fonctionnant correctement sur les atomes, les résultats sont décevants pour les molécules. La GGA donne de meilleurs résultats. La raison en est le caractère artificiel de la séparation des termes d'échange et de corrélation : en combinant le terme d'échange non local provenant de l'équation HF, avec un trou de corrélation local (LDA), l'autocohérence de la description du trou local a été perdue. Pour cela, le choix de Becke était d'utiliser différemment l'échange exact, en incluant une partie de celle-ci dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation [48]. L'expression résultante se compose de trois paramètres ; par suite, elle est désignée par B3 [49] :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c \Delta E_C^{PW91} \quad [1-61]$$

Les coefficients a_0 , a_x et a_c sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales E_{XC}^{exact} représente ici l'énergie d'échange exacte obtenue à partir d'un calcul HF. a_0 peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système. a_x et a_c aident à optimiser les corrections du gradient pour l'échange et pour la corrélation. Il s'agit donc dans l'équation ci-dessus de prendre en compte l'échange exact

de la manière la plus simple et de retrouver la limite du gaz d'électrons uniforme. Un résultat intéressant de cette approximation est la précision améliorée sur les énergies, meilleure que celle obtenue en utilisant l'approximation GGA.

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

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_{XC} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSDA} \quad [1-62]$$

avec $a = 0,2$, $b = 0,72$ et $c = 0,81$.

Les paramètres a , b et c sont des quantités semiempiriques 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 [51].

Notons qu'au cours de ce travail, nous avons utilisé essentiellement les fonctionnelles B3LYP.

I.3.2.5.5. Bases utilisées dans le calcul moléculaire :

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les fonctions de base. Les quatre types de fonctions de base ou orbitales atomiques les plus utilisées sont :

- χ^{STO} Les orbitales de type Slater ou STO (« *Slater Type Orbitals* ») [52],
- □ Les orbitales de type Gaussienne ou GTO (« *Gaussian Type Orbitals* ») [53],
- □ Les fonctions de base numérique,
- □ Les ondes planes.

Les orbitales de type Slater s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\chi^{\text{STO}}(r, \theta, \phi) = N Y_{l,m} r^{n-1} e^{-\xi r} \quad [1-63]$$

N étant le facteur de normalisation, n , l et m sont les nombres quantiques ξ □ et $Y_{l,m}$ sont les fonctions harmoniques usuelles décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec r de type exponentiel.

Pour les orbitales de type gaussienne, chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position R_A . Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitales atomiques (OA) correspondant aux solutions des équations HF pour les atomes isolés.

$$\chi(r - R_A) = P(r, R_A) \sum_P d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |r - R_A|) \quad [1-64]$$

avec g_p et $P(r)$ □ □ définis par :

$$g_p(\alpha, r) = e^{-\alpha r^2}$$

$$P(r) = c x^n y^m z^l$$

Les gaussiennes de type s , p , d , etc. ... ne sont que les solutions du polynôme de degré 0, 1, 2, etc. ... La partie angulaire $p(r)$ de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. La partie radiale de la fonction est une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, notées g_p . Selon que les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO, les coefficients $d_{\mu p}$ et les exposants $\alpha_{\mu p}$ de la contraction, ainsi que ceux du polynôme sont fixés, ils définiront la base du travail

Même si la base est qualifiée de minimale, elle permet de décrire tous les électrons dans un atome. Nous pouvons définir les bases suivantes selon les fonctions harmoniques ξ :

- La base simple- ξ ou SZ lorsqu'il s'agit d'une seule contraction,
- La base double- ξ ou DZ lorsqu'il s'agit de deux contractions,
- La base triple- ξ ou TZ dans le cas de trois contractions,
- Etc...

La DZ est en fait construite en doublant le nombre de fonctions de base minimal pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision.

Il existe aussi les orbitales de valences « Split-Valence » (SV) construites en augmentant le nombre de fonctions de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur.

Des fonctions de polarisations peuvent être ajoutées permettant d'accroître la qualité des résultats. Elles serviront à décrire la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

Les bases désignées par Pople [54,55] sont de type SV, caractérisées par :

- n-ijG pour les bases DZ,
- n-ijkG pour les bases TZ.

n étant le nombre de primitives pour les orbitales internes alors que i, j et k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. Une fonction de polarisation ajoutée donnera une notation n-ijG**.

Le code de calcul GAUSSIAN03 [56] dispose d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation, les fonctionnelles hybrides y sont présentes, d'autres part, il est possible d'ajuster la B3LYP en la transformant. C'est avec ce code de calcul que nous avons pu optimiser les structures et calculer ainsi les spectres vibrationnelles à partir de ce code de calcul.

I.3.3. Bases d'orbitales atomiques :

I.3.3.1. Les bases de gaussiennes :

Les bases standards utilisées dans les calculs *ab initio* et DFT, par exemple avec le logiciel GAUSSIAN, sont des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes centrées sur les noyaux de la molécule considérée. Un tel choix de représentation des fonctions est très avantageux surtout pour le calcul des intégrales multicentriques, car le produit de deux gaussiennes centrées en deux points différents est une gaussienne centrée en un autre point.

Ainsi, toutes les intégrales de répulsion électronique se ramènent à une somme d'intégrales monocentriques qui se calculent aisément. La précision des résultats dépend fortement du nombre de gaussiennes utilisées pour développer chaque orbitale.

Une fonction gaussienne n'est pas à priori bien adaptée pour décrire une densité électronique. Pour éviter ce problème, on utilise des gaussiennes multiples pour représenter une même orbitale. On sait intuitivement que certaines parties de la densité électronique des atomes restent inchangées quel que soit la molécule dont ils font partie. Il s'agit en particulier des régions proches du noyau. On détermine donc les coefficients d'une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes, dites coefficients de contraction, une fois pour toutes, par un calcul sur l'atome seul. Seules les gaussiennes d'exposants faibles, destinés à décrire la partie externe de la densité électronique de chaque atome, ne sont pas contractées.

I.3.3.2. Les bases tous électrons

De nombreuses bases de fonctions gaussiennes ont été développées depuis 30 ans environ, l'un des ensembles les plus complets étant dû à l'équipe de J. A. Pople, différentes bases d'orbitales atomiques, de qualités variées, ont été utilisées au cours de ce travail. Celles-ci sont décrites dans les paragraphes suivants, ainsi que les notations abrégées pour les nommer par la suite.

I.3.3.3. Les bases initiales (utilisées pour l'optimisation de géométries) :

La grande majorité des optimisations de géométries réalisées avec GAUSSIAN03 utilise la base d'orbitales atomiques notées BS1 et Puisque notre molécule contient les

atomes H, B, C, N, O, F, Cl, Br la base standard utilisée c'est 6-31G [57] Cela signifie que l'on décrit les couches de cœur avec six gaussiennes par fonction contractée.

Pour la partie interne de chaque orbitale de valence, on utilise une contraction de trois gaussienne, et pour la partie externe, une seule gaussienne (ce qui permet une bonne adaptation à l'environnement de l'atome). Enfin, pour tous les atomes, on ajoute une fonction gaussienne de nombre quantique azimuté supérieur, appelée fonction de polarisation, ce qui donne une meilleure description de la déformation du nuage électronique de l'atome dans la molécule.

L'ensemble de ces fonctions constitue la base.

Fonctions de base :

Les spinorbitales moléculaires χ_i sont écrites comme des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (Φ_v)

$$\chi_i = C_{1i} \phi_1 + C_{2i} \phi_2 + \dots$$

Les orbitales atomiques Φ_v sont appelées fonctions de base, elles sont habituellement décrites par une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes.

La base 6-31G contient

- une fonction de base pour les états de cœur décrite par 6 gaussiennes
- deux fonctions de base pour les états de valence décrites respectivement par 3 et 1 gaussiennes

I.3.4. Avantages et inconvénients des méthodes de Chimie Quantique :

Inconvénients

- Les calculs peuvent être très longs
- Nécessite une bonne connaissance des équations de base

Avantages

- Donne des informations sur toutes les propriétés liées à la structure électronique
- Les méthodes peuvent donner des informations très fiables
- On travaille à 0 K, mais on peut également prendre en compte la température

Applications des méthodes de chimie quantique

Recherche de conformations stables et évaluation des courbes de potentiel

Recherche de propriétés électroniques

- Densité électronique et répartition de cette densité
- Chaleur de formation
- Potentiel d'ionisation
- Énergie de dissociation
- Réactivité et chemins réactionnels

Le choix des méthodes :

Pour les grosses molécules (>1000 atomes) : protéines ou polymères, les capacités informatiques actuelles ne permettent pas de faire de la Chimie Quantique sur toute la molécule,

→ Mécanique Moléculaire (MM)

Pour les plus petites molécules on peut utiliser la chimie quantique (QM)

- jusqu'à 1000 atomes : méthodes semi-empiriques
- jusqu'à 100 atomes : méthodes DFT ou ab initio

Penser à un compromis entre le temps de calcul et l'écart avec l'expérience.

CHAPITER II - DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNÉES

II.1. Diffractomètre automatique :

L'étude de l'évolution de la structure des monocristaux à une température ambiante nécessite un diffractomètre automatique comprenant quatre parties principales :

- Un générateur des rayons X
- Un dispositif de détection du rayonnement
- Un goniomètre à quatre cercles
- Un ordinateur pour piloter le goniomètre et accumuler les données.

La collecte des données expérimentales a été réalisée sur un diffractomètre automatique «CAD4 Enraf – Nonius» à quatre cercles (ω, χ, φ et 2θ) possédant la géométrie «KAPPA» (figure II.1) [58].

Cette géométrie permet d'effectuer toutes les rotations souhaitées, réduisant ainsi les zones inaccessibles, en outre, elle rend aisée l'utilisation d'appareils comme les chambres à basse température, la cellule à haute pression...etc. Ce système diffractométrique comprend quatre parties principales :



Figure II.1. : Diffractomètre automatique CAD4 Nonius.

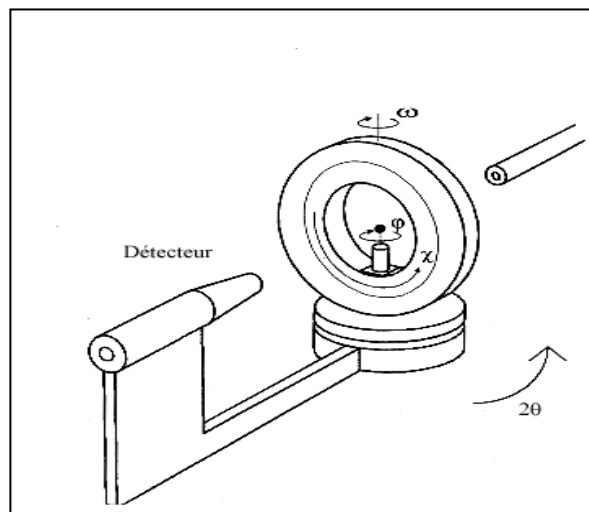


Figure II.2: Les différentes rotations

II.1.1. Production des rayons X :

Un générateur de haute tension, hautement stabilisé en courant et en tension, alimente un tube à rayon X d'une puissance généralement d'environ 1750W (50 KV, 35 MA). Le faisceau incident est monochromatisé par la réflexion (2 0 0) d'une lame de graphite et il est ensuite collimaté. Le diamètre du collimateur est choisi de telle sorte que le cristal soit toujours baigné entièrement dans le faisceau incident.

II.1.2. La détection et le comptage :

Les faisceaux diffractés par le cristal sont détectés par un compteur à scintillation tournant autour d'un axe vertical (l'axe 2θ).

II.1.3. Le goniomètre à quatre cercles :

Le monocristal est placé sur une tête goniométrique, il est ajusté au centre optique de l'appareil grâce à une lunette munie d'un micromètre (une graduation = 35 μm). Ce dispositif mécanique possède quatre rotations autour de son centre : trois rotations ω, χ, φ concernant le cristal ; et une rotation 2θ relative au détecteur. Ces différentes rotations sont nécessaires pour amener une famille de plans réticulaires d'un cristal d'orientation quelconque en position de réflexion sélective (figure II.2), selon la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad [\text{II-1}]$$

Il est à noter que la précision de la réalisation mécanique de l'appareil est telle que les quatre axes de rotation se croisent dans une sphère de diamètre inférieur à 10 μm .

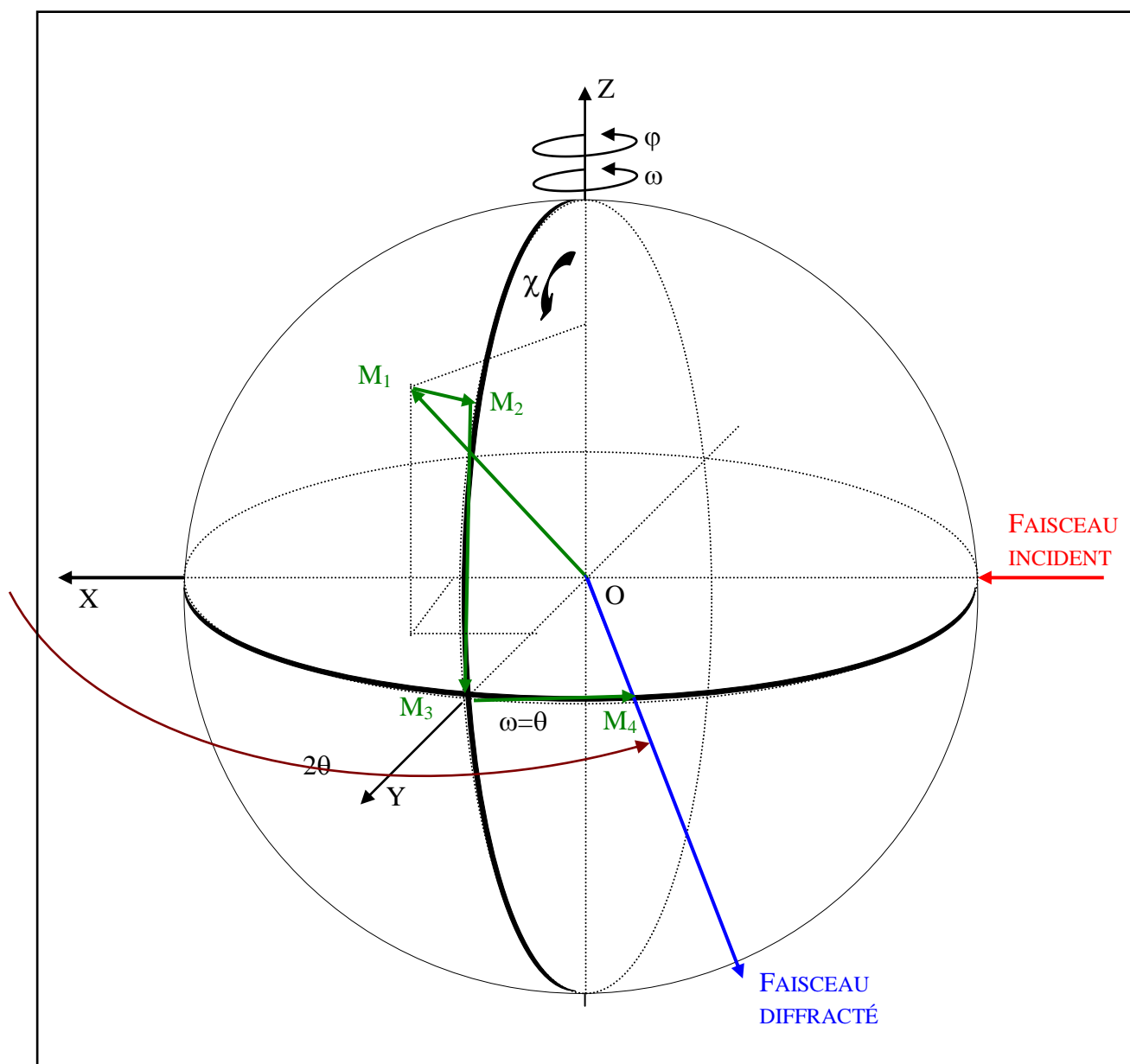


Figure II.3 : Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion de Bragg.

Pour amener une famille de plans réticulaires en position de réflexion de Bragg il faut effectuer les rotations suivantes :

Considérons un vecteur quelconque $\overrightarrow{OM_1}$ appartenant au réseau réciproque (figure II.2).

- La rotation φ autour de \vec{z} fait passer ce vecteur de $\vec{M_1}$ à $\vec{M_2}$. Celui-ci se trouve alors dans le plan χ perpendiculaire au faisceau incident ;
- La rotation χ amène ce vecteur de $\vec{M_2}$ en $\vec{M_3}$ dans le plans d'incidence ;
- Ensuite la rotation ω amène l'extrémité du vecteur $\vec{M_3}$ sur la sphère d'Ewald, soit $\vec{M_4}$ la position de réflexion ;
- La rotation du détecteur d'un angle 2θ permet d'enregistrer le faisceau diffracté.

Si on définit un système d'axe XYZ tel que représenté sur la figure II.3

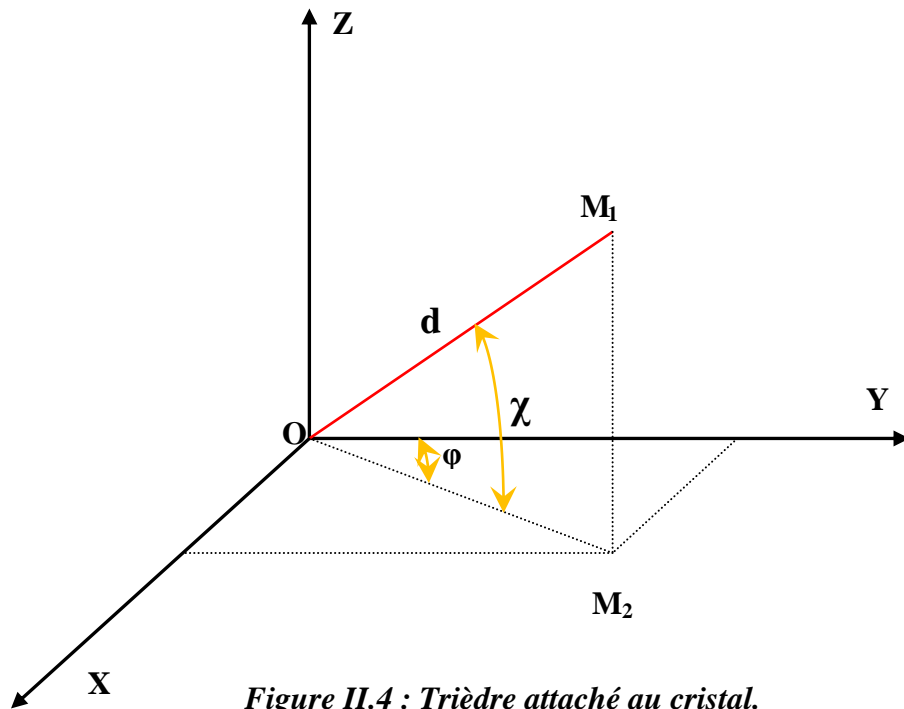


Figure II.4 : Trièdre attaché au cristal.

