



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

Mr BOUKABCHA Nourdine

***Effet de la substitution sur le moment dipolaire d'un composé à propriétés optiques non linéaires :
Modélisation Moléculaire***

Date de Soutenance : 26/06/2012

Membres du jury :

Président :	B. Bestani	Pr. Université de Mostaganem
Examineur :	A. Zanoun	Pr. ENSET – Oran
Examineur :	A. Belhakem	MCA Université de Mostaganem
Encadreur :	A. Chouaih	MCA Université de Mostaganem

Année universitaire : 2011 - 2012

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A

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

Mes sœurs, mes frères, mes filles et ma femme

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

MERCI

N. BOUKABCHA

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de structure, élaboration et applications des matériaux moléculaires, équipe de cristallographie du département de chimie de l'Université de Mostaganem, sous la direction scientifique de Monsieur **A. CHOUAÏH** Maître de conférences à l'université de Mostaganem, je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, de sa constante disponibilité et d'avoir fait preuve de grande patience.*

J'adresse mes vifs remerciements:

*A monsieur **B. BESTANI** Professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*A monsieur **A. ZANOUN** Professeur à l'ENSET - Oran, d'avoir accepté de juger ce travail et de se déplacer à Mostaganem pour se joindre au jury de ma thèse et à qui je lui dois l'essentiel de ma formation en cristallographie. Je lui suis reconnaissante d'avoir témoigné un intérêt constant pour ce travail*

*A monsieur **A. BELHAKEM** Maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent à tous mes collègues du laboratoire de cristallographie; **C. Tabti**, **N. Benhalima** et **S. Yahiaoui** qui ont su faire régner une excellente ambiance autour de moi et ont apporté à un moment ou un autre une aide efficace et sincère; à **AEK** avec qui j'ai eu de nombreuses discussions sur l'effet de la substitution sur le moment dipolaire à propriétés optiques non linéaires qui ont contribué à divers degrés à la réalisation de cette étude; **Mehdi, Megrouss, Zinedine, Mokhtar, badredine** pour leur soutien moral sans faille.*

A tous ces amis, je voudrais simplement dire Merci.

N. BOUKABCHA

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Principe de la diffraction X et de la modélisation moléculaire	
1. Propriétés optiques non linéaires (ONL)	4
1. 1. Matériaux pour l'optique non linéaire	6
1. 2. Ondes électromagnétiques	7
1. 3. Absorption de la lumière	8
1. 4. Equation d'onde en ONL	9
1. 5. Polarisation macroscopique	10
1. 6. Polarisation microscopique	12
2. Méthodes de calcul	14
2. A. Méthodes ab initio	14
2. A .1 Généralités	14
2. A .2 . Méthode de Hartree-Fock	16
2. A .3. Fonctions de base	20
2. A .4. Formulation de la corrélation électronique	22
2. B. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	23
2. B .1 . Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	23
2. B .2. Traitement de l'échange et de la corrélation	28
3. Diffraction des rayons X	33
3. 1. Interaction des rayons X avec la matière	33
3. 2. Facteur de structure	34
3. 3. Facteur de diffusion atomique	35
3. 4. Agitation thermique des atomes	37
Chapitre II : Détermination de structure	
1. Structure de la molécule $C_{12}H_{10}N_2O_2S$	41
1 .1. Modélisation moléculaire	41
1 .2. Diffraction des rayons X	43
1 .2. 1 . Introduction	43
1 .2 . 2 . Résolution structurale	44
1 .2 . 3. Affinement de la structure	51
2 . Structure de la molécule $C_{13}H_{12}N_2O_2S$	58
3 . structure de la molécule $C_{14}H_{14}N_2O_2S$	61
Chapitre III : Analyse structurale	
1. Molecule $C_{12}H_{10}N_2O_2S$	65
2. Molecule $C_{13}H_{12}N_2O_2S$	71
3. Molecule $C_{14}H_{14}N_2O_2S$	74
Chapitre VI : Effet de la substitution sur le moment dipolaire	
1. Moment dipolaire	80
2. Orbitales frontières HOMO – LUMO	82
3. Discussion des résultats	85
Conclusion	88
Références bibliographiques	91
ANNEXE	94