\vec{X} est parallèle au faisceau incident,

\vec{Z} est vertical au faisceau incident,

\vec{Y} est tel que le trièdre XYZ soit direct.

On déduit les coordonnées de $\overline{OM}_4 = 2 \sin \theta_{\text{Bragg}}$ [II-2]

$$X = 2 \sin \theta \cos \chi \sin \varphi \quad [\text{II-3}]$$

$$Y = 2 \sin \theta \cos \chi \cos \varphi \quad [\text{II-4}]$$

$$Z = -2 \sin \theta \sin \chi \quad [\text{II-5}]$$

La position de réflexion est représentée par un point dans l'espace réciproque avec les coordonnées (x, y, z).

La procédure pour enregistrer le spectre de diffraction d'un cristal : L'ordinateur est muni d'une procédure permettant au diffractomètre d'effectuer une recherche aléatoire de 25 réflexions. Ces résultats sont analysés pour trouver les trois plus courts vecteurs dans le réseau réciproque non situé dans un même plan.

Soient, \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* les trois vecteurs trouvés.

$$\vec{a}^* \begin{pmatrix} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{pmatrix} \quad \vec{b}^* \begin{pmatrix} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{pmatrix} \quad \vec{c}^* \begin{pmatrix} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{pmatrix}$$

On peut de la sorte former la matrice (UB) dite matrice d'orientation définie par :

$$UB \equiv \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \quad [\text{II-6}]$$

La connaissance des angles ω, χ, φ et de la matrice UB définit alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = UB \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} \quad [\text{II-7}]$$

II.1.4. L'ordinateur :

C'est un ordinateur pentium 4, de grande capacité, qui met en œuvre un certain nombre de logiciels pour piloter les différentes rotations du goniomètre et à accumuler puis traiter les données sur un disque grâce à une bibliothèque de logiciels. Les programmes essentiellement utilisés sont [59] :

II.1.4. 1. Peak Hunting :

C'est un programme extrêmement performant tant en rapidité d'exécution qu'en précision des résultats.

Au cours d'une exploitation systématique d'une portion de l'espace, définie par l'opérateur par les limites angulaires ω, χ, φ , le calculateur trouve vingt-cinq réflexions sélectives. À partir de ces réflexions, il détermine comme vu précédemment la matrice UB d'orientation du cristal qui permet le calcul des paramètres de la maille primitive.

Dès lors, il est possible de pratiquer les différents tests de qualité du cristal étudié : profil et largeur de raies, affinement de la maille, comparaison de l'intensité intégrée des réflexions équivalentes.

Lorsque le cristal répond à différents critères de qualité, on peut procéder à l'enregistrement d'une collection des données.

II.1.4.2. Step Scan Data Collection:

Ce programme permet d'enregistrer point par point le profil de chaque réflexion. Pour une réflexion mesurée, ayant un angle de Bragg θ , on fait tourner le cristal à une vitesse angulaire donnée, d'un angle 2ε fixé et qui dépend du type de cristal étudié (mosaïcité). Le profil de la réflexion est enregistré entre $\theta - \varepsilon$ et $\theta + \varepsilon$ avec un pas déterminé.

On obtient une meilleure précision sur l'intensité et ceci présente un grand intérêt dans le cas de raies de faible intensité. De plus, le profil de chaque raie peut être examiné à tout moment au cours de l'exploitation des données.

II.2. Choix du monocristal :

Le développement des matériaux nouveaux nécessite généralement une étude physique de l'état solide, celle-ci ne peut être conduite de façon détaillée que grâce à l'emploi d'échantillons monocristallins.

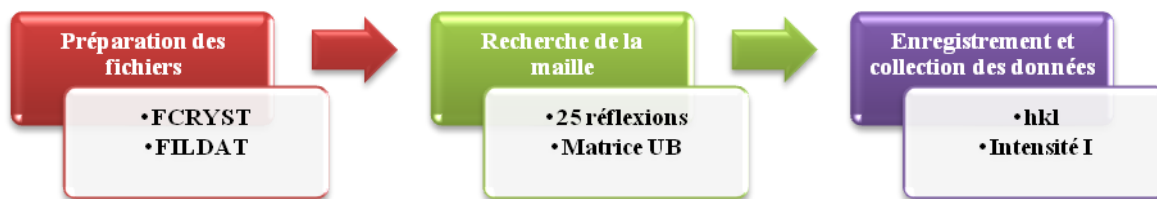
Le monocristal désiré doit satisfaire aux critères suivants :

- ✓ Un volume diffractant satisfaisant ;
- ✓ Un volume assez réduit pour minimiser les effets d'absorption ;
- ✓ Peut-être le monocristal plongé dans la partie homogène du faisceau ;
- ✓ Doit être le plus homogène possible et de forme la plus isotrope ;

Afin satisfaire à toutes ces conditions, le cristal doit avoir des dimensions moyennes inférieures à 0.5 mm.

II.3. Recherche de la maille :

La session de travail sur un diffractomètre automatique du type CAD4 Enraf-Nonius est résumée sur l'organigramme II.1. Dans la première étape, on procède à l'assignement d'un fichier de données pour le contrôle de la manipulation et d'un fichier résultats pour l'enregistrement du spectre. On passe en suite à la détermination préliminaire de la maille cristalline.



Organigramme II.1 : Les trois étapes principales de l'enregistrement des données.

Pour assigner les deux fichiers FCRYST et FILDAT,

il suffit de taper l'instruction « Goncon ».

COD>GONCON

CASPAR, FIL HKL ? FCRIS

DO YOU WANT TO ASSIGN ANOTHER FILE ? Y

SPECIFY FILE 1: Insecticide

UNIT 1: DUAO: [CAD4,][DATA0].CRYST

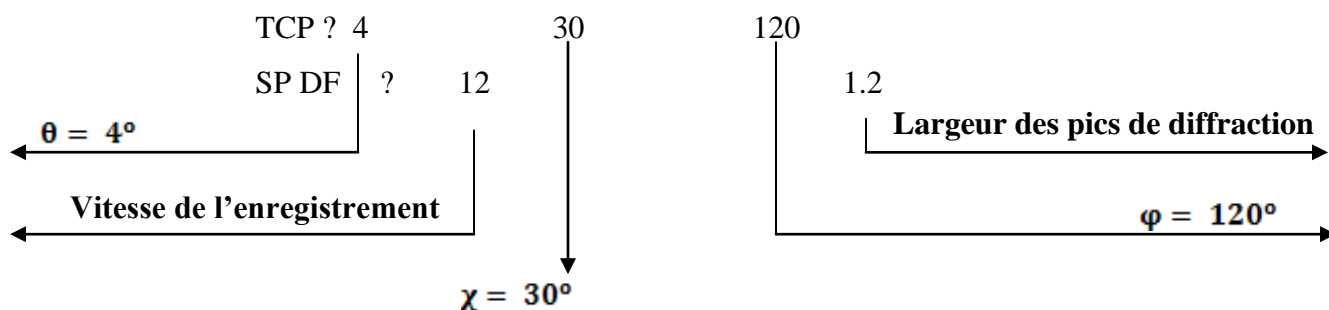
GASPAR, FIL HKL ? FILDAT

SPECIFY FILE 2

UNIT 2: DUAO: [CAD4,][DATA0] .DAT

GASPAR, GCONST, FCRYST, FILDAT, FILHKL? QUIT

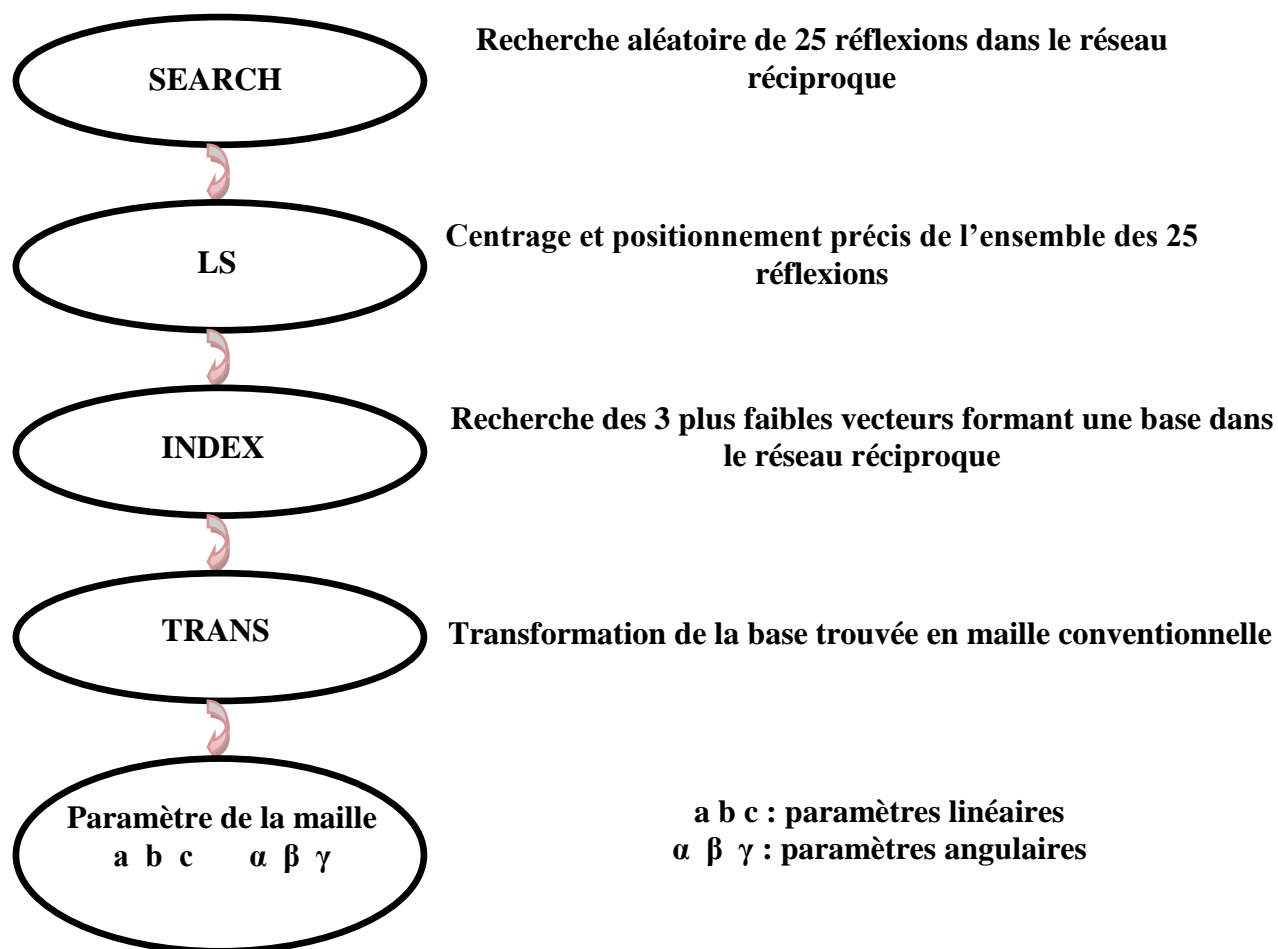
CDO > LK
FROM TO : 1 25 } On écrase les 25 réflexions trouvées
CDO > SEARCH



L'obtention pratique de la maille s'effectue en prenant trois vecteurs. Ces trois vecteurs forment une base à partir d'un ensemble de 25 réflexions récoltées de façon aléatoire dans l'espace réciproque.

En général, la recherche de 25 réflexions se fait en deux heures (le domaine de balayage correspond à $\theta > 4, 0 \leq \varphi \leq 120, 0 \leq \chi \leq 30$). Si cette récolte correspond à un bon enregistrement, on a alors sans aucune difficulté la maille primitive. Le traitement de 25 réflexions s'effectue selon l'organigramme II.2.

Tout d'abord grâce à la fonction « SEARCH » du programme on ramène les plans réticulaires en position de diffraction de Bragg. Par la suite, le programme « LS » permet, par un jeu adéquat des fenêtres du détecteur, de mieux centrer les réflexions trouvées. Parmi les 25 réflexions ainsi déterminées, on cherche les trois vecteurs les plus courts permettant d'engendrer tout le réseau réciproque à l'aide de la fonction « INDEX » du programme. Ces trois vecteurs constituent la maille primitive du réseau recherché.



Organigramme II.2 : Recherche et affinement de la maille.

La maille ainsi trouvée est triclinique avec les paramètres (incluant leurs erreurs associées):

a(Å)	7.9560 (0.01)
b(Å)	12.8310 (0.01)
c(Å)	12.9120 (0.02)
α (degré)	63.170(0.01)
β (degré)	74.510(0.01)
γ (degré)	76.560(0.01)

Connaissant la maille, on remonte facilement à la matrice d'orientation UB décrite précédemment. À ce niveau, on amènera plan par plan l'ensemble des réflexions en position de diffraction de Bragg.

Nous enregistrons ainsi, le spectre qui consiste en un fichier contenant les indices de Miller des plans réticulaires et l'intensité diffractée ainsi que l'erreur commise sur cette dernière.

II.4. Enregistrement et collecte des données :

II.4.1. Analyse du profil :

L'analyse du profil des pics de diffraction des rayons X est basée sur les principes développés dans les premiers travaux d'**Alexander [60]** et de **Ledell [61]**. Ceci concerne le produit de convolution des fonctions de distribution spectrale et instrumentale avec les fonctions de distribution de taille et de mosaïcité du cristal. La figure II.4 illustre un type de profil et introduit certaines notations. Soient W_1 et W_2 les demi-largeurs de base des pics avant $\theta (\alpha_1)$ et après $\theta (\alpha_2)$, elles peuvent s'exprimer comme étant la somme de deux composantes:

$$W_i = (Z^t QZ)^{\frac{1}{2}} + T_i \tan \theta$$

Avec $i = 1,2$ pour un **profil Lorentzien**.

$$W_i = [Z^t QZ + (T_i \tan \theta)^2]^{\frac{1}{2}}$$

Avec $i = 1,2$ pour un **profil Gaussien**.

Z^P est un vecteur unitaire perpendiculaire au plan de diffraction défini par :

$$Z^P = \frac{s_o^P \wedge s^P}{|s_o^P \wedge s^P|} \quad [\text{II-8}]$$

Où s_o^P et s^P sont les vecteurs unitaires portés par les ondes incidentes et diffractées respectivement.

Q est un tenseur du second ordre qui est relatif à l'anisotropie de taille et à la mosaïcité du cristal.

T_i est un scalaire proportionnel à la largeur des spectres caractéristiques $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$.

Il sera calculé à partir de la formule suivante:

$$T_i = \left(\frac{180}{\pi}\right) \cdot \frac{c}{2} \cdot \frac{\Delta\lambda}{2\lambda(\alpha)} \quad [\text{II-9}]$$

$$c = \begin{cases} 5 & \text{pour un profil Lorentzien} \\ 2.168 & \text{pour un profil Gaussien} \end{cases}$$

On note que les deux demi-largeurs de base sont traitées séparément de façon générale. Car d'une part, elles ne sont pas symétriques et d'autre part, les raies spectrales $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ ne possèdent pas la même largeur.

II.4.2. Limites du pic, soustraction du bruit de fond et intégration du pic :

L'évaluation de l'intensité intégrée s'effectue en deux étapes en utilisant la méthode de balayage pas à pas (step scan data collection). Ce programme permet d'enregistrer point par point le profil de chaque réflexion. Pour chaque réflexion mesurée ayant un angle de Bragg θ_o , on fait tourner le cristal à une vitesse angulaire choisie d'un angle 2ε fixé. Le profil de réflexion est alors enregistré entre $\theta_o - \varepsilon$ et $\theta_o + \varepsilon$.

La première étape consiste à la détermination des limites et des largeurs des réflexions possédant un bon rapport signal/bruit. Ces données sont alors utilisées comme observations pour déterminer, par la méthode des moindres carrés, les positions ainsi que les largeurs de toutes les réflexions y compris celles possédant un faible rapport signal / bruit.

Dans la seconde étape, le fond continu, à l'extérieur des limites déterminées lors de la première étape, est estimé par l'ajustement d'une simple ligne droite de régression. Par contre à l'intérieur de ces limites, la partie du pic au-dessus du fond continu est intégrée par la méthode des trapèzes. (Figure II.5).

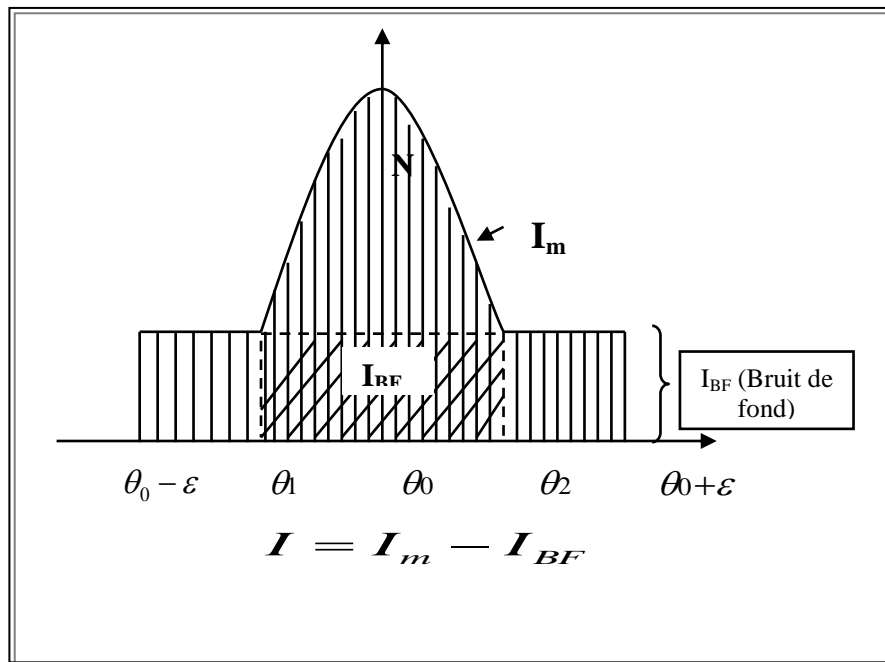


Figure II.5 : Profil d'une réflexion.

CHAPITRE III - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DU COMPOSE $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$

III.1. Les insecticides de la famille des pyréthroides

Les insecticides de la famille des pyréthroides peuvent se subdiviser en deux types [62-64] :

- Les Pyréthrines naturelles qui dérivent du pyrèthre naturel présent dans une variété de chrysanthèmes,
- Les pyréthrines synthétiques appelées « pyréthroides ».

L'utilisation des insecticides dérivés des pyréthrines, tel que la deltaméthrine a constitué un progrès pour la sécurité des exploitants agricoles et des consommateurs.

Les pyréthrines naturelles

La pyréthrine naturelle est un insecticide naturel produit par les fleurs de chrysanthème pour se protéger contre les insectes phytophages. En fait, c'est un mélange de six substances chimiques :

- Pyréthrine I et II (73%),
- Cinérine I et II (19%),
- Jasmoline I et II (8%).

Par contact, ces substances provoquent une paralysie brusque chez la plupart des insectes en bloquant probablement les nerfs, empêchant ainsi les muscles de travailler. La paralysie du système respiratoire est sans doute la cause de la mort.

La pyréthrine naturelle (ou pyrèthre) est souvent combinée à des substances chimiques dites synergistes qui augmentent la toxicité du pyrèthre à l'égard des insectes. Cette combinaison est nécessaire parce que le pyrèthre est décomposé rapidement dans les tissus

des insectes, de telle sorte que bien que ces derniers soient momentanément paralysés, ils récupèrent rapidement. Le produit synergiste bloque les enzymes qui décomposent le pyrèthre, ce qui provoque la mort de l'insecte.

Les pyréthrines de synthèse

Appelés ainsi pyréthroides ou pyréthrines, ces composés présentent une sélectivité plus grande et souvent des effets indésirables. Le plus connu parmi ces composés reste la deltaméthrine qui est actuellement l'insecticide le mieux adapté au monde agricole.

Dans ce contexte, le composé 2-(2-(1,2Dibromo-2-[3-(4-chloro-phenyl)-[1,2,4]oxadiazol-5-yl]-2-fluoro-ethyl)-phenyl)-3-methoxy-acrylic acide méthyle ester de formule chimique $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ connu sous le code RU 67273, est un intermédiaire réactionnel d'insecticide appartenant à la famille des pyréthroides de synthèse dont sa structure sera déterminée en se basant sur les méthodes directes et en utilisant les données de diffraction des rayons X sur monocristal d'une part, et d'autre part, la modélisation moléculaire est utilisée pour représenter la géométrie du même composé.

III.2. Diffraction des rayons X :

Les diagrammes de diffraction peuvent être obtenus à partir d'un monocristal au lieu de plusieurs milliers de petits cristaux orientés au hasard dans une poudre. Avec un monocristal il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions hkl, et à partir de ces données, de déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal mais aussi les positions atomiques. Dans la plupart des cas, cela peut être fait avec rapidité et précision et la diffraction des rayons X s'avère la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste.

III.2.1. Résolution de la structure :

Le but de la résolution de la structure est de proposer un modèle cristallographique approché de la structure. Il arrive qu'on puisse le construire par comparaison avec d'autre

composés trouvés dans la littérature, mais dans de nombreux cas, il n'y a pas de solution évidente et la résolution de la structure peut s'avérer très délicate .

La difficulté fondamentale dans la résolution d'une structure par diffraction est le fait que l'intensité intégrée des pics de diffraction ($I = |F_{hkl}|^2$) est la seule grandeur à laquelle on accède par la mesure. Les données cristallographiques disponibles se composent donc seulement des modules des facteurs de structure $|F_{hkl}|$ et non de leur phase ϕ :

Si les facteurs de structure et les phases sont connus, la distribution de la densité électronique dans le volume de la maille élémentaire peut être calculée:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)] \quad [3.1]$$

La phase est donc une donnée manquante, qu'il faut arriver à obtenir en appliquant une méthode de résolution de structure.

Or la densité électronique ρ en tout point de coordonnées x, y, z , fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier et les coefficients du développement sont les facteurs de structure (à un facteur constant près) .

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi(hkl)] \quad [3.2]$$

Rappel : le facteur de structure d'un plan hkl est une grandeur complexe $F=A+iB$

$$F = \sum_k f_k \exp i2\pi(hx_k + ky_k + lz_k) \quad [3.3]$$

$$A = \sum_k f_k \cos 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k) \quad [3.4]$$

$$B = \sum_k f_k \sin 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k) \quad [3.5]$$

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

$$F = |F| \exp i\Phi$$

$$A = |F| \cos \Phi \quad \implies \quad |F|^2 = A^2 + B^2 \quad \text{et} \quad \text{tg } \Phi = \frac{B}{A}$$

$$B = |F| \sin \Phi$$

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

Nous disposons des intensités expérimentales I_{hkl} et des facteurs de structure observés $F_0(hkl)$. Cependant les informations sur les $F(hkl)$ ne sont que partielles. En effet, la mesure des intensités $I(hkl)$ ne peut fournir que la valeur absolue $|F|$ facteur de structure

$$F = |F| \exp i\Phi \text{ car :}$$

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

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. Elles peuvent se subdiviser en 3 grandes familles .

les méthodes d'essais et d'erreurs applicables aux structures très simples.

- les méthodes basées sur l'interprétation de la fonction de Patterson.
- les méthodes directes.

Nous portons un intérêt particulier sur les méthodes directes qui sont couramment utilisées mais leur efficacité demeure limitée à la résolution de structure dans laquelle les éléments présentent des facteurs de diffusion atomique « pas trop différents ». Elles sont donc particulièrement bien adaptées à la résolution de structures organiques.

L'alternative, pour les structures inorganiques contenant des éléments lourds est de faire appel aux méthodes basées sur les techniques de Patterson. Ces méthodes reposent sur l'interprétation de la fonction de Patterson qui peut être considérée comme une convolution de la densité électronique, c'est-à-dire de la structure.

L'application d'une des méthodes de résolution de structure permet normalement d'obtenir une idée de la structure cristalline de base.

Les méthodes de résolution de structure ont pour but la détermination des phases puis la construction de la distribution électronique $\rho(xyz)$. Les maxima de cette distribution correspondent bien évidemment aux positions des différents atomes dans la maille.

Les méthodes directes de résolution reposent sur une propriété remarquable de la série de Fourier à savoir sa convergence. Elles consistent à établir un modèle approximatif de la structure par repérage des atomes lourds.

Calcul des phases des facteurs de structure par les méthodes directes :

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 cherchent à retrouver la phase, ou plus exactement des restrictions sur les valeurs possibles de la phase, à partir des intensités mesurées. Ces méthodes reposent sur deux propriétés importantes de la densité électronique :

- la densité électronique est positive en tous points
- la structure est composée d'atomes discrets à symétrie sphérique.

Les algorithmes de calcul les plus connus sont MULTAN et SHELX.

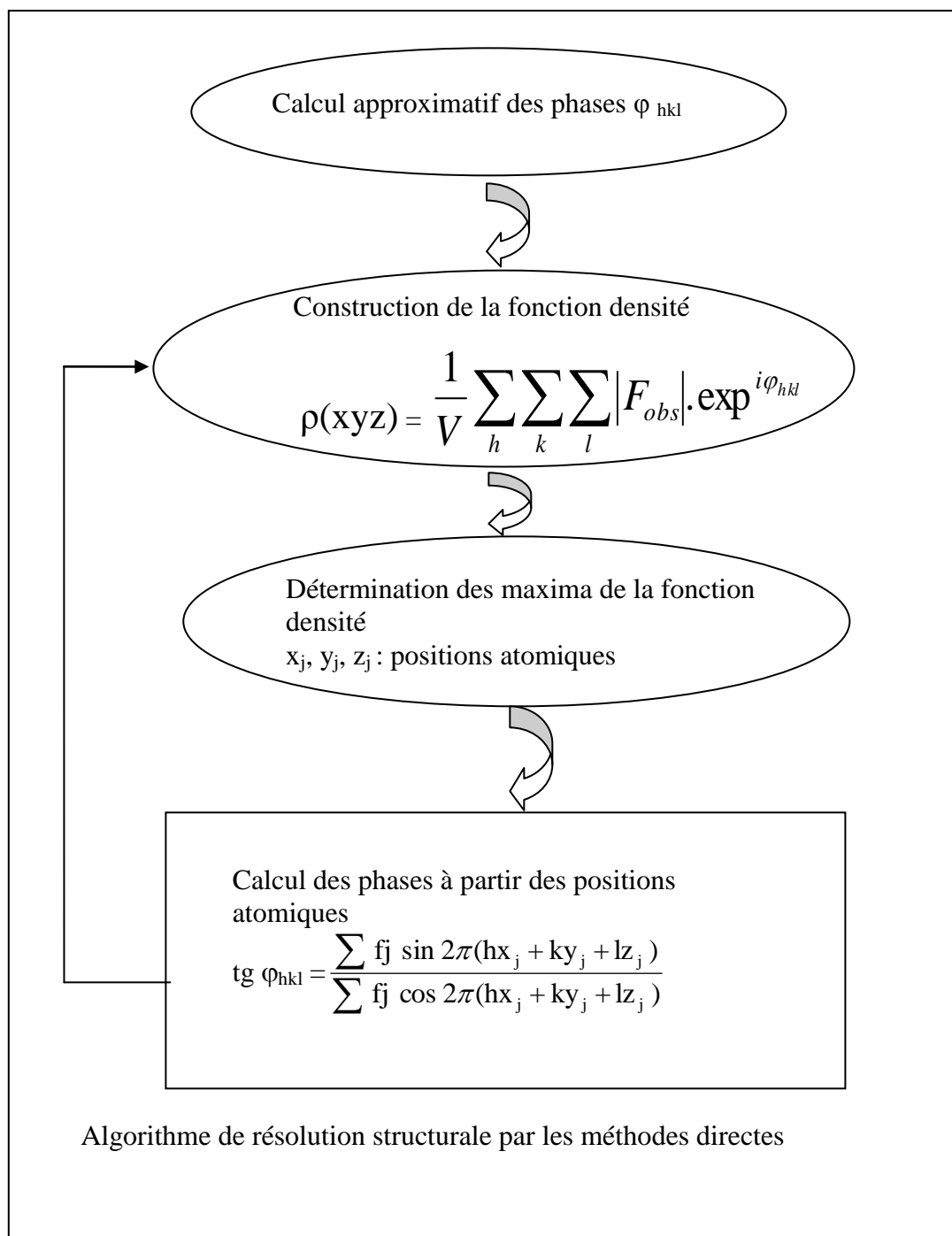
Le mécanisme de la résolution structurale est schématisé par la figure 3.1.

III.2.2. Affinement de structure :

Lorsque tous les atomes d'une structure ont été localisés, la partie finale du processus est l'affinement qui permet de rendre la structure aussi précise que possible. Les positions des atomes sont affinées en utilisant des méthodes de moindres carrés. disponibles dans des programmes de calcul standard ; ces procédures permettent d'effectuer des variations systématiques des positions atomiques jusqu'à ce que le meilleur accord soit obtenu entre les facteurs de structure observés et calculés, F_o et F_c .

Il est souvent impossible d'affiner les positions des atomes d'hydrogènes ; ils sont alors fixés dans des positions calculées à partir des géométries connues et des longueurs de liaisons. A ce stade, il est permis à la densité électronique autour de chaque noyau de ne pas

être sphérique ; cela tient au fait que les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre et ne sont pas stationnaires. D'autres corrections peuvent aussi être apportées aux données.



Un indice résiduel final, le facteur R, est calculé pour la structure. Ce facteur donne une qualité globale de la qualité de la résolution de la structure ; mais il ne faut pas nécessairement focaliser sur la valeur la plus faible qui peut être « artificielle ».

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 :

$$S = \sum_i \omega_i \left[F_{o|i} - K F_{c|i} \right]^2 \quad [3.6]$$

Où ω_i est le poids affecté à la réflexion i (pondération de la réflexion i), F_{o} et F_{c} 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 .

Le système d'équation suivant est ainsi formé :

$$\left. \begin{array}{l} F_{1+e_1} = a_1.x + b_1.y + c_1.z + \dots \\ \vdots \\ F_{i+e_i} = a_i.x + b_i.y + c_i.z + \dots \\ \vdots \\ F_{n+e_n} = a_n.x + b_n.y + c_n.z + \dots \end{array} \right\} [3.7]$$

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

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i x + b_i y + c_i z + \dots - F_i)^2 \quad [3.8]$$

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

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial x} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial y} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial z} = \dots = 0 \quad [3.9]$$

Développons $\sum_{i=1}^N e_i^2$:

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i^2 x^2 + 2a_i b_i xy + 2a_i c_i xz + \dots - 2a_i F_i x + \dots) \quad [3.10]$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial x} &= \sum_{i=1}^N (2a_i^2 x^2 + 2a_i b_i y + 2a_i c_i z + \dots - 2a_i F_i + \dots) = 0 \\ &= \left(\sum_{i=1}^N a_i^2 \right) x + \left(\sum_{i=1}^N a_i b_i \right) y + \left(\sum_{i=1}^N a_i c_i \right) z \\ &= \sum_{i=1}^N a_i F_i \end{aligned} \quad [3.11]$$

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

Nous obtenons ainsi 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.

Paramètres de Déplacement :

Quand on a étudié le pouvoir diffusant d'un atome, on a vu que le facteur de diffusion f_0 chute avec $\sin\theta / \lambda$ à cause de la taille finie de l'atome. En pratique les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre ; c'est ce que l'on appelle le mouvement thermique, bien qu'il dépend non seulement de la température mais aussi de la masse de l'atome et de la force des liaisons. Plus la température est élevée, plus l'amplitude de vibration est grande et plus la densité électronique s'étale dans un plus grand volume, ce qui provoque l'affaiblissement plus rapide du pouvoir diffusant de l'atome. Le facteur de diffusion peut être corrigé de cet effet :

$$f = f_0 \exp\left(-B(\sin 2\theta) / \lambda^2\right) \quad [3.12]$$

Le terme $e^{-B(\sin 2\theta) / \lambda^2}$ étant le facteur de correction. B est un paramètre ajustable, le paramètre de déplacement isotrope (aussi nommé facteur de température isotrope). Cette correction permet d'affiner la densité électronique de chaque atome dans une sphère autour du noyau.

L'affinement ultime du mouvement thermique consiste à permettre à la densité électronique de chaque atome d'occuper un ellipsoïde autour du noyau ; cette correction fait intervenir le paramètre de déplacement anisotrope, avec six paramètres ajustables.

Facteur R :

L'indice résiduel, R , donne une mesure de la différence entre facteur de structure observés et calculés. Il indique par conséquent la qualité de l'affinement de la structure. Il est défini par :

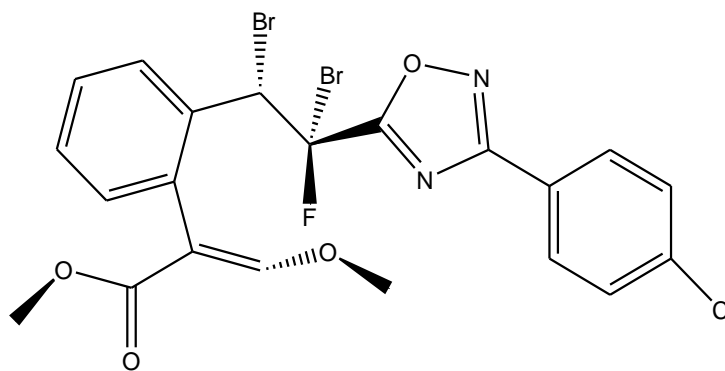
$$R = \frac{\sum (|F_0| - |F_c|)}{\sum |F_0|} \quad [3.13]$$

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.

III.2.3 Représentation de la molécule :

La molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ fait partie de l'ensemble d'intermédiaires réactionnels des insecticides synthétisée par le laboratoire Roussel Uclaf (France) spécialisé dans le domaine des pyréthroides de synthèses

Le nom de la molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$:



2-(2-{1,2-Dibromo-2-[3-(4-chloro-phenyl)-[1,2,4]oxadiazol-5-yl]-2-fluoro-ethyl}-phenyl)-3-methoxyacrylic acid methyl ester

Mode opératoire

La détermination structurale sera faite à l'aide du programme WINGX version 1.64.05, en fait, WINGX est une interface Windows qui regroupe des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques. La fenêtre de WINGX avec les différents menus et icônes présents est la suivante :

File	éditeur de texte et de fichier
Model	analyse de la qualité des données
Data	traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace. .)
Absorb	correction d'absorption
Solve	résolution des structures (SHELXS-. .)
Refine	affinement de la structure (SHELXL-97)
Maps	calcul de synthèse de Fourier et tracer les cartes sur la densité électronique
Graphics	représentation graphique de la structure
Analyse	calcul les grandeurs géométriques (les distances ; angles ; polyèdres...)
Publish	crée le fichier <i>filename.cif</i> nécessaire pour la publication dans Acta Cryst
Help	aide des logiciels

Calcul du nombre de molécules par maille (Z) :

Le nombre de molécules par maille est le rapport entre la masse de la maille et la masse de la molécule. Il est calculé à partir de la formule suivante :

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

Où M : la masse moléculaire,
 V : le volume de la maille,
 N : le nombre d'Avogadro,
 ρ : la masse volumique.

On calcul avant le volume de la maille en s'inspirant de la formule suivante :

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

Sachant que :

$$\begin{array}{lll} a = 7,9560 \text{ \AA} & b = 12,8310 \text{ \AA} & c = 12,9120 \text{ \AA} \\ \alpha = 63,170^\circ & & \gamma = 76,560^\circ \end{array}$$

On trouve $V = 1123,85 \text{ \AA}^3$

La masse moléculaire du composé est $M = 574,6 \text{ g/mole}$, après les calculs on trouve : $Z = 2$

Détermination du groupe d'espace :

A- On procède à l'examen systématique du fichier des réflexions afin de trouver d'éventuelles conditions d'extinction.

Aucune condition d'extinction n'est vérifiée dans le fichier des réflexions donc on a deux groupes proposés : $P1$ et $P\bar{1}$

On passe à l'examen systématique des intensités et on trouve que $I(hkl) = I(-h, -k, -l)$ alors le groupe d'espace étant $P\bar{1}$

nous avons deux positions équivalentes :

1. x, y, z
2. $-x, -y, -z$

B- Par le logiciel WINGX : Dans la fenêtre WINGX cliquer sur le menu DATA puis HKL TOOL ensuite sur Space Group (groupe d'espace).