Les Listes des tableaux

Tableau II-1	Positions des atomes non hydrogène de molécule A	42
Tableau II-2	Positions atomiques hydrogène de molécule A.....	43
Tableau II-3	Paramètres cristallographie et condition expérimentales de la molécule A.....	47
Tableau II.4	Facteurs de confiance de la résolution de molécule A	50
Tableau II.5	Paramètres expérimentales de position atomique non hydrogène de la molécule A	55
Tableau II.6	Les paramètres expérimentales de position atomique hydrogène de la molécule A	56
Tableau II.7	Paramètres d'agitation thermique anisotrope de la molécule A	56
Tableau II.8	Positions des atomes non hydrogène de molécule B.....	59
Tableau II.9	Positions des atomes hydrogène de molécule B.....	60
Tableau II.10	Position des atomes non hydrogène de molécule C.....	62
Tableau II.11	Positions des atomes hydrogène de molécule C.....	63
Tableau III.1	Distances interatomiques de la molécule A	66
Tableau III.2	Angles de valence de la molécule A	67
Tableau III.3	Angles de torsion de la molécule A	69
Tableau III.4	Liaison hydrogène de la molécule A	70
Tableau III.5	Distances interatomiques de liaisons non hydrogène de molécule B	71
Tableau III.6	Angles de valence de molécule B.....	72
Tableau III.7	Angle de torsion de la molécule B	73
Tableau III.8	Liaison hydrogène de molécule B.....	74
Tableau III.9	Distances interatomiques de la molécule C.....	75
Tableau III.10	Angles de valence de la molécule C.....	76
Tableau III.11	Angles de torsion de la molécule C.....	77
Tableau III.12	Liaison hydrogène de la molécule C.....	78
Tableau IV.1	Moment dipolaire de la molécule A	80
Tableau IV.2	Moment dipolaire de la molécule B.....	81
Tableau IV.3	Moment dipolaire de la molécule C	82
Tableau IV.4	LUMO-HOMO de la molécule A	83
Tableau IV.5	HOMO-LUMO de la molécule B	84
Tableau IV.6	HOMO-LUMO de la molécule C	85

Les Listes des figures

Figure I. 1	Loi de Bragg	33
Figure I. 2	Représentation du facteur de structure.....	35
Figure I. 3	Interférence entre deux ondes diffusées en O et en O'.....	36
Figure I. 4	Facteur d'agitation thermique.....	38
Figure II. 1	Structure optimisée de molécule A	42
Figure II. 2	La formule développée de la molécule A	44
Figure II. 3	Pics de densité électronique	50
Figure II. 4	Structure finale de la résolution de la molécule A	51
Figure II. 5	Structure de la molécule A avec les atomes d'hydrogène	55
Figure II. 6	Ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes de molécule A...	57
Figure II. 7	Arrangement des quatre molécules dans maille élémentaire	57
Figure II. 8	Structure optimisée de molécule B	59
Figure II. 9	Structure optimisée de molécule C	62
Figure III. 1	Distance interatomique	65
Figure III. 2	Angles de valence	66
Figure III. 3	Angles de torsion.....	68
Figure III. 4	Liaison hydrogène entre deux molécule A.....	70
Figure III. 5	Liaison hydrogène entre deux molécules B.....	74
Figure III. 6	Liaison hydrogène entre deux molécule C.....	78
Figure IV.1	Orientation du moment dipolaire de la molécule A.....	81
Figure IV.2	Orientation du moment dipolaire de la molécule B.....	81
Figure IV.3	Orientation du moment dipolaire de la molécule C.....	82
Figure IV.4	Distribution électronique des HOMO et LUMO de molécule A.....	83
Figure IV.5	Distribution électronique des HOMO et LUMO de molécule B.....	84
Figure IV.6	Distribution électronique des HOMO et LUMO de molécule C.....	85