Le tableau suivant regroupe les différents paramètres cristallographiques et les conditions de l'expérience de diffraction des rayons X :

Tableau III-1 : Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule

Formule chimique	$C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$
Masse moléculaire	503.81
Les paramètres de la maille	
a(Å)	7.9560 (0.01)
b(Å)	12.8310(0.01)
c(Å)	12.9120(0.02)
α (degré)	63.170(0.01)
β (degré)	74.510(0.01)
γ (degré)	76.560(0.01)
Z	2
Groupe d'espace	P-1
Longueur d'onde (Å)	0.71069
Volume (Å ³)	1123.85
Densité (g.cm ³)	1.70
Données d'enregistrement	
Nombre de réflexions mesurées	3356
H _{max}	9
K _{max}	15
L _{max}	12
H _{min}	0
K _{min}	- 14
L _{min}	-11
2-Théta _{max}	50.08
Température (K°)	293

Stratégie de la résolution structurale :

La résolution structurale de la molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ est réalisée en utilisant le programme SHELXS [65] avec les paramètres de contrôles suivants :

```
TITL STRUCTURE RU67273 P-1
CELL 0.7107 7.9560 12.8310 12.9120 63.170 74.51 76.56
ZERR 2 .001 .001 .002 0.001 0.001 0.001
LATT 1
SYMM X, Y, Z
SYMM -X, -Y, -Z
SFAC C H N O F CL BR
UNIT 42 32 4 8 2 2 4
TREF
HKL 3
END
```

La procédure pour lancer le programme de la résolution structurale est la suivante :

- ❖ Dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur les menus suivants :

-SOLVE

-SHELXS-97

-DIRECT

- ❖ Après l'exécution du programme, SHELXS [Sheldrick, G.M., (1997)] ce dernier va créer deux fichiers (Output files) *filename.res* (résultats) et *shelxs.lst* (listing complet) :
 - Le fichier *shelx.lst* contient tous les détails de la résolution structurale (résultats, distances, angles...)
 - Le fichier *filename.res* contient de nouvelles instructions et les résultats de la meilleure solution proposée par le logiciel (les positions des pics)
- ❖ Pour éditer le fichier *filename.res*, dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur : **Refine** ensuite il faut activer l'icône **Open RES file**.

Cela nous a permis de bien retrouver les différents atomes par simple examen des pics générés au fichier de sortie en nous inspirant de la formule développée proposée précédemment.

Le résultat obtenu après la première exécution du SHELXS avec le paramètre de contrôle OMIT 6 est le suivant :

FICHER RU 67273.RES

TITL STRUCTURE RU67273 P-1

CELL 0.7107 7.9560 12.8310 12.9120 63.170 74.51 76.56

ZERR 2 .001 .001 .002 0.001 0.001 0.001

LATT 1

X, Y, Z : Les Positions atomiques

SFAC C H N O F Cl Br

F_{occ} : Facteur d'occupation

UNIT 42 32 4 8 2 2 4

F_{iso} : Facteur de température isotrope

OMIT 6.00 180.00

I : L'intensité de pic

L.S. 4

BOND

FMAP 2

PLAN 20

MOLE	1	X	Y	Z	F _{acc}	F _{ISO}	I
Br1	7	-0.0051	0.2945	0.4710	11.000000	0.05	
Br2	7	0.5573	0.3896	0.4037	11.000000	0.05	
Q1	1	0.2651	-0.2149	1.2083	11.000000	0.05	197.17
Q2	1	0.5511	-0.0102	0.3456	11.000000	0.05	173.48
Q3	1	0.4477	0.2022	0.5526	11.000000	0.05	150.83
Q4	1	0.2478	0.0785	0.3417	11.000000	0.05	140.43
Q5	1	0.2421	0.1229	0.8698	11.000000	0.05	134.48
Q6	1	0.2100	0.4044	0.6458	11.000000	0.05	133.63
Q7	1	0.3864	0.2909	0.2136	11.000000	0.05	133.23
Q8	1	0.2086	0.4917	0.4163	11.000000	0.05	130.36
Q9	1	0.7486	0.0794	0.3391	11.000000	0.05	129.87
Q10	1	0.2959	0.3810	0.4602	11.000000	0.05	129.08
Q11	1	0.7609	0.2609	0.1963	11.000000	0.05	122.52
Q12	1	0.2856	0.3568	0.2763	11.000000	0.05	122.33
Q13	1	0.2559	0.3057	0.4051	11.000000	0.05	114.08
Q14	1	0.1047	0.4792	0.3188	11.000000	0.05	108.84
Q15	1	0.2166	0.3279	0.7606	11.000000	0.05	108.31
Q16	1	0.4971	0.1738	0.2753	11.000000	0.05	106.45
Q17	1	0.2946	0.2177	0.6528	11.000000	0.05	100.27
Q18	1	0.1024	0.0856	0.2659	11.000000	0.05	98.15
Q19	1	0.3958	0.3367	0.0950	11.000000	0.05	97.24
Q20	1	0.2073	-0.0309	0.4083	11.000000	0.05	88.46
Q21	1	0.2668	0.3211	0.5936	11.000000	0.05	84.63
Q22	1	0.1929	0.4630	0.2149	11.000000	0.05	82.49
Q23	1	0.2600	-0.0844	1.0816	11.000000	0.05	82.11
Q24	1	0.4228	0.0841	0.3290	11.000000	0.05	80.12
Q25	1	0.6867	0.1614	0.2823	11.000000	0.05	79.59
Q26	1	0.2177	0.0220	0.8675	11.000000	0.05	77.18
Q27	1	0.2139	0.5226	-0.0679	11.000000	0.05	76.62
Q28	1	0.2393	0.2190	0.7737	11.000000	0.05	76.11
Q29	1	0.1099	0.3617	0.4241	11.000000	0.05	75.56
Q30	1	0.2224	-0.0926	0.9868	11.000000	0.05	74.65
Q31	1	0.2811	0.1153	0.9784	11.000000	0.05	71.44
Q32	1	0.2168	0.1892	0.2650	11.000000	0.05	70.48
Q33	1	0.2745	0.0085	1.0788	11.000000	0.05	67.71
Q34	1	0.9367	0.2573	0.1941	11.000000	0.05	67.41
Q35	1	0.6381	0.3998	0.4793	11.000000	0.05	67.05
Q36	1	0.3155	0.4420	0.0249	11.000000	0.05	66.25
Q37	1	0.2650	0.3820	0.1450	11.000000	0.05	65.71
Q38	1	0.2003	0.5137	0.0815	11.000000	0.05	65.65
Q39	1	0.3535	0.1803	0.2593	11.000000	0.05	58.08
Q40	1	0.8389	0.2253	0.2860	11.000000	0.05	57.59
Q41	1	-0.0068	0.0991	0.5801	11.000000	0.05	56.80
Q42	1	-0.1903	0.3971	0.3250	11.000000	0.05	56.42
Q43	1	0.6654	0.3720	0.2934	11.000000	0.05	55.03

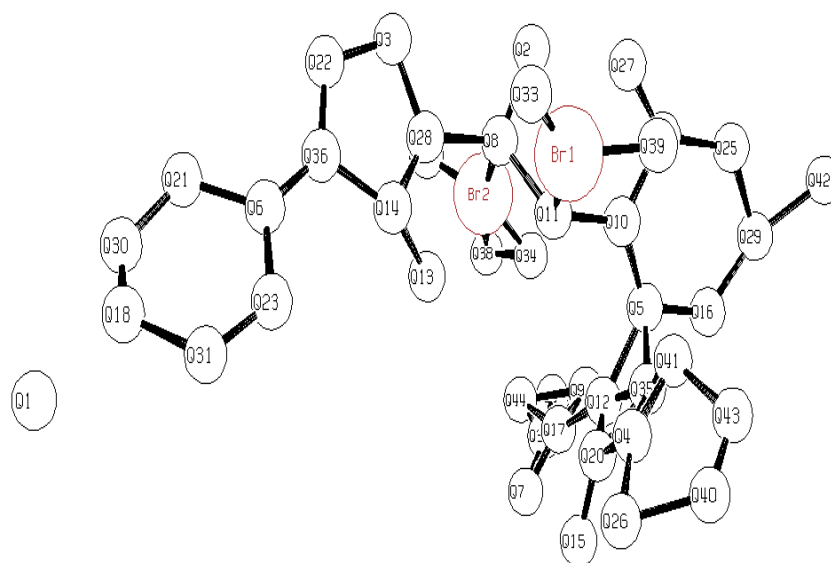


Figure III-1 : Pics de densité.

Les positions des deux atomes de Brome sont identifiées sans aucune difficulté. Ensuite, nous devons positionner tous les autres atomes de la molécule chacun dans sa place. Après l'identification de tous les atomes, on obtient le fichier final suivant :

```

TITL STRUCTURE RU67273 P-1
CELL 0.7107 7.9560 12.8310 12.9120 63.170 74.51 76.56
ZERR 1 .001 .001 .002 0.001 0.001 0.001
LATT 1
SFAC C H N O F Cl Br
UNIT 42 32 4 8 2 2 4
OMIT 6.00 180.00

L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.100000
FVAR 0.33859
MOLE 1
  Br1 7 -0.003312 0.798090 0.972052 11.00000 0.05
  Br2 7 0.553359 0.890700 0.898830 11.00000 0.05
  Cl1 6 0.262121 0.284885 1.707194 11.00000 0.05
  F1 5 0.205298 0.992705 0.917841 11.00000 0.05
  O1 4 0.210379 0.898240 1.140240 11.00000 0.05
  O2 4 0.259363 0.572687 0.836200 11.00000 0.05
  O3 4 0.770953 0.578085 0.834781 11.00000 0.05
  O4 4 0.753673 0.761510 0.699393 11.00000 0.05
  N1 3 0.287281 0.718068 1.155825 11.00000 0.05
  N2 3 0.199935 0.824696 1.263912 11.00000 0.05
  C1 1 0.253276 0.411569 1.581927 11.00000 0.05
  C2 1 0.278070 0.512700 1.582500 11.00000 0.05
  C3 1 0.273262 0.615511 1.480349 11.00000 0.05
  C4 1 0.250896 0.615542 1.373961 11.00000 0.05
  C5 1 0.223274 0.508126 1.378454 11.00000 0.05
  C6 1 0.226075 0.410728 1.483005 11.00000 0.05
  C7 1 0.246083 0.718968 1.265716 11.00000 0.05
  C8 1 0.270172 0.827367 1.083261 11.00000 0.05
  C9 1 0.303775 0.876299 0.955804 11.00000 0.05
  C10 1 0.255944 0.808452 0.906734 11.00000 0.05
  C11 1 0.285699 0.856527 0.773276 11.00000 0.05
  C12 1 0.395090 0.791466 0.713246 11.00000 0.05
  C13 1 0.407098 0.828775 0.594199 11.00000 0.05
  C14 1 0.311846 0.939676 0.530615 11.00000 0.05
  C15 1 0.210709 1.006799 0.587318 11.00000 0.05
  C16 1 0.192956 0.968675 0.708069 11.00000 0.05
  C17 1 0.498721 0.672395 0.777939 11.00000 0.05
  C18 1 0.426896 0.570350 0.837952 11.00000 0.05
  C19 1 0.679458 0.668749 0.772152 11.00000 0.05
  C20 1 0.197729 0.458428 0.901293 11.00000 0.05
  C21 1 0.942443 0.758049 0.697885 11.00000 0.05

```

L'identification des différents atomes nous a permis de visualiser la structure tridimensionnelle de la molécule. La figure III-2 montre la molécule après l'étape de résolution de structure.

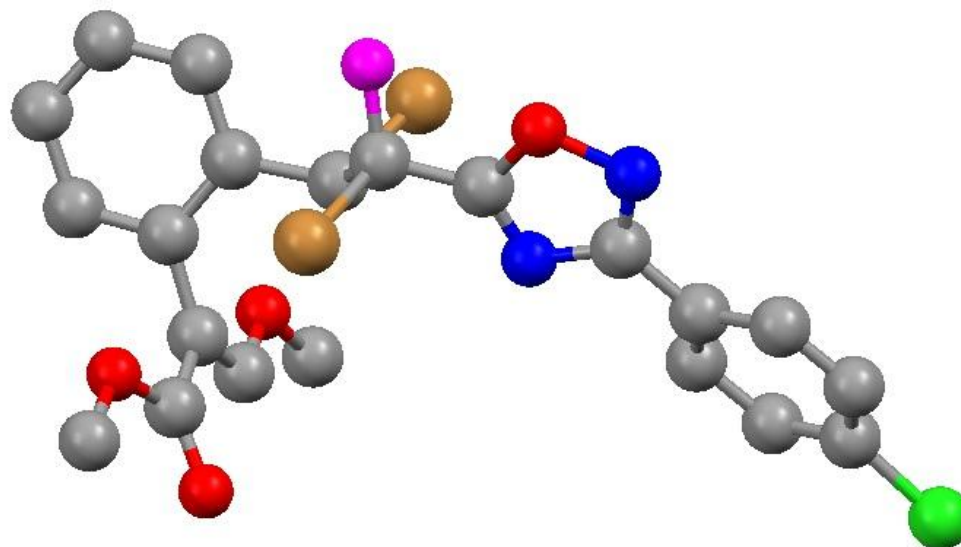


Figure III-2. Squelette de la molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ après résolution sans les atomes d'hydrogène.

Stratégie de l'affinement

À la fin de la phase dite « de résolution de la structure », on connaît de manière approchée la position des atomes constituant la maille.

On montre ici l'application pratique à l'affinement de la structure de la molécule « $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$, groupe d'espace $P\bar{1}$, $Z=2$ ». La résolution structurale est faite par le programme SHELXS-97 [66]. Les coordonnées des 31 atomes, sauf ceux hydrogènes, de la molécule sont ainsi obtenues.

Les facteurs de structure calculés avec ce modèle, en supposant un facteur de température isotrope et égal à $0,05 \text{ \AA}^2$ pour tous les atomes, donnent un facteur résiduel (RE) égal à 0,204. Cette valeur assez basse indique que le modèle est probablement correct.

L'affinement de la structure a pour objet de rechercher les meilleures positions des atomes et sa description consiste à donner les coordonnées fractionnelles des atomes, leurs distances et les angles de valence.

L'ajustement des paramètres du modèle à affiner est effectué par la méthode des moindres carrés. Le principe est de faire varier les paramètres afin de minimiser la quantité suivante :

$$\sum w \left\| |F_{0_i}| - |F_{c_i}| \right\|^2$$

Le programme utilisé pour cet affinement est le SHELXL-97[68] et pour l'exécuter, seulement deux fichiers sont exigés :

- Fichier.hkl
- Fichier.INS

Dans le fichier .hkl on trouve les données des réflexions, les coordonnées des atomes. Les instructions d'affinement sont rassemblées dans le fichier.INS.

L'affinement est réalisé en utilisant 1751 réflexions observées au moyen du système de SHELXL. La formule donnant l'expression du facteur de structure est :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-2\pi^2 \begin{bmatrix} \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \\ 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl \end{bmatrix}\right)$$

Cette formule montre qu'elle se présente comme une équation à 9N variables. Chacun des N atomes a 9 paramètres. En principe 9N équations suffisent pour résoudre le problème, on doit affiner successivement et séparément :

- Le facteur d'échelle
- Les positions atomiques
- Les paramètres d'agitation thermique

Les premiers cycles d'affinement sont relatifs au 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 ».

Dans cet affinement, le nombre de variables N_v est égal à la convergence du paramètre affiné, le résultat est :

$$\mathbf{K} = 0.350 \quad \mathbf{R} = 20\%$$

Ensuite, nous avons procédé à l'affinement des positions atomiques x_j , y_j , z_j des atomes de la molécule et le facteur de température isotrope propre à chaque type d'atome. Par conséquent, le nombre de variables N_v , devient alors $4N$ ($N= 21$ atomes de Carbone + 4 atomes d'Oxygène + 2 atomes de Brome + 2 atomes d'Azote + 1 atome de Fluore + 1 atome de Chlore) alors $N_v= 124$

Au cours des cycles d'affinement et au fur et à mesure que les positions atomiques se précisent, nous avons remarqué que le facteur de reliabilité R est diminué jusqu'à :

$$\mathbf{R = 12\%}$$

Ce résultat nous amène ensuite à l'anisotropie par l'introduction des six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes. Le nombre de paramètres affinaibles est amené à $9N$, chacun des N atomes ayant trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique. À ce stade d'affinement, le facteur R est alors réduit à la valeur :

$$\mathbf{R = 6,87\%}$$

On constate que l'agitation thermique anisotrope a contribué de façon appréciable à faire chuter le facteur R .

La carte HFIX nous a permis de positionner les 16 hydrogènes sans aucune difficulté. Ces atomes sont introduits directement à leurs positions théoriques par considération de l'hybridation de l'atome porteur de ces hydrogènes.

Il est difficile de concevoir l'affinement des paramètres des atomes d'hydrogène du fait qu'ils sont très pauvres en électrons.

Ceci termine la procédure d'affinement avec la convergence du facteur R à la valeur finale :

$$\mathbf{R = 5,60\%}$$

Remarquons qu'au cours de la procédure d'affinement la décroissance de R , au fur et à mesure qu'on avance vers la solution, est imprévisible.

Cependant, ce facteur ne peut pas augmenter lorsqu'on fait croître le nombre de paramètres affinaibles. D'autre part, la stabilité des différents paramètres variables au cours des cycles d'affinement permet de juger la validité de la structure retenue. Les résultats sont présentés dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Coordonnées fractionnelles des atomes avec leurs facteurs de température isotropes équivalents.