Introduction générale

Introduction générale :

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

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

Notre étude a pour objet la détermination de la structure cristalline tridimensionnelle des composés hétérocycliques appartenant à la famille des thiazoles de formules chimiques $C_{12}H_{10}N_2O_2S$, $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ et $C_{14}H_{14}N_2O_2S$ par modélisation moléculaire et diffraction de rayons X. Par la suite, l'effet des substituants sur l'orientation et la valeur du moment dipolaire sera étudié.

Les thiazoles ont fait l'objet de plusieurs études pour leurs potentielles applications dans le domaine de l'optoélectronique [1]. Ces dernières années le noyau thiazole et ses dérivées sont également utilisés dans la préparation des matériaux supraconducteurs [2].

Pour présenter le travail réalisé pendant mon mémoire j'ai agencé ce document en quatre chapitres :

Le premier chapitre est essentiellement consacré à l'étude bibliographique qui se regroupe en trois parties :

La première partie est essentiellement consacré à propriété optique non linéaire, qui ouvre, à l'heure actuelle, de nombreuses possibilités d'applications dans le domaine de l'instrumentation laser ou celui des télécommunications optiques à haut débit.

Introduction générale

La deuxième partie présente le cadre général des méthodes de la chimie quantique à savoir : les méthodes ab initio, puis la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

La troisième partie contient la théorie de diffraction des rayons X et leur interaction avec les matériaux.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons la détermination des structures des différents composés étudiés.

Le troisième chapitre est consacré à l'analyse structurale des molécules étudiées.

Le quatrième chapitre décrit l'effet de la substitution sur l'orientation et la valeur du moment dipolaire.

CHAPITRE I

principe de la diffraction X

et de la modélisation moléculaire

I. 1. Propriétés optiques non linéaires :

Les phénomènes optiques que nous percevons dans notre vie quotidienne, relèvent d'interactions entre la lumière et la matière. Les interactions classiques comme la diffusion, la réfraction, la réflexion s'effectuent dans le domaine de l'optique linéaire. Dans ce cas, l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente. Cela n'est plus vérifié pour de fortes intensités lumineuses comme celles produites par les lasers.

Les propriétés optiques peuvent alors varier en fonction du carré, du cube ou des puissances supérieures de l'intensité de l'onde incidente : il s'agit du domaine de l'optique non linéaire (ONL). Dans ce chapitre, nous allons décrire quelques généralités sur l'ONL nécessaires à la suite de la lecture de ce manuscrit et présenter une description des propriétés ONL en insistant sur les paramètres ONL du second et troisième ordre.

On peut définir l'optique comme l'étude des moyens de transmission des informations par la lumière, ces informations portant soit sur la forme, la luminosité, la couleur, la position d'objets dont on obtient des images, soit sur l'état de la matière qui émet, transmet ou absorbe cette lumière. Mais ce dernier mot a pris aujourd'hui un sens bien plus large qu'autrefois, puisqu'il s'applique à une grande part du domaine des radiations électromagnétiques, qui va de certains rayons cosmiques jusqu'aux ondes de la radioélectricité.

Les principales différences avec l'optique linéaire sont les possibilités de modifier la fréquence de l'onde ou de faire interagir entre elles deux ondes par l'intermédiaire du matériau. Ces propriétés étonnantes ne peuvent apparaître qu'avec des ondes lumineuses de forte intensité. C'est pourquoi des expériences d'optique non-linéaire n'ont pu être réalisées qu'à partir des années 1960 grâce à l'apparition de la technologie des lasers.

Qu'est ce qu'un effet non linéaire en optique ?

La première observation d'un effet non linéaire en optique date de 1961 [3] En envoyant le rayon rouge ($\lambda = 6943 \text{ \AA}$) d'un laser sur un cristal de quartz, ils détectèrent de la lumière ultraviolette ($\lambda' = 3472 \text{ \AA}$) dans le rayon émergent.