Atome	X	Y	Z	U_{eq}
Br1	0.5029	0.2020	0.5280	0.0648
Br2	-0.0528	0.1088	0.6013	0.0850
Cl1	0.2384	0.7155	-0.2079	0.1099
F1	0.2908	0.0074	0.5821	0.0787
N1	0.2103	0.2825	0.3426	0.0644
N2	0.2987	0.1756	0.2361	0.0707
O1	0.2882	0.1013	0.3591	0.0732
O2	0.2397	0.4275	0.6630	0.0612
O3	-0.2720	0.4234	0.6650	0.0843
O4	-0.2534	0.2372	0.8009	0.0631
C1	0.2463	0.5882	-0.0827	0.0667
C2	0.2248	0.4838	-0.0812	0.0713
C3	0.2249	0.3839	0.0220	0.0659
C4	0.2460	0.3834	0.1273	0.0512
C5	0.2754	0.4874	0.1233	0.0585
C6	0.2743	0.5891	0.0181	0.0688
C7	0.2524	0.2790	0.2347	0.0530
C8	0.2334	0.1732	0.4138	0.0607
C9	0.2014	0.1179	0.5436	0.0728
C10	0.2470	0.1896	0.5947	0.0611
C11	0.2160	0.1427	0.7274	0.0455
C12	0.1040	0.2119	0.7846	0.0420
C13	0.0952	0.1699	0.9045	0.0560
C14	0.1886	0.0612	0.9679	0.0669
C15	0.2903	-0.0060	0.9108	0.0763
C16	0.3073	0.0361	0.7888	0.0644
C17	0.0044	0.3256	0.7225	0.0399
C18	0.0702	0.4285	0.6641	0.0535
C19	-0.1835	0.3348	0.7245	0.0516
C20	0.3018	0.5412	0.5985	0.0677
C21	-0.4404	0.2382	0.8061	0.0831

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

Tableau III. 3 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope de la molécule

<i>Atome</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br1	0.05081	0.07696	0.07013	-0.03298	-0.00136	-0.02105
Br2	0.06050	0.12348	0.09538	-0.06170	-0.00281	-0.03568
Cl1	0.14911	0.09671	0.06547	-0.01377	-0.01533	-0.02995
F1	0.12400	0.03586	0.08027	-0.02971	-0.02686	0.00333
N1	0.07282	0.06855	0.06298	-0.04672	-0.00899	0.00703
N2	0.08405	0.07221	0.06669	-0.04545	-0.01651	0.01284
O1	0.09411	0.06032	0.07815	-0.04614	-0.02067	0.00809
O2	0.06032	0.04929	0.06849	-0.01393	-0.01627	-0.01220
O3	0.07836	0.08625	0.11849	-0.05700	-0.05503	0.01772
O4	0.04176	0.08008	0.06052	-0.02033	-0.01870	-0.00658
C1	0.05964	0.08502	0.04888	-0.02787	0.00437	-0.01802
C2	0.09590	0.08515	0.04960	-0.03316	-0.00876	-0.03155
C3	0.07467	0.06754	0.06420	-0.03611	-0.01269	-0.01494
C4	0.04480	0.06166	0.05499	-0.03563	-0.01059	-0.00454
C5	0.05076	0.06661	0.05317	-0.03162	-0.00866	0.00562
C6	0.06379	0.06645	0.08164	-0.04628	-0.00101	-0.00573
C7	0.04462	0.06369	0.06876	-0.05093	-0.01671	0.01270
C8	0.08315	0.05413	0.05632	-0.03398	-0.02389	-0.01085
C9	0.08741	0.05303	0.07944	-0.03129	-0.01166	-0.01194
C10	0.05315	0.06169	0.06645	-0.02977	-0.01140	0.00117
C11	0.05529	0.03418	0.04151	-0.00937	-0.01456	-0.00009
C12	0.04556	0.04944	0.03937	-0.01919	-0.00490	-0.01670
C13	0.05156	0.07184	0.04764	-0.02660	-0.01227	-0.00439
C14	0.06983	0.07074	0.04505	0.00677	-0.03142	-0.01411
C15	0.07016	0.03962	0.10082	-0.02161	-0.02403	0.01062
C16	0.07196	0.04617	0.06010	-0.01116	-0.02537	0.00553
C17	0.05122	0.03446	0.03993	-0.02385	-0.01518	0.00527
C18	0.06569	0.04671	0.04450	-0.02578	-0.02249	0.01237
C19	0.04962	0.06759	0.05256	-0.03791	-0.02320	0.00881
C20	0.06907	0.06852	0.05961	-0.01529	-0.01184	-0.00778
C21	0.04624	0.12859	0.08554	-0.04353	-0.02860	-0.01131

A l'issue de l'affinement de la structure, la géométrie tridimensionnelle obtenue est représentée sur la figure III-3. Les atomes d'hydrogène sont fixés dans leurs positions théoriques et représentés par des sphères de diamètres arbitraires.

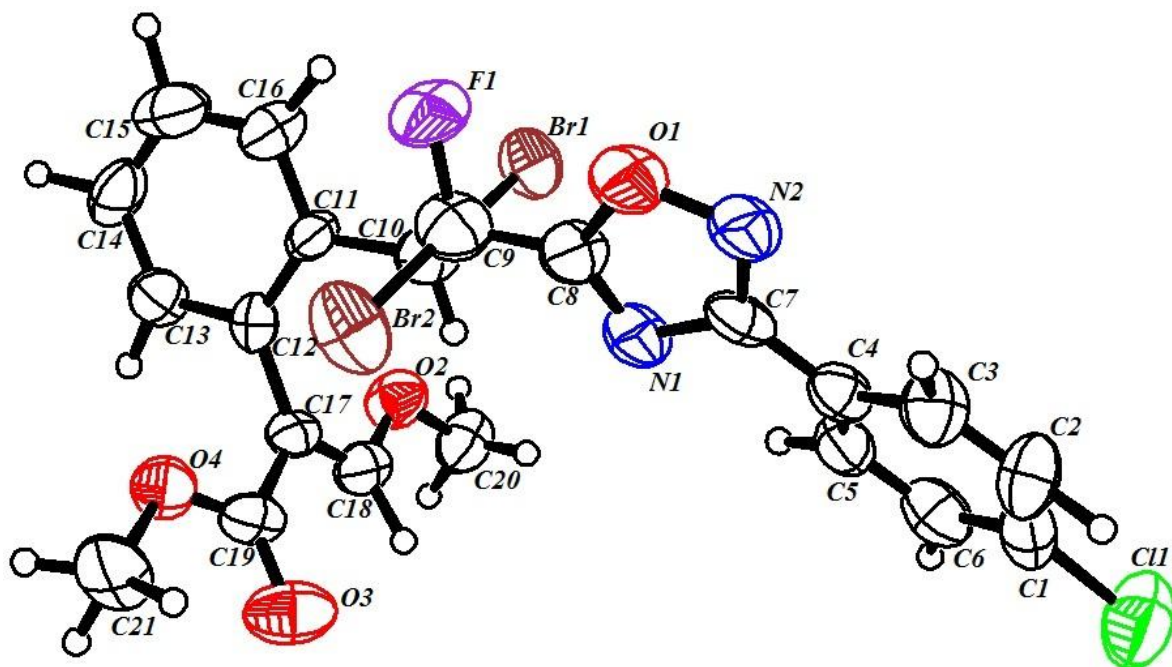


Figure III-3 : Représentation tridimensionnelle de la molécule après l'affinement

III.3. Modélisation Moléculaire :

Les techniques de calcul :

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

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

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

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

En chimie quantique le positionnement à l'équilibre des structures correspond au minimum d'énergie sur l'hypersurface de potentiel composée des coordonnées internes de la molécule à étudier.

Les programmes les plus utilisés pour effectuer les calculs au niveau *ab-initio* sont GAUSSIAN, GAMESS, CADPAC, HONDO, TURBOMOLE, SPARTAN, HYPERCHEM, ...

Pour notre étude, nous avons utilisé le programme GAUSSIAN version 2003 ainsi que les programmes Gaussview pour lancer les calculs et Avogadro pour visualiser la molécule.

Stratégie :

L'objectif de notre travail est de déterminer la structure du composé $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ en utilisant les méthodes de la chimie quantique. Cette diversité de taille nécessitait des modélisations adaptées.

Le programme GAUSSIAN 03 utilise des bases d'orbitales atomiques différentes et les calculs n'étant pas effectués exactement au même niveau, des calibrations sur les géométries et/ou sur les énergies relatives seront nécessaires pour la comparaison des résultats.

Nous avons effectué les calculs avec la base standard 6-31G(d) du programme GAUSSIAN version 2003. En utilisant la méthode d'Hartree-Fock (HF) et la densité fonctionnelle de théorie (Density Functional Theory (DFT)) du même programme. Le choix de ces méthodes est dû à leur efficacité dans le traitement de ce type de système (composés organiques).

La conformation de la molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ a été calculée à partir de deux méthodes DFT (B3LYP) et HF avec la base 6-31G (d).

Méthode	HF/6-31G(d)	DFT/B3LYP 6-31G(d)
Energie	- 6911.544 u .a.	- 6923.664 u .a.

La géométrie la plus stable de la molécule correspond à une énergie minimale -6923.664 u.a. obtenue à partir de la méthode DFT/6-31G(d) alors que la conformation obtenue par la méthode HF/6-31G(d) a une énergie minimale de -6911.544 u.a.

Tout calcul de chimie quantique nécessite la description du système: coordonnées, charge et multiplicité de spin. De plus, il faut décider d'un niveau de calcul. Toutes ces « données » sont regroupées dans un seul « fichier d'entrées ».

Il existe plusieurs programmes pour préparer le fichier d'entrée, nous pouvons citer Avogadro et GaussView. Pour notre travail, nous avons utilisé le programme GaussView pour préparer la matrice Z qui contient toutes les instructions et données nécessaires pour lancer le calcul.

La matrice Z nécessaire pour la modélisation de la structure de la molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ est donnée ci-après :

Matrice Z en utilisant la méthode de calcul HF/6-31G(d) :

Matrix Z pour la molecule C21H16N2O4FCIBr2:

#opt HF/6-31G(d) geom=connectivity

Charge = 0 Multiplicity = 1

Br1						
Br2	Br1	4.6886				
Cl3	Br1	9.6088	Br2	79.18		
F4	Br2	2.7372	Br1	39.91	Cl3	114.16
O5	F4	2.6062	Br2	86.47	Br1	-84.62
O6	O5	6.5599	F4	58.54	Br2	76.59
O7	O6	4.1222	O5	82.28	F4	-98.64
O8	O7	2.2615	O6	89.90	O5	67.71
N9	O5	2.2116	F4	95.41	Br2	51.96
N10	O5	1.4035	F4	167.83	Br2	78.60
C11	N10	5.0960	O5	147.74	F4	-28.67
C12	C11	1.3960	N10	48.31	O5	178.00
C13	C12	1.3913	C11	119.24	N10	-0.83
C14	C13	1.4027	C12	120.43	C11	-0.02
C15	C14	1.4024	C13	119.45	C12	-0.15
C16	C11	1.3919	N10	120.43	O5	0.24
C17	N10	1.3172	O5	103.59	F4	-27.95
C18	N9	1.2962	O5	33.40	F4	-5.05
C19	C18	1.5027	N9	127.00	O5	-178.33
C20	C19	1.5299	C18	112.76	N9	-42.21
C21	C20	1.5012	C19	117.17	C18	172.62
C22	C21	1.4118	C20	119.55	C19	-123.62
C23	C22	1.4021	C21	118.69	C20	177.38
C24	C23	1.3916	C22	121.23	C21	0.68
C25	C24	1.3960	C23	119.80	C22	0.41
C26	C25	1.3909	C24	119.82	C23	-0.63
C27	C22	1.4923	C21	122.00	C20	-3.90
C28	O6	1.3389	O5	81.00	F4	-98.09
C29	O7	1.2193	O6	59.78	O5	67.86
C30	O6	1.4288	O5	98.60	F4	145.82
H31	C30	1.0954	O6	110.22	O5	8.54
H32	C30	1.0907	O6	106.17	O5	-109.78
H33	C30	1.0969	O6	111.03	O5	131.08
C34	O8	1.4335	O7	88.45	O6	-178.50
H35	C34	1.0941	O8	110.89	O7	-59.13
H36	C34	1.0912	O8	105.52	O7	-178.54
H37	C34	1.0934	O8	110.58	O7	61.75
H38	C12	1.0846	C11	120.05	N10	179.76
H39	C13	1.0852	C12	119.89	C11	179.71
H40	C15	1.0846	C14	119.36	C13	-179.94
H41	C16	1.0845	C15	120.66	C14	179.81
H42	C20	1.0864	C19	106.76	C18	46.99
H43	C23	1.0859	C22	118.70	C21	-179.60
H44	C24	1.0866	C23	119.91	C22	179.55
H45	C25	1.0863	C24	120.45	C23	179.30
H46	C26	1.0838	C25	119.88	C24	179.46
H47	C28	1.0895	O6	117.62	O5	-110.27

Matrice Z en utilisant la méthode de calcul DFT/B3LYP/6-31G(d) :

Matrix Z pour la molecule C21H16N2O4FCIBr2:

#opt B3LYP/6-31G(d) geom=connectivity

Charge = 0 Multiplicity = 1

Br1						
Br2	Br1	4.6886				
Cl3	Br1	9.6088	Br2	79.18		
F4	Br2	2.7372	Br1	39.91	Cl3	114.16
O5	F4	2.6062	Br2	86.47	Br1	-84.62
O6	O5	6.5599	F4	58.54	Br2	76.59
O7	O6	4.1222	O5	82.28	F4	-98.64
O8	O7	2.2615	O6	89.90	O5	67.71
N9	O5	2.2116	F4	95.41	Br2	51.96
N10	O5	1.4035	F4	167.83	Br2	78.60
C11	N10	5.0960	O5	147.74	F4	-28.67
C12	C11	1.3960	N10	48.31	O5	178.00
C13	C12	1.3913	C11	119.24	N10	-0.83
C14	C13	1.4027	C12	120.43	C11	-0.02
C15	C14	1.4024	C13	119.45	C12	-0.15
C16	C11	1.3919	N10	120.43	O5	0.24
C17	N10	1.3172	O5	103.59	F4	-27.95
C18	N9	1.2962	O5	33.40	F4	-5.05
C19	C18	1.5027	N9	127.00	O5	-178.33
C20	C19	1.5299	C18	112.76	N9	-42.21
C21	C20	1.5012	C19	117.17	C18	172.62
C22	C21	1.4118	C20	119.55	C19	-123.62
C23	C22	1.4021	C21	118.69	C20	177.38
C24	C23	1.3916	C22	121.23	C21	0.68
C25	C24	1.3960	C23	119.80	C22	0.41
C26	C25	1.3909	C24	119.82	C23	-0.63
C27	C22	1.4923	C21	122.00	C20	-3.90
C28	O6	1.3389	O5	81.00	F4	-98.09
C29	O7	1.2193	O6	59.78	O5	67.86
C30	O6	1.4288	O5	98.60	F4	145.82
H31	C30	1.0954	O6	110.22	O5	8.54
H32	C30	1.0907	O6	106.17	O5	-109.78
H33	C30	1.0969	O6	111.03	O5	131.08
C34	O8	1.4335	O7	88.45	O6	-178.50
H35	C34	1.0941	O8	110.89	O7	-59.13
H36	C34	1.0912	O8	105.52	O7	-178.54
H37	C34	1.0934	O8	110.58	O7	61.75
H38	C12	1.0846	C11	120.05	N10	179.76
H39	C13	1.0852	C12	119.89	C11	179.71
H40	C15	1.0846	C14	119.36	C13	-179.94
H41	C16	1.0845	C15	120.66	C14	179.81
H42	C20	1.0864	C19	106.76	C18	46.99
H43	C23	1.0859	C22	118.70	C21	-179.60
H44	C24	1.0866	C23	119.91	C22	179.55
H45	C25	1.0863	C24	120.45	C23	179.30
H46	C26	1.0838	C25	119.88	C24	179.46
H47	C28	1.0895	O6	117.62	O5	-110.27

Les positions des différents atomes obtenues par les deux méthodes de calcul, HF/6-31G(d) et DFT/B3LYP/6-31G(d), correspondant à l'énergie la plus minimale de la molécule sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III. 4 : Coordonnées fractionnelles des atomes

Méthode	HF/6-31G(d)			DFT/B3LYP/6-31G(d)		
	Atome	X	Y	Z	X	Y
F1	0.4193	0.1694	0.3948	0.4157	0.1541	0.1541
Br1	0.4461	0.2724	0.7207	0.4400	0.3033	0.3033
Br2	0.4180	0.4438	0.2352	0.4175	0.4102	0.4102
Cl1	1.0058	0.7069	0.5499	1.0049	0.7079	0.7079
O1	0.5849	0.1808	0.3765	0.5824	0.1598	0.1598
O2	0.3775	0.6725	0.8120	0.3663	0.6977	0.6977
O3	0.3929	0.9756	0.4591	0.4090	0.9757	0.9757
O4	0.3033	0.8209	0.3318	0.3231	0.8094	0.8094
N1	0.5967	0.4287	0.4525	0.5953	0.4205	0.4205
N2	0.6717	0.2102	0.3882	0.6707	0.1906	0.1906
C1	0.9097	0.6049	0.5160	0.9084	0.6019	0.6019
C2	0.9119	0.4421	0.4779	0.9108	0.4351	0.4351
C3	0.8356	0.3615	0.4512	0.8342	0.3514	0.3514
C4	0.7574	0.4428	0.4624	0.7555	0.4335	0.4335
C5	0.7564	0.6059	0.5007	0.7545	0.6010	0.6010
C6	0.8327	0.6877	0.5276	0.8309	0.6857	0.6857
C7	0.6758	0.3575	0.4336	0.6745	0.3463	0.3463
C8	0.5462	0.3139	0.4160	0.5434	0.3011	0.3011
C9	0.4494	0.3203	0.4119	0.4473	0.3079	0.3079
C10	0.4117	0.4040	0.5481	0.4083	0.4129	0.4129
C11	0.3157	0.4319	0.5466	0.3136	0.4447	0.4447
C12	0.2825	0.5893	0.5540	0.2833	0.6061	0.6061
C13	0.1936	0.6101	0.5488	0.1948	0.6331	0.6331
C14	0.1386	0.4793	0.5372	0.1373	0.5046	0.5046
C15	0.1718	0.3233	0.5317	0.1676	0.3452	0.3452
C16	0.2597	0.3003	0.5370	0.2551	0.3159	0.3159
C17	0.3383	0.7362	0.5708	0.3422	0.7477	0.7477
C18	0.3807	0.7690	0.6953	0.3810	0.7834	0.7834
C19	0.3486	0.8573	0.4508	0.3624	0.8572	0.8572
C20	0.4361	0.7026	0.9276	0.4267	0.7151	0.7151
C21	0.3106	0.9273	0.2095	0.3411	0.906	0.9069

Notons que les atomes d'hydrogène sont fixés automatiquement à leurs atomes non hydrogène correspondants. Connaissant les positions des différents atomes, nous pouvons passer directement à l'analyse structurale de la molécule étudiée.

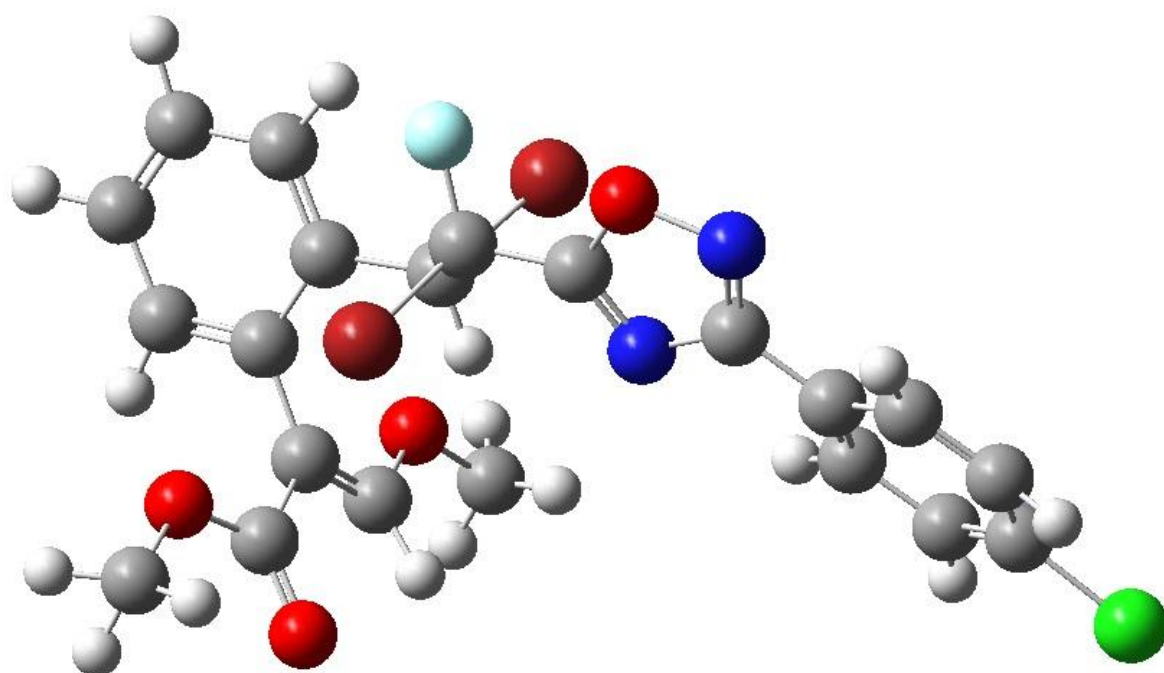


Figure III-4 : Représentation tridimensionnelle de la molécule optimisée par DFT.

CHAPITRE IV - ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

IV.1. Analyse par diffraction X :

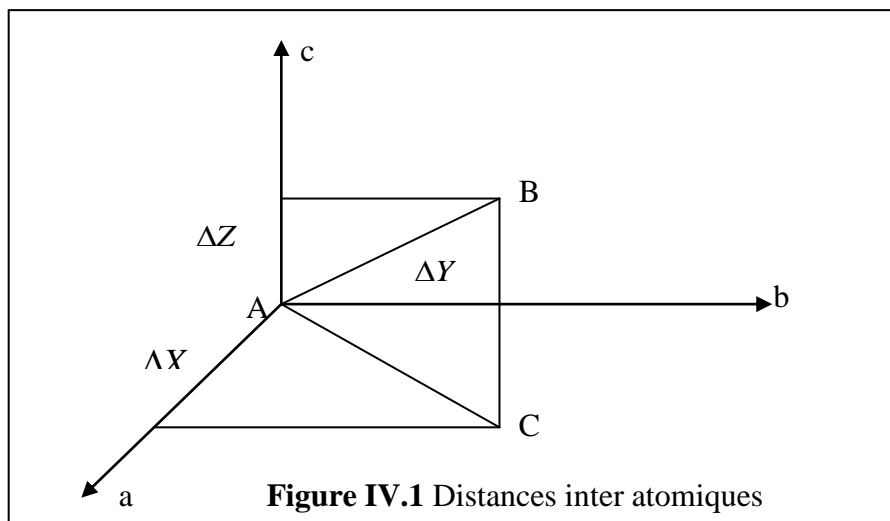
La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques x_j, y_j, z_j mais le plus intéressant pour nous chimistes c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres.

À cet effet, on décrit la structure par ces longueurs de liaisons et angles de valence ainsi que les angles de torsion

Longueurs des Liaisons chimiques [67]:

Soit $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ les différences de coordonnées entre un atome A et B. D'après la figure 5.5, le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. \overrightarrow{AB} est le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ et de coordonnées absolues $a \Delta X, b \Delta Y, c \Delta Z$. La longueur de la liaison AB est donnée par:

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



En utilisant l'équation précédente, nous pouvons remonter aux valeurs des différentes distances interatomiques. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-1 : Distances inter atomiques expérimentales en Å

Atome	Atome	Distance (Å)	Erreur
C 1	Cl 1	1.719	0.013
C 1	C 2	1.365	0.016
C 1	C 6	1.398	0.016
C 2	C 3	1.349	0.016
C 3	C 4	1.402	0.015
C 4	C 5	1.364	0.014
C 4	C 7	1.444	0.015
C 5	C 6	1.396	0.017
C 7	N 1	1.369	0.014
C 7	N 2	1.286	0.012
C 8	C 9	1.473	0.017
C 8	O 1	1.325	0.013
C 8	N 1	1.281	0.014
C 9	F 1	1.370	0.013
C 9	Br 2	1.972	0.012
C 9	C 10	1.501	0.016
C 10	Br1	1.991	0.011
C 10	C 11	1.505	0.015
C 11	C 12	1.424	0.014
C 11	C 16	1.373	0.014
C 12	C 13	1.394	0.014
C 13	C 14	1.430	0.016
C 14	C 15	1.360	0.018
C 15	C 16	1.353	0.001
C 17	C 12	1.463	0.013
C 17	C 18	1.331	0.013
C 17	C 19	1.471	0.014
C 18	O 2	1.337	0.012
C 19	O 3	1.217	0.013
C 19	O 4	1.334	0.013
C 20	O 2	1.432	0.013
C 21	O 4	1.471	0.012
O1	N 2	1.422	0.012

Angle de Valence :

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (figure IV .2), le produit scalaire entre

deux vecteurs \vec{AB} et \vec{AC} est donnée par:

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

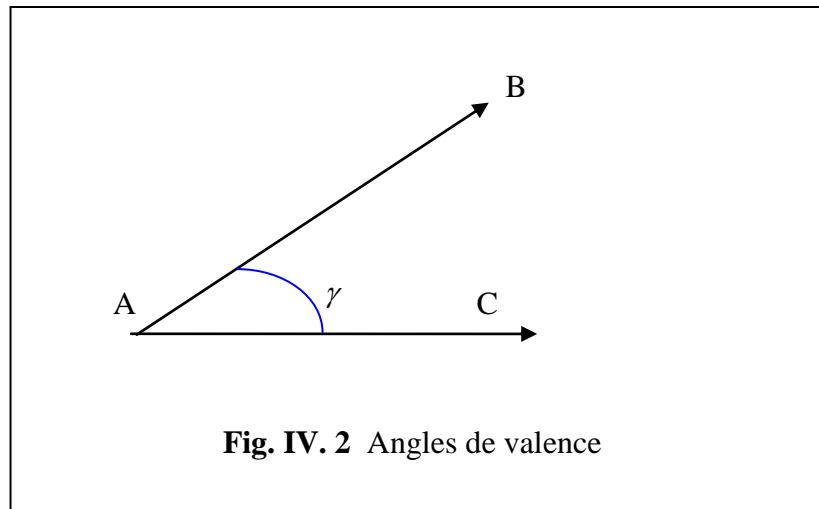
$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C$$

$\Delta X_B, \Delta Y_B, \Delta Z_B$ (Les coordonnées de AB).

$\Delta X_C, \Delta Y_C, \Delta Z_C$ (Les coordonnées de AC).

L'angle de valence $\hat{BAC} = \gamma$ est donné par:

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C}{AB \cdot AC}$$



Les différents angles de valence trouvés sont regroupés dans le Tableau IV-3 :

Tableau IV - 3 : Valeurs expérimentales des angles de valence (°)

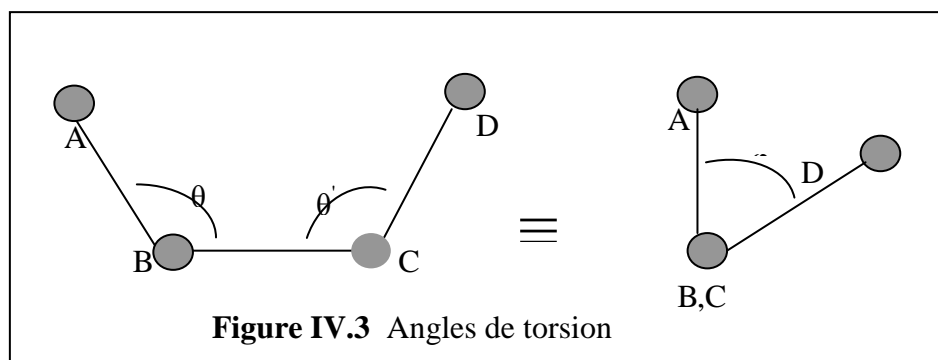
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Erreur
C 6	C 1	Cl 1	120.08	1.06
C 2	C 1	Cl 1	121.21	1.00
C 2	C 1	C 6	118.72	1.15
C 5	C 6	C 1	121.53	1.13
C 3	C 2	C 1	120.16	1.13
C 4	C 5	C 6	118.78	1.08
C 4	C 3	C 2	121.49	1.09
C 3	C 4	C 5	119,26	1.07
C 7	C 4	C 5	118.36	1.00
C 7	C 4	C 3	122.34	1.00
C 7	N 2	O 1	103.06	0.78
C 8	N 1	C 7	103.12	0.93
N 1	C 7	C 4	122.34	1.01
N 2	C 7	C 4	122.77	1.01
N 2	C 7	N 1	114.88	1.09
O 1	C 8	N 1	113.32	1.01
C 9	C 8	N 1	129.80	1.08
C 9	C 8	O 1	116.83	1.14
F 1	C 9	C 8	109.91	1.01
Br 2	C 9	C 8	108.17	0.84
Br 2	C 9	F 1	109.79	0.77
C 10	C 9	C 8	112.48	1.01
C 10	C 9	F 1	110.76	1.04
C 10	C 9	Br 2	105.60	0.77
C 9	C 10	Br 1	104.07	0.75
C 11	C 10	Br 1	109.76	0.72
C 11	C 10	C 9	117.30	0.99

Suit le tableau IV-3 : Valeurs expérimentales des angles de valence

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Erreur
C 10	C 9	Br 2	105.60	0.77
C 9	C 10	Br 1	104.07	0.75
C 11	C 10	Br 1	109.76	0.72
C 11	C 10	C 9	117.30	0.99
O 4	C 19	O 3	121.9	0.98
C 17	C 19	O 3	124.68	1.12
C 17	C 19	O 4	113.4	0.94
C 21	O 4	C 19	116.76	0.87
C 18	O 2	C 20	114.86	0.85
C 17	C 18	O 2	117.7	0.91
C 18	C 17	C 19	114.45	0.92
C 11	C 12	C 17	123.56	0.86
C 12	C 17	C 18	124.88	0.87
C 15	C 14	C 13	120.05	1.05
C 12	C 13	C 14	121.57	1.03
C 11	C 12	C 13	116.84	0.92
C 12	C 11	C 10	119.56	0.88
C 16	C 11	C 10	118.18	0.94
C 16	C 11	C 12	122,13	0.94
C 11	C 12	C 17	123.56	0.86
C 15	C 16	C 11	119.47	1.04
C 16	C 15	C 14	119.85	1.10
C 13	C 12	C 17	119.56	0,89
C 12	C 17	C 19	120.63	0.88
C 8	O 1	N 2	105.61	0.48
F 1	C 9	C 10	110.76	1.04

Angles de torsion

On appelle angles de torsion, l'angle de rotation avec lequel la molécule tourne autour d'une liaison chimique



Soient quatre atomes A, B, C et D, l'angle de torsion est défini par l'expression suivante :

$$\cos \varphi = \frac{(\overline{AB \cdot BC})(\overline{BC \cdot CD})}{AB(BC)^2 CD \sin \theta_{ABC} \sin \theta_{BCD}}$$

Les résultats trouvés sont résumés dans le tableau IV-4.

Tableau IV - 4 : Valeurs des angles de torsion

Atome A	Atome B	Atome C	Atome D	Angle (°)	Erreur
C8	O1	N2	C7	0.49	0.01
C6	C1	C2	C3	1.39	0.02
C11	C1	C2	C3	-176.59	0.01
C1	C2	C3	C4	-2.00	0.02
C2	C3	C4	C5	0.80	0.02
C2	C3	C4	C7	-179.05	0.01
C3	C4	C5	C6	0.97	0.02
C2	C1	C6	C5	0.35	0.02
C11	C1	C6	C5	178.37	0.01
C4	C5	C6	C1	-1.53	0.02
O1	N2	C7	N1	0.01	0.01
O1	N2	C7	C4	177.49	0.01
C8	N1	C7	N2	-0.52	0.01
C8	N1	C7	C4	-177.96	0.01
C5	C4	C7	N2	-151.44	0.01
C3	C4	C7	N2	28.41	0.02
C5	C4	C7	N1	25.77	0.02
C3	C4	C7	N1	-154.38	0.02
C7	N1	C8	O1	0.87	0.01
C7	N1	C8	C9	-176.49	0.01
N2	O1	C8	N1	-0.89	0.01
N2	O1	C8	C9	176.70	0.01
N1	C8	C9	F1	-161.14	0.01
O1	C8	C9	F1	21.63	0.01
N1	C8	C9	C10	-38.44	0.02
O1	C8	C9	C10	144.33	0.01
N1	C8	C9	Br2	80.42	0.01
O1	C8	C9	F1	21.63	0.01
F1	C9	C10	C11	-58.52	0.01
C8	C9	C10	C11	179.55	0.01
Br2	C9	C10	C11	59.71	0.01
F1	C9	C10	Br1	63.71	0.01

Suite du Tableau IV - 4 : Valeurs des angles de torsion

Atome A	Atome B	Atome C	Atome D	Angle (°)	erreur (°)
C8	C9	C10	Br1	-58.22	0.01
Br2	C9	C10	Br1	-178.05	0.01
C9	C10	C11	C16	62.54	0.01
Br1	C10	C11	C16	-56.75	0.01
C9	C10	C11	C12	-121.31	0.01
Br1	C10	C11	C12	119.40	0.01
C16	C11	C12	C13	3.53	0.02
C10	C11	C12	C13	-172.51	0.01
C16	C11	C12	C17	-179.52	0.01
C10	C11	C12	C17	4.43	0.02
C11	C12	C13	C14	-2.57	0.02
C17	C12	C13	C14	-179.65	0.01
C12	C13	C14	C15	-0.52	0.02
C13	C14	C15	C16	2.87	0.02
C12	C11	C16	C15	-1.32	0.02
C10	C11	C16	C15	174.73	0.01
C14	C15	C16	C11	-1.98	0.02
C13	C12	C17	C18	96.08	0.01
C11	C12	C17	C18	-80.76	0.02
C13	C12	C17	C19	-80.77	0.01
C11	C12	C17	C19	102.39	0.01
C12	C17	C18	O2	-1.06	0.02
C19	C17	C18	O2	176.00	0.01
C20	O2	C18	C17	-179.63	0.01
C21	O4	C19	O3	-0.69	0.02
C21	O4	C19	C17	-178.38	0.01
C18	C17	C19	O3	13.16	0.02
C12	C17	C19	O3	-169.64	0.01
C18	C17	C19	O4	-169.26	0.01
C12	C17	C19	O4	7.94	0.02
C7	C4	C5	C6	-179.17	0.01

Liaison hydrogène :

Ces liaisons sont dues à des forces de cohésion qui s'exercent entre atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées. [Guymont, M., (2003)]

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogène sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau IV-5 : Liaisons hydrogènes

<i>D</i> – <i>H</i> (A°)	<i>D</i> – <i>A</i> (A°)	<i>H</i> – <i>A</i> (A°)	<i>D</i> – <i>H</i> ... <i>A</i> (A°)
C3 -H3 1.080	C3 ...N2 (0) 2.957(.000)	H3 ...N2 (0) 2.652(.000)	C3 -H3 ...N2 (0) 96.12(0.01)
C5 -H5 1.080	C5 ...N1 (0) 2.890(.000)	H5 ...N1 (0) 2.663(.000)	C5 -H5 ...N1 (0) 90.30(0.01)
C16 -H16 1.080	C16 ...F (0) 2.871(.000)	H16 ...F (0) 2.381(.000)	C16 -H16 ...F (0) 106.78(0.01)
C18 -H18 1.080	C18 ...O3 (0) 2.742(.000)	H18 ...O3 (0) 2.331(.000)	C18 -H18 ...O3 (0) 100.76(0.01)
C21 -H21A 1.080	C21 ...O3 (0) 2.635(.000)	H21A ...O3 (0) 2.613(.000)	C21 -H21A ...O3 (0) 80.77(0.01)
C21 -H21C 1.080	C21 ...O3 (0) 2.635(.000)	H21C ...O3 (0) 2.585(.000)	C21 -H21C ...O3 (0) 82.34(0.01)
C20 -H20A 1.080	C20 ...O3 (1) 3.300(.001)	H20A ...O3 (1) 2.377(.000)	C20 -H20A ...O3(1) 161.00(0.01)
C5 -H5 1.080	C5 ...O3 (1) 3.410(.000)	H5 ...O3 (1) 2.346(.000)	C5 -H5 ...O3 (1) 160.08(0.01)
C18 -H18 1.080	C18 ...N1 (1) 3.852(.000)	H18 ...N1 (1) 2.998(.000)	C18 -H18 ...N1 (1) 136.88(0.01)
C20 -H20B 1.080	C20 ...O3 (2) 3.537(.000)	H20B ...O3 (2) 2.651(.000)	C20 -H20B..O3(2) 153.68(0.01)
C21 -H21C 1.080	C21 ...O2 (3) 3.369(.000)	H21C ...O2 (3) 2.867(.000)	C21 -H21C..O2 (3) 113.61(0.01)
C2 -H2 1.080	C2 ...O2 (4) 3.661(.001)	H2 ...O2 (4) 2.527(.000)	C2 -H2 ...O2 (4) 169.50(0.01)
C15 -H15 1.080	C15 ...O4 (5) 3.582(.000)	H15 ...O4 (5) 2.828(.000)	C15 -H15 ...O4(5) 130.80(0.01)
C16 -H16 (6) 1.058(.000)	C16 ...N2 (6) 3.716(.000)	H16 ...N2 (6) 2.788(.000)	C16 -H16 ...N2 (6) 146.41(0.01)
C16 -H16 (6) 1.080	C16 ...O1 (6) 3.778(.000)	H16 ...O1 (6) 2.758(.000)	C16 -H16 ...O1(6) 161.92(0.01)

A : Accepteur d'électrons

D : Donneur d'électrons

Les positions équivalentes

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

La figure IV - 4 montre quelques liaisons hydrogènes intermoléculaires dans la maille.

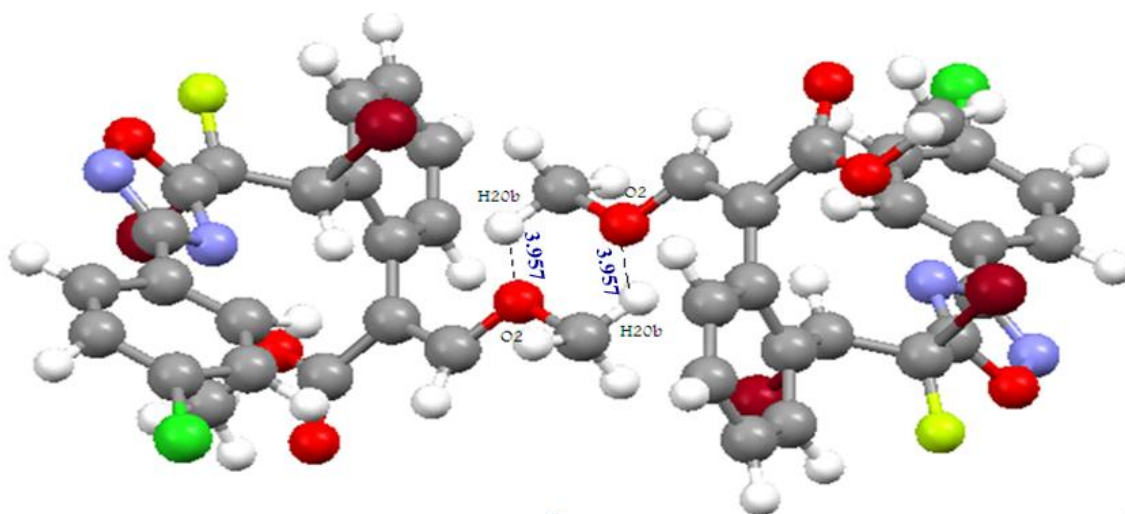


Figure IV-4 : Liaison hydrogène entre deux molécules

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

La Figure IV-5 représente la disposition des deux molécules dans la maille ($Z = 2$) qui est en accord avec le type du groupe d'espace ($P - 1$) trouvé.