Lorsque Franken réalisa la génération de seconde harmonique dans le quartz et donc toujours un peu surprenantes, bien qu'elles se décrivent sans difficulté en combinant la relation constitutive non linéaire avec les équations de Maxwell.

L'optique non linéaire est aujourd'hui, 30 ans après sa découverte et 10 ans après le prix Nobel de son père spirituel, Nicolaas Bloembergen, un domaine toujours aussi vivant. Le champ de ses applications est aussi large que la diversité de ses phénomènes, et ses répercussions sont aussi grandes en recherche fondamentale que dans le monde industriel. Les effets non linéaires sont à la base même du fonctionnement des lasers.

Qu'est ce qu'un Phénomène d'optique non linéaire ?

Un matériau soumis à l'action d'une onde électromagnétique est le siège d'une polarisation induite qui détermine entièrement la réponse du milieu à l'excitation du rayonnement. Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers produisent des champs électriques dont l'ordre de grandeur s'approche de celui du champ électrique assurant la cohésion des électrons aux noyaux des atomes ou des molécules. Elles provoquent une anharmonicité du mouvement de vibration des électrons autour de leur position d'équilibre. Celui ci est à l'origine de la non-linéarité optique dans les milieux.

La polarisation P doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique E :

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} . E + \chi^{(2)} . E . E + \chi^{(3)} . E . E . E + \dots$$

$$P = P^l + P^{nl} \quad \text{où} \quad P^l = \varepsilon_0 \chi^{(1)} . E$$

ε_0 : Permittivité du vide.

$\chi^{(n)}$: Susceptibilités diélectriques d'ordre n éventuellement complexes

(tenseur de rang $n+1$).

P^l et P^{nl} : polarisations linéaire et non-linéaire respectivement.

De tels changements dans la polarisation macroscopique du matériau par application d'un champ électromagnétique résultent de la somme de toutes les contributions microscopiques des molécules au niveau de leurs dipôles μ :

$$\mu = \mu_0 + \alpha . E + \beta . E . E + \gamma . E . E . E + \dots$$

μ : moment dipolaire macroscopique

μ_0 : moment dipolaire intrinsèque .

β, γ : tenseurs de polarisabilités non-linéaires quadratique et cubique respectivement (nommés hyperpolarisabilités).

Avec des faibles intensités lumineuses, seul le terme en α est significatif, son effet est une diminution de la vitesse de propagation dans le milieu transparent dont rend compte l'indice de

réfraction n : c'est le domaine de l'optique linéaire. Mais, avec les faisceaux lumineux lasers, les termes β et γ ne sont plus négligeables : c'est le domaine de l'optique non linéaire.

Matériaux pour l'optique non linéaire :

Qu'est ce qu'un bon matériau pour l'optique non linéaire ?

On cherche surtout à obtenir un rendement de conversion de fréquence le plus élevé possible. Cela requiert, bien sûr, une valeur élevée de la susceptibilité d'ordre deux et trois. Le rendement de conversion est également très sensible aux conditions dans lesquelles les différentes ondes qui interagissent se propagent dans le cristal ; il ne peut être très élevé que si les ondes ont la même vitesse (accord de phase).

D'où l'intérêt des matériaux ayant une biréfringence suffisamment grande pour compenser de la dispersion en fréquence des indices de réfraction : des rendements élevés peuvent être alors obtenus dans des cristaux de grande homogénéité optique. Il faut aussi que le matériau présente une fenêtre de transparence assez large.

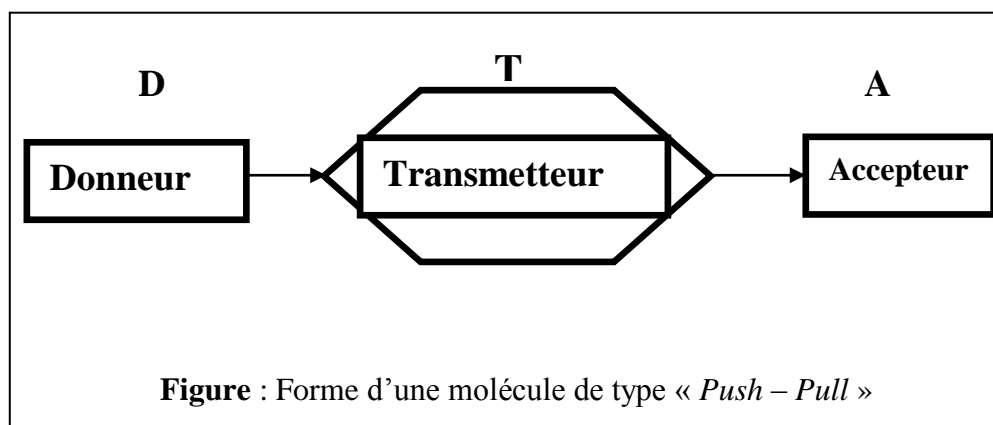
L'optique non linéaire à l'aide de matériaux organiques est apparue depuis une quinzaine d'années comme une voie très prometteuse, voire un passage obligé vers l'accroissement des densités de stockage et des débits requis par les systèmes d'information. Les principaux avantages des matériaux organiques sur leurs concurrents inorganiques sont les suivants :

- une plus grande facilité de mise en œuvre,
- une plus grande variabilité des structures chimiques,
- une fragilité liée à leur bas point de fusion et la sensibilité à la lumière.

C'est pourquoi toute l'attention s'est focalisée sur les composés minéraux jusqu'à ce que des études soient effectuées sur des dérivés du benzène. Celles-ci ont montrés que les susceptibilités non linéaires pouvaient être élevées [4-17].

Les molécules qui se sont révélés particulièrement intéressants pour leurs propriétés optiques appelées chromophores sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire (**push-pull**).

En général, ces molécule présentent des hyper polarisabilités du second ordre qui peuvent être évaluées expérimentalement par la méthode « **EFISHG** » (**Electric-Field-Induces Second Harmonic**) [18] et ont la structure générale .



Où (D) est un groupement électro-donneur et (A) est un groupement électro-accepteur placés en position conjuguée, ce qui favorise une interaction de résonance avec un transfert de charge important à travers le cycle aromatique.

Ces considérations montrent qu'il est important d'étudier la densité électronique précise des molécules composant le matériau organique non linéaire même s'il ne s'agit que de la distribution des charges de la molécules dans son état fondamental. L'ingénierie moléculaire qui prélude à la conception de ces nouveaux matériaux repose sur des résultats obtenus par des mesures physiques (charges nettes atomiques, moments dipolaires moléculaires).

Il est important d'obtenir ces résultats directement par des mesures sur le matériau. Ainsi, à partir d'un spectre de diffraction des rayons X à basse température correctement enregistré et corrigé, des erreurs systématiques, il est possible d'accéder à ces données en utilisant plusieurs méthodes reposant sur différents formalismes. La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux.

Ondes électromagnétiques :

Les ondes lumineuses sont des ondes électromagnétiques. Dans le vide, une telle onde est classiquement représentée par un couple de champs de vecteurs : le champ électrique \vec{E} (exprimé en $V \cdot m^{-1}$) et le champ magnétique \vec{H} (exprimé en $A \cdot m^{-1}$). Ces deux champs ne sont pas indépendants, leur relation faisant notamment intervenir les caractéristiques du milieu de propagation. La direction définie par le champ électrique s'appelle la direction de polarisation de l'onde électromagnétique. Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu matériel homogène, les champs lumineux ont pour effets possibles d'induire dans la matière une polarisation \vec{P} , une aimantation \vec{M} et une densité de courant \vec{J} [19].