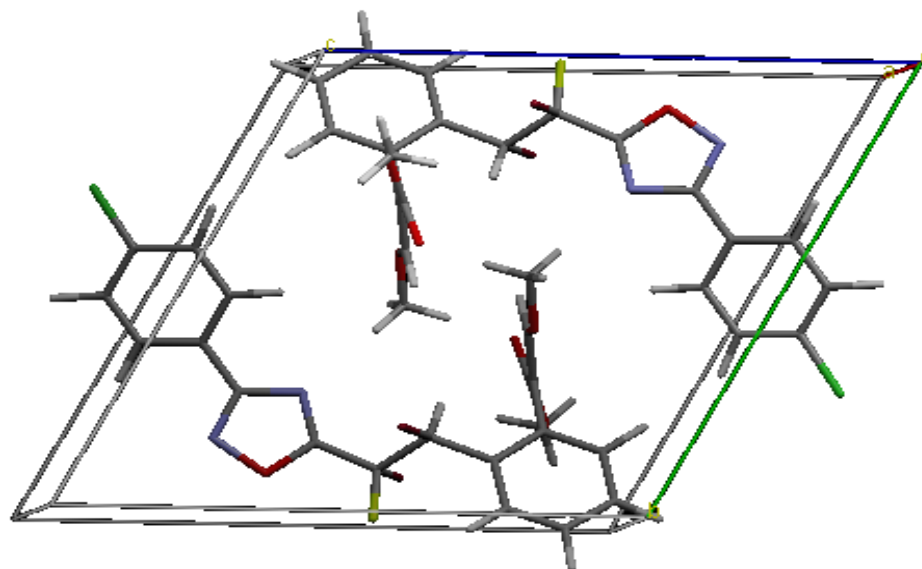


Figure IV -5 Empilement des molécules dans la maille élémentaire

IV.2. Calcul théorique :

Introduction :

Une optimisation de la géométrie va ajuster les longueurs des liaisons et des angles des molécules 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 de la molécule, il est toujours nécessaire de confirmer si oui ou non nous avons trouvé le 'vrai' minimum de l'énergie de la structure.

Distances interatomiques :

Les valeurs des distances interatomiques obtenues par calcul théorique en utilisant les deux méthodes HF et DFT avec la même base de calcul 6-31(d) sont comparées à celles obtenues par diffraction X.

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-7.

Tableau IV-6 : Distances interatomiques (en Å) obtenues par diffraction X en comparaison avec les distances du calcul théorique.

Atome 1	Atome 2	DRX	Erreur	HF 6-31G(d)	DFT/B3LYP 6-31G(d)
C 1	Cl1	1.719	0.013	1.741	1.756
C 1	C2	1.365	0.016	1.385	1.396
C 1	C 6	1.398	<i>0.016</i>	1.382	1.394
C 2	C 3	1.349	0.016	1.381	1.390
C 3	C 4	1.402	0.015	1.391	1.403
C 4	C 5	1.364	0.014	1.388	1.401
C 4	C 7	1.444	0.015	1.472	1.467
C 5	C 6	1.396	0.017	1.384	1.393
C 7	N 1	1.369	0.014	1.373	1.382
C 7	N 2	1.286	0.012	1.283	1.317
C 8	C 9	1.473	0.017	1.506	1.502
C 8	O 1	1.325	0.013	1.299	1.335
C 8	N 1	1.281	0.014	1.272	1.296
C 9	F 1	1.370	0.013	1.337	1.359
C 9	Br 2	1.972	0.012	1.957	2.002
C 9	C 10	1.501	0.016	1.529	1.529
C 10	Br1	1.991	0.011	1.975	2.013
C 10	C 11	1.505	0.015	1.510	1.501
C 11	C 12	1.424	0.014	1.396	1.412
C 11	C 16	1.373	0.014	1.393	1.402
C 12	C 13	1.394	0.014	1.393	1.402
C 13	C 14	1.430	0.016	1.379	1.392
C 14	C 15	1.360	0.018	1.386	1.396
C 15	C 16	1.353	<i>0.001</i>	1.378	1.390
C 17	C 12	1.463	0.013	1.496	1.492
C 17	C 18	1.331	<i>0.013</i>	1.333	1.352
C 17	C 19	1.471	<i>0.014</i>	1.483	1.482
C 18	O 2	1.337	0.012	1.323	1.338
C 19	O 3	1.217	0.013	1.195	1.219
C 19	O 4	1.334	0.013	1.320	1.353
C 20	O 2	1.432	0.013	1.409	1.430
C 21	O 4	1.471	0.012	1.416	1.434
O1	N 2	1.422	0.012	1.374	1.403

Angles de valence :

Les valeurs des angles de valence obtenues par calcul théorique en utilisant les deux méthodes HF et DFT avec la même base de calcul 6-31(d) sont comparées à celles obtenues par diffraction X. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-8.

Tableau IV - 7: Angles de valence (en degré) théoriques en comparaison avec ceux de la diffraction X

Atome 1	Atome 2	Atome 3	DRX	Erreur	HF 6-31G(d)	DFT(B3LYP) 6-31G(d)
C 6	C 1	Cl 1	120.08	1.06	119.45	119.43
C 2	C 1	Cl 1	121.21	1.00	119.34	119.35
C 2	C 1	C 6	118.72	1.15	121.20	121.22
C 5	C 6	C 1	121.53	1.13	119.20	119.17
C 3	C 2	C 1	120.16	1.13	119.24	119.23
C 4	C 5	C 6	118.78	1.08	120.39	120.47
C 4	C 3	C 2	121.49	1.09	120.35	120.41
C 3	C 4	C 5	119,26	1.07	119.61	119.48
C 7	C 4	C 5	118.36	1.00	119.89	119.73
C 7	C 4	C 3	122.34	1.00	120.57	120.78
C 7	N 2	O 1	103.06	0.78	103.94	103.57
C 8	N 1	C 7	103.12	0.93	101.64	102.03
N 1	C 7	C 4	122.34	1.01	122.99	122.96
N 2	C 7	C 4	122.77	1.01	123.49	123.01
N 2	C 7	N 1	114.88	1.09	113.52	114.01
O 1	C 8	N 1	113.32	1.01	114.44	114.32
C 9	C 8	N 1	129.80	1.08	126.60	127.01
C 9	C 8	O 1	116.83	1.14	118.94	118.65
F 1	C 9	C 8	109.91	1.01	108.65	109.11
Br 2	C 9	C 8	108.17	0.84	106.67	106.47
Br 2	C 9	F 1	109.79	0.77	107.56	107.52
C 10	C 9	C 8	112.48	1.01	112.22	112.82
C 10	C 9	F 1	110.76	1.04	112.26	112.97
C 10	C 9	Br 2	105.60	0.77	109.22	107.58
C 9	C 10	Br 1	104.07	0.75	106.66	105.60
C 11	C 10	Br 1	109.76	0.72	110.99	111.01
C 11	C 10	C 9	117.30	0.99	116.07	117.20
O 4	C 19	O 3	121.90	0.77	122.89	123.01
C 17	C 19	O 3	124.68	0.75	124.31	125.26
C 17	C 19	O 4	113.40	0.72	112.80	111.72
C 21	O 4	C 19	116.76	0.99	117.02	115.23
C 18	O 2	C 20	114.86	0.98	117.60	117.08
C 17	C 18	O 2	117.70	0.91	122.35	122.02
C 18	C 17	C 19	114.45	0.92	115.46	115.76
C 11	C 12	C 17	123.56	0.86	122.84	122.02
C 12	C 17	C 18	124.88	0.87	122.40	122.02
C 15	C 14	C 13	120.05	1.05	119.74	119.80
C 12	C 13	C 14	121.57	1.03	121.39	121.26

Suite du Tableau IV - 7 : Angles de valence (en degré) théoriques en comparaison avec ceux de la diffraction X

Atome 1	Atome 2	Atome 3	DRX	Erreur	HF 6-31G(d)	DFT(B3LYP) 6-31G(d)
C 11	C 12	C 13	116.84	0.92	118.59	118.67
C 12	C 11	C 10	119.56	0.88	120.35	119.63
C 16	C 11	C 10	118.18	0.94	119.96	120.69
C 16	C 11	C 12	122,13	0.94	119.68	119.66
C 11	C 12	C 17	123.56	0.86	122.84	122.02
C 15	C 16	C 11	119.47	1.04	120.89	120.76
C 16	C 15	C 14	119.85	1.10	119.68	119.82
C 13	C 12	C 17	119.56	0,89	118.55	119.30
C 12	C 17	C 19	120.63	0.88	122.13	122.22
C 8	O 1	N 2	105.61	0.48	106.46	106.05
F 1	C 9	C 10	110.76	1.04	112.26	112.97

Liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogènes sont obtenues en lançant les calculs sur un dimer (données de deux molécules dans un même fichier). La procédure prend un temps double que la première optimisation.

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogène sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau IV-8 : Liaisons hydrogènes

<i>D – H (A°)</i>	<i>D – A (A°)</i>	<i>H – A (A°)</i>	<i>D – H ... A (A°)</i>
C3 -H3 1.085	C3 ...N2 (0) 2.905	H3 ...N2 (0) 2.589	C3 -H3 ...N2 95.741
C5 -H5 1.085	C5 ...N1 (0) 2.915	H5 ...N1 (0) 2.557	C5 -H5 ...N1 98.119
C16 -H16 1.084	C16 ...F (0) 2.997	H16 ...F (0) 2.378	C16 -H16 ...F 114.655
C18 -H18 1.089	C18 ...O3 (0) 2.783	H18 ...O3 (0) 2.443	C18 -H18 ...O3 96.317
C21 -H21A 1.090	C21 ...O3 (0) 2.643	H21A ...O3 (0) 2.616	C21 -H21A ...O3 79.412
C21 -H21C 1.093	C21 ...O3 (0) 2.643	H21C ...O3 (0) 2.657	C21 -H21C ...O3 77.375
C20 -H20A 1.080	C20 ...O2 (1) 3.291	H20A ...O2 (1) 2.737	C20 -H20A ...O3(1) 111.957
C20 -H20B 1.080	C20 ...O2 (1) 3.291	H20 ...O2 (1) 3.199	C20 -H20B...O2 (1) 85.360
C20 -H20A 1.080	C20 ...Br1 (1) 3.786	H20A ...Br1 (1) 2.697	C20-H20A ...N1 (1) 178.093

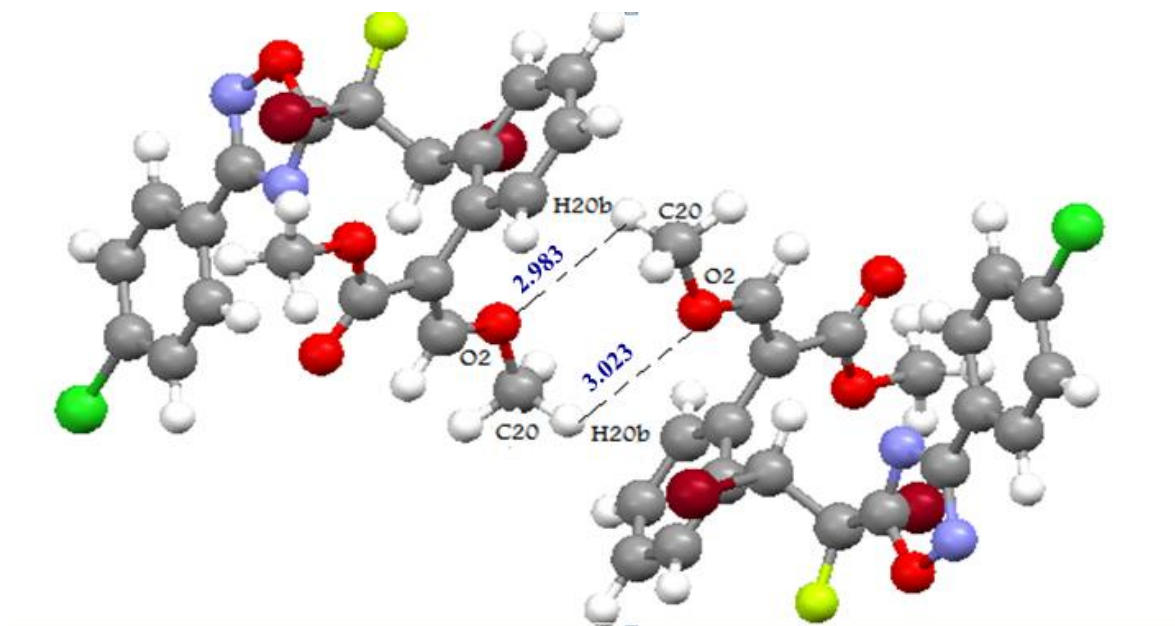


Figure IV -6 : Liaisons hydrogènes entre deux molécules (dimer)

IV.3. Moment dipolaire :

IV.4.1. Définition d'une molécule à caractère dipolaire :

Une molécule est une entité neutre constituée d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes. Chaque atome est caractérisé par son électronégativité c'est-à-dire sa capacité à attirer plus ou moins les électrons des liaisons qu'il forme avec un autre atome au sein de la molécule. Ainsi, l'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome de carbone, dont l'électronégativité très légèrement supérieure à celle de l'atome d'hydrogène. On peut alors assimiler les atomes à des «charges » positives ou négatives.

Une molécule est dite à caractère dipolaire lorsque le barycentre de ses "charges" positives ne coïncide pas avec celui de ses "charges" négatives.

Dans une liaison entre deux atomes de caractères électronégatifs différents, les charges négatives s'accumulent sur les plus électronégatifs. L'autre atome se charge alors 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. Le moment est souvent utilisé pour expliquer l'activité d'une molécule parce qu'il peut être directement relié à sa réactivité chimique.

Le moment dipolaire est alors donné par la somme des dipôles atomiques et de la contribution des charges atomiques.

Une molécule est dite à caractères électronégatifs différents, les charges négatives s'accumulent sur les plus électronégatifs. L'autre atome se charge 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

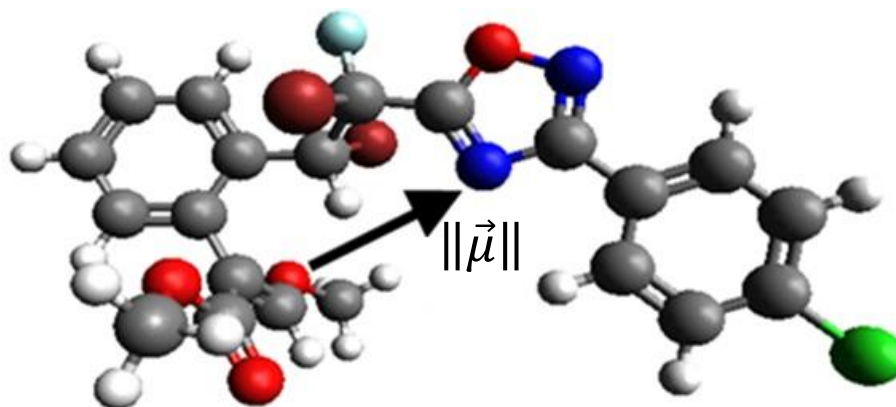
Le moment dipolaire de la molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ est obtenu par les calculs théoriques en utilisant les deux méthodes HF et DFT. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-après. Le moment dipolaire donne une idée sur le transfert de charge à travers la molécule et permis aussi de localiser le groupement électro-donneur et le groupement électro-accepteur au sein de la molécule.

Tableau IV -9 : Moment dipolaire de la molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$

Méthode	μ_x	μ_y	μ_z	$\ \vec{\mu}\ $ (Debye)
HF/6-31G(d)	-2.2460	2.0478	1.6109	3.4399
DFT/B3LYP/6-31G(d)	-1.9339	1.5700	1.4003	2.8576

Pour repérer l'orientation du moment dipolaire par rapport à l'orientation de la molécule, nous avons représenté ce dernier dans un système d'axes moléculaire défini par les vecteurs unitaires.

L'orientation de ce vecteur est représentée sur les figures IV-7.

**Figure IV-7** : Orientation du moment dipolaire de la molécule étudiée

INTERPRETATION DES RESULTATS

Les écarts trouvés dans le calcul des longueurs des liaisons à partir de la base 6-31 (d) est entre 0.10% et 4.00% pour la méthode DFT et entre 0.10% et 5.00% pour la méthode HF et cela en comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus par diffraction des rayons X.

À partir des résultats de l'analyse structurale, (Distance, angle de valence,) nous pouvons remarquer que :

- 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 C – C dans un cycle aromatique est de 1,39 Å (annexe A). Pour les mêmes liaisons, les valeurs moyennes obtenues par les méthodes HF et DFT sont 1,38 et 1,39 Å respectivement.
- La longueur de la liaison C – Cl obtenue par diffraction des rayons X est de 1.72Å et dans HF 1.74 Å et 1.76 Å pour DFT
- La longueur de la liaison C – Br est de 1,97 Å (DRX), 1,96 Å (HF) et 2,00 Å (DFT).
- La longueur de la double liaison C8 = O1 est de 1,32 Å (DRX) alors celle de la théorie est de 1,30 Å (HF) et 1,33 Å (DFT).
- La longueur de la liaison C18 – O2 1,33 Å (DRX) alors celle de la théorie est de 1,32 Å (HF) et 1,33 Å (DFT).
- La longueur de la liaison C7 = N2 est de 1,28 Å (DRX), 1,28 Å (HF) et 1,31 Å (DFT).

A partir des différentes valeurs des longueurs des liaisons, nous pouvons dire que les résultats de la diffraction X sont en très bon accord avec ceux de la modélisation moléculaire ainsi que le bon choix de la base de calcul.

Concernant les angles de valence, nous remarquons que la plupart des angles optimisés ont des valeurs légèrement plus grandes que celles expérimentales correspondantes, du fait que les calculs théoriques sont effectués sur des molécules isolées dans l'état gazeux tandis que les résultats expérimentaux sont obtenus après une étude effectuée sur le composé à l'état solide et en tenant compte de l'environnement de la molécule étudiée.