Le seul effet est finalement de nature électrique et se traduit par l'apparition d'une polarisation du matériau sous l'influence du champ électrique de l'onde. Ce nouveau champ de polarisation P est localisé dans le milieu diélectrique et peut avoir plusieurs origines dont les principales sont les suivantes :

- *la polarisation électronique traduit la modification de la répartition des charges internes à chaque atome ; sous l'effet du champ électrique, les barycentres des charges positives du noyau et négatives du nuage électronique se dissocient, donnant naissance à un moment dipolaire induit,*
- *la polarisation ionique correspond, sous l'effet du champ électrique, au déplacement des ions au sein de l'édifice auquel ils appartiennent,*
- *la polarisation d'orientation apparaît lorsque le milieu comporte des entités polaires dont le moment dipolaire est susceptible d'être réorienté sous l'action du champ électrique.*

Dans certains milieux ordonnés, certaines propriétés optiques fondamentales ne sont plus les mêmes dans toutes les directions de l'espace. Ces milieux sont alors désignés comme optiquement anisotropes. Pour ces matériaux, les tenseurs de susceptibilité électrique linéaire, de permittivité diélectrique relative et d'indice de réfraction ne peuvent pas s'écrire sous forme scalaire, comme c'est le cas pour les matériaux optiquement isotropes [20]. Ce sont en fait des tenseurs de rang 2, qui présentent des propriétés hermitiennes assurant notamment qu'il existe toujours une base orthogonale dans laquelle leurs expressions sont diagonales.

Absorption de la lumière :

La loi de Beer – Lambert, aussi connue comme la loi de Beer-Lambert-Bouguer et chez les francophones parfois même simplement comme la loi de Bouguer, est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse. La loi de Beer-Lambert établit une proportionnalité entre concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution. Cette loi fut découverte par Pierre Bouguer en 1727 puis reprise par Lambert en 1760 et finalement Beer en 1852 introduisit la concentration, lui donnant la forme sous laquelle elle est le plus souvent utilisée.

L'intensité d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ traversant un milieu subit une diminution exponentielle en fonction de la nature chimique du milieu traversé et de la longueur du chemin optique parcouru dans ce milieu :

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

Où α désigne le coefficient d'absorption linéaire du milieu (en cm^{-1})

et l l'épaisseur du milieu traversé (en cm^{-1})

dans un milieu homogène et isotrope, la loi de Beer-Lambert peut également s'exprimer ainsi :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) = \varepsilon l c$$

Où T désigne la transmittance de la solution (sans unité), A l'absorbance (sans unité), ε le coefficient d'absorption molaire (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) s'exprimant à λ et T données, et C la concentration molaire de la solution (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Dans certains cas, lorsque le milieu est fortement absorbant à la longueur d'onde λ , l'absorption peut prendre un caractère non linéaire l'expression de la transmittance devient alors :

$$T = \frac{\alpha e^{-\alpha l}}{\alpha + \beta I_0 (1 - e^{-\alpha l})}$$

Où β désigne le coefficient d'absorption non linéaire (en $\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$)

Equation d'onde en ONL :

La lumière ou plus généralement l'onde électromagnétique se propageant dans un milieu matériel est décrite par les équations de Maxwell. Celles-ci s'écrivent, dans le système d'unités CGS, sous la forme [21] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{div}(\vec{D}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi \rho \\ \text{div}(\vec{B}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \\ \text{rot}(\vec{E}) = \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \text{rot}(\vec{H}) = \vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \end{array} \right.$$

\vec{D} et \vec{B} désignent respectivement les vecteurs de l'induction électrique et magnétique, \vec{E} et \vec{H} les champs électrique et magnétique, \vec{J} le vecteur densité de courant, ρ la densité de charge et C la vitesse de la lumière dans le vide.

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \end{cases}$$

Ces équations sont complétées par les équations de constitution sous la forme

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad \text{et} \quad \vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$$

Où \vec{P} et \vec{M} désignent respectivement les polarisations électrique et magnétique