D'autre part, la superposition des deux structures expérimentale (obtenue par diffraction X) et théorique (obtenue par modélisation moléculaire) illustre que la structure expérimentale se rapproche de la structure théorique. Ceci est bien évident sur la figure V -1.

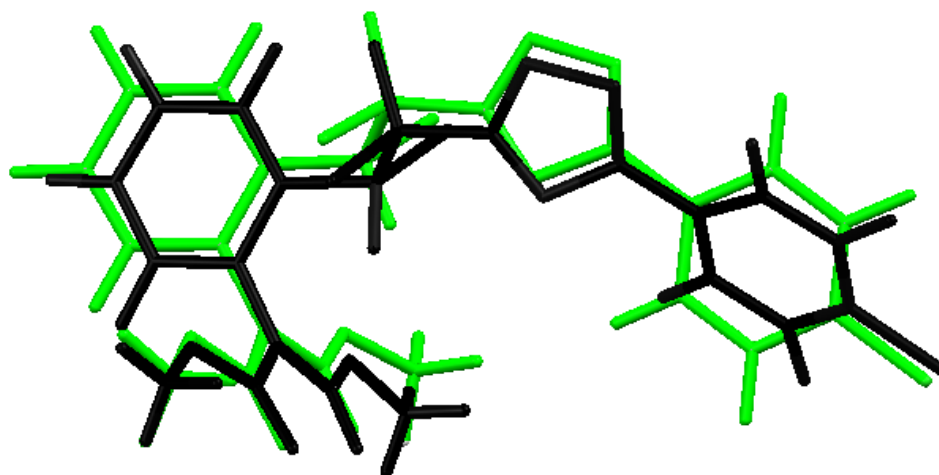


Figure V -1 : Superposition des deux structures expérimentale et théorique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'ensemble des résultats et des idées présenté dans ce manuscrit avait pour objectif principal de déterminer la structure tridimensionnelle de la molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ par deux méthodes : calcul théorique en utilisant la modélisation moléculaire et diffraction des rayons X. Ensuite, présenter une étude structurale comparative.

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.

La structure de la molécule $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$ a été déterminée aussi par modélisation moléculaire. Nous avons utilisé les méthodes HF et DFT du programme de calcul Gaussian disponible au laboratoire sous licence. Le choix de ces méthodes et la base de calcul a été guidé par leur efficacité dans le traitement de ce type de système.

Les résultats obtenus fournissent un ensemble cohérent d'informations sur l'organisation structurale.

A l'exception de quelques paramètres, la comparaison entre les résultats des prédictions théoriques obtenues par les calculs *ab initio*, en utilisant les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et HF, et les structures moléculaires trouvées par les méthodes de diffraction X a montré qu'il y'a accord satisfaisant. L'ambiguïté observée sur ces paramètres peut être expliquée en partie par le fait que les calculs théoriques sont effectués par rapport à la molécule isolée et que les résultats de notre expérience sont déduits par rapport à la molécule engagée dans l'édifice cristallin.

Nous pouvons en conclure que la modélisation ne remplace pas l'expérimentation, mais nous aide à analyser les résultats expérimentaux et surtout à formuler de nouvelles hypothèses.

Comme le composé étudié est un insecticide, son activité biologique est due à la structure moléculaire et dépend essentiellement de la stéréochimie des atomes de carbones asymétriques.

L'ambition sous-jacente à ce travail, au delà de la détermination structurale est la localisation des sites asymétriques responsables de cette activité biologique. Pour cela, une étude conformationnelle semble être nécessaire pour mieux comprendre la relation entre la structure et l'activité biologique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Baert, F.; Guelzim,**
A. X-ray Structure of the Pyrethroid Insecticide { 1R-[1 α (S*),2 α] }-2-(2,2-Dichlorovinyl)-3,3-dimethylcyclopropanecarboxylic Acid Cyano(3-phenoxyphenyl)methyl Ester (RU 24501).
Acta Cryst. C 1991, 47, 606-608.
- [2] **Baert, F.; Guelzim, A.; Germain, G.**
Structure of Two Pyrethroid Insecticides: Acrynathryn (RU 38702) and a Derivative (RU 38181)
Acta Cryst. C 1991, 47, 768-771.
- [3] **Hamzaoui, F.; Lamiot, J.; Baert, F**
X-ray Structure of a New Pyrethroid RU 52259
Acta Cryst. C 1993, 49, 818-820
- [4] **Hamzaoui, F.; Chouaih, A.; Philipe, L. Belarbi, O.; Vergoten, G.**
A comparative X-ray diffraction study and Ab initio calculation on RU60358,a new pyrethroid
Int. j. Mol. Sci , 2006, 7, 255-265
- [5] **Tessier, J.**
Recent Advances in the Chemistry of Insect Control
Janes, F Ed; The Royal Society of Chemistry, London, 1985, pp. 26-52.
- [6] **Tessier, J.; Teche, A.; Demoute, J. P**
Proceedings of the 5th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry;
Miyamoto, J.; Kearney, P. C., Ed.; Pergamon Press: Oxford, New York, 1983; pp 197-202.

- [7] **Babin, D.; Demasse, J.; Demoute, J. P.; Dutheil, P.; Terrie I.; Tessier, J**
A New Way toward $Z\alpha,\beta$ Unsaturated Esters: A Pyrethroid Application.
J. Org. Chem. 1992, 57, 584-589.
- [8] **Elliott, M.**
The Relationship between the Structure and the Activity of Pyrethroids
Bull. Wld Hlth Org. 1970, 44, 315-324
- [9] **Elliott, M.; Farnham, A. W.; Janes, N. F.; Needham, P. H.; Pulman, D. A**
Insecticidal Activity of the Pyrethrins and Related Compounds.
Pestic. Sci. 1975, 6, 537-542
- [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.
- [12] **Becker. P**
Computing in crystallography
Indian academy of science. Bangalore, India, 1980
- [13] **Khrifi.S**
Thèse de doctorat
Université des sciences et technologies de Lille, 1996
- [14] **Guelzim.A**
Thèse de doctorat
Université des sciences et technologies de Lille, 1985

- [15] **Zachariasen. W. H**
Theory of X-Ray diffraction in crystals
Dover publication, New York. 1967
- [16] **Ouahes. R**
Eléments de Radiocristallographie
Office des publications universitaires. Alger. 1995.
- [17] **Darwin phil**
C. G. Mag
N°43, p.800, 1922
- [18] **Ewald. P. P**
Ann. Phys
N°54, 1971
- [19] **Dunsteller. F.**
Thèse de doctorat
Université Pierre et Marie Curie, Paris -VI, 1981
- [20] **Zachariasen**
W. H, Acta Cryst
23,558, 1967.
- [21] **Giacovazzo. C, Monaco. H. L, Viterbo. D, Scordari. F, Gilli. G, Zanotti. G, Catti. M**
Fundamentals of crystallography
IUCR, Oxford Science publications, 1998
- [22] **W. Heisenberg**
Z. Physics
1927, 43,172
- [23] **W. Koch, M. C. Holthausen**
A Chemist's Guide to Density Functional Theory

Wiley-VCH, 2000, Weinheim, Germany

- [24] **M. Levy**
Proc. Natl. Acad. Sci
1979, 76, 6062
- [25] **M. Born, J.R. Oppenheimer**
Ann. Physik
1927, 84, 457.
- [26] **D. R. Hartree**
Proc. Cambridge Phil. Soc
1928, 24, 111.
- [27] **Lara Kabalan**
Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1
2010
- [28] **F. Jensen**
Introduction to computational chemistry
1st edn. John Wiley and Sons, 1999, NewYork
- [29] **M. Levy**
Phys. Rev. A
1982, 26, 1200
- [30] **J.L. Rivail**
Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Savoirs actuels, Inter
Editions, 1989, Editions du CNRS
- [31] **A. Szabo, N.S. Ostlund**
Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure
Theory, McGraw-Hill
1989, New York, 466.

- [32] **R.M. Dreizler, E.K.V. Gross**
Density functional theory: an approach to the manybody problem, Springer
1990, Berlin Heidelberg, New York.
- [33] **H. Paulsen, A. X. Trautwein**
Top. Curr. Chem
2004, 235, 197
- [34] **G. Berthier,**
J. Chem Phys
1954,51,363
- [35] **J. A. Pople, R. K. Nesbet**
J. Chem. Phys
1954,22,571
- [36] **H. Chermette**
Coord. Chem. Rev
1998, 178-180, 699
- [37] **E. Fermi**
Rend. Accad. Lincei
1927, 6, 602
- [38] **L.H. Thomas**
Proc. Camb. Phil. Soc
1927, 23, 542.
- [39] **P. Hohenberg, W. Kohn**
Phys. Rev. B
1964, 136, 864
- [40] **W. Kohn, L.J. Sham**
Phys. Rev. A
1965, 140, 1133.

- [41] **A. Zupan**
Thèse de Doctorat, Université de Ljubljana
1996
- [42] **P-A Cazade**
Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour
2008
- [43] **E. Betranhandy**
Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1
2005
- [44] **C. O. Almbladh et A. C. Pedroza**
Phys. Rev. A
1984, 29, 2322
- [45] **A. D. Becke**
Phys. Rev. A
1988, 38, 3098
- [46] **J. P. Perdew, Y. Wang**
Phys. Rev.B
1986, 33, 8800.
- [47] **J. P. Perdew, Y. Wang**
Phys. Rev. B
1992, 45, 244
- [48] **A. D. Becke**
J. Chem. Phys
1993, 98, 5648.
- [49] **A. D. Becke**
J. Chem. Phys
1993, 98, 1372

- [50] **C. Lee, W. Yang, R. G. Parr**
Phys Rev B
1988, 37, 785
- [51] **V. Barone**
Chem. Phys. Lett
1994, 226, 392.
- [52] **D. M. Ceperley, B. J. Alder**
Phys. Rev. Lett
1980, 45, 566
- [53] **A. D. Becke**
Phys.Rev.A
1988, 38, 3098
- [54] **J. A. Pople, R. Ditchfield, W. J. Hehre**
J. Chem. Phys
1971, 54, 724
- [55] **J. A. Pople, R. Ditchfield, W. J. Hehre**
J. Chem. Phys
1972,56,2257
- [56] **Gaussian 03, Revision A.1: Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi,**

R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.;

J. A. Pople.; Gaussian

Inc., Walingford, CT, 2004

[57] **Delhine Picot**

Thèse de doctorat de l'école polytechnique modélisation de la réaction d'alkylation du motif zinc-thiolate

Page 45 - 2008

[58] **Enraf Nonius Delft**

Manuel d'utilisation du diffractomètre CAD4

The Netherlands, 1984

[59] **M. Muller**

Mémoire d'ingénieur C.N.AM

Conservatoire national des arts et métiers. Lille, 1981

[60] **L. E. Alexander, J. Appl**

Phys., 21,.

pp.126-136, 1950

[61] **N. Spielberg and J. Laddel. ,**

Acta. Cryst., 21 pp.103-118

1966.

[62] **R. Carle**

Modes d'action et utilisation des pyréthroïdes C.R.B.A. Procida Groupe Roussel-Uclaf

1983

- [63] **P. E. Burt, R. E. Goldchild**
Knockdown by pyrethroïds: its role in the intoxication process. *Pestic. Sci*
5, 625-633, 1992
- [64] **M. Elliott**
The relationship between the structure and the activity of pyrethroïds; *Bull. Org.*
Mond. Santé 44, 315-324
1970
- [65] **Sheldrick SHELXS-97 direct methods**
Acta Cryst. D49 18-23 Patterson methods (SHELXS-97).
1997
- [66] **Sheldrick. G.M, Schneider**
T.R.SHELXL: High-Resolution Refinement
1997
- [67] **Eberhart. J. P**
Analyse structurale et chimique des matériaux,
Dunod, Paris, 1997

ANNEXES

Programme SHELX

Développés par l'équipe de Sheldrick - University of Gottingen, Germany, (1997) - ce programme a été implémenté sur des machines de tailles modestes ce qui explique sa large diffusion. Il se compose de deux modules :

- SHELXS pour la résolution structurale
- SHELXL pour l'affinement

L'exécution de chaque programme nécessite la présence de deux fichiers :

- Fichier.INS : contient les paramètres de contrôle ainsi que les données concernant la symétrie de la maille et les positions atomiques
- Fichier.hkl : contient l'ensemble des réflexions ($h, k, l, F_0, \sigma(F_0)$) avec $\sigma(F_0)$ l'erreur commise sur F_0 .

Les instructions utilisées dans le fichier.INS :

TITL : titre de la structure étudiée suivi de 40 caractères.

CELL : lambda (longueur d'onde) a, b, c, α, β, γ (Å, °)

LATT : type du réseau et la centrosymétrie affectée d'un signe (+) ou de la non centrosymétrie d'un signe (-).

SYMM : carte de symétrie engendrée par les différents éléments de symétrie du groupe d'espace prise de la table internationale volume A.

SFAC : types d'atomes de la molécule, l'ordre de leur introduction est très important.

UNIT : nombre d'atomes dans la maille, il faut respecter l'ordre précisé précédemment

L.S : nombre de cycles d'affinement (Least-Square)

OMIT : supprimer les mauvaises réflexions.

FVAR : facteur d'échelle.

WGHT : pondération affectée à chaque réflexion.

ANIS : introduction du caractère anisotrope.

AFIX : fixer les positions atomiques.

HFIX : fixer les atomes d'hydrogène.

HKLF : lire les paramètres $h, k, l, F_0, \sigma(F_0)$.

BOND : calcul des distances et des angles.

PLAN : dessin de la molécule.

DFIX : contraintes sur les distances.

END: dernière instruction.

Les Distances Inter Atomiques Théoriques

Type de liaison		Longueur (Å)
C – C	Sp ³ – Sp ³	1.53
	Sp ³ – Sp ²	1.50
	Sp ³ – Sp ¹	1.46
	Sp ² – Sp ²	1.45
	Aromatique	1.39
	C _{ar} – Sp ²	1.47
	C _{ar} – C _{heterocycle}	1.49
C = C	>C=C	1.33
	>C=C=C	1.31
	>C=C=C=C<	1.28
C – Cl		1.70
C – N	Sp ³ – Sp ³	1.47
	Sp ² – Sp ²	1.36
C = N		1.28
C – O	R-O-R	1.43
	RCO-OR	1.34
	RCOO-R	1.44
C = O	>C=O	1.20
C - F	Sp ³ -F	1.38
C – Br	Sp ³ -Br	1.97
	Sp ² -Br	1.88
C – H	Sp ³ -H	1.09
	C _{ar} -H	1.08
	Sp ² -H	1.07
N – O	>N-O-	1.36
	N _{sp²} -O-C	1.42

Les Facteurs de Diffusion en Fonction du $\text{Sin}\theta/\lambda$

$\text{Sin}\theta/\lambda (\text{\AA}^{-1})$	H	C	N	O	F	Br
0.00	1.000	6.000	7.000	8.000	9.000	35.000
0.01	0.998	5.990	6.991	7.992	8.993	34.971
0.02	0.991	5.958	6.963	7.967	8.970	34.883
0.03	0.980	5.907	6.918	7.926	8.933	34.739
0.04	0.966	5.837	6.855	7.869	8.881	34.540
0.05	0.947	5.749	6.776	7.798	8.815	34.291
0.06	0.925	5.613	6.682	7.712	8.736	33.995
0.07	0.900	5.526	6.574	7.612	8.645	33.658
0.08	0.872	5.396	6.453	7.501	8.541	33.284
0.09	0.842	5.255	6.321	7.378	8.427	32.880
0.10	0.811	5.107	6.180	7.245	8.302	32.450
0.11	0.778	4.952	6.030	7.103	8.168	32.000
0.12	0.744	4.794	5.875	6.954	8.026	31.535
0.13	0.710	4.633	5.714	6.798	7.876	31.060
0.14	0.676	4.472	5.551	6.637	7.721	30.578
0.15	0.641	4.311	5.385	6.472	7.560	30.095
0.16	0.608	4.153	5.218	6.304	7.395	29.613
0.17	0.574	3.998	5.051	6.134	7.226	29.136
0.18	0.542	3.847	4.886	5.964	7.055	28.664
0.19	0.511	3.701	4.723	5.793	6.883	28.202
0.20	0.481	3.560	4.563	5.623	6.709	27.749
0.22	0.424	3.297	4.254	5.289	6.362	26.876
0.24	0.373	3.058	3.963	4.965	6.020	26.052
0.25	0.530	2.949	3.825	4.808	5.851	25.658
0.26	0.328	2.846	3.693	4.655	5.685	25.276
0.28	0.287	2.658	3.445	4.363	5.363	24.545
0.30	0.251	2.494	3.219	4.089	5.054	23.857
0.32	0.222	2.351	3.014	3.834	4.761	23.206
0.34	0.193	2.227	2.831	3.599	4.484	22.587
0.35	0.180	2.171	2.747	3.489	4.353	22.288
0.36	0.169	2.120	2.667	3.383	4.225	21.995
0.38	0.148	2.028	2.522	3.186	3.983	21.425
0.40	0.130	1.948	2.393	3.006	3.759	20.874
0.42	0.115	1.880	2.278	2.844	3.551	20.338
0.44	0.101	1.821	2.178	2.697	3.360	19.816
0.45	0.095	1.794	2.132	2.629	3.270	19.558
0.46	0.090	1.770	2.089	2.564	3.183	19.304
0.48	0.079	1.723	2.011	2.445	3.022	18.801
0.50	0.071	1.681	1.942	2.338	2.874	18.307

0.55	0.053	1.603	1.802	2.115	2.559	17.107
0.60	0.040	1.537	1.697	1.946	2.309	15.958
0.65	0.031	1.479	1.616	1.816	2.112	14.865
0.70	0.024	1.426	1.551	1.714	1.956	13.837
0.80	0.015	1.322	1.445	1.568	1.735	12.001
0.90	0.010	1.219	1.353	1.463	1.588	10.480
1.00	0.007	1.114	1.265	1.377	1.482	9.262
1.10	0.005	1.012	1.172	1.298	1.398	8.312
1.20	0.003	0.914	1.090	1.221	1.324	7.580
1.30	0.003	0.822	1.004	1.145	1.254	7.016
1.40	0.002	0.736	0.921	1.070	1.186	6.574
1.50	0.001	0.659	0.843	0.997	1.120	6.216
1.60		0.588	0.769	0.926	1.055	5.913
1.70		0.525	0.700	0.857	0.990	5.645
1.80		0.463	0.636	0.792	0.928	5.398
1.90		0.418	0.578	0.731	0.868	5.162
2.00		0.373	0.525	0.674	0.810	4.932
2.50		0.216	0.324	0.443	0.564	3.836
3.00		0.130	0.204	0.292	0.389	2.909
3.50		0.081	0.132	0.196	0.270	2.235
4.00		0.053	0.088	0.134	0.190	1.793
5.00		0.025	0.043	0.067	0.099	1.337
6.00		0.013	0.023	0.037	0.055	1.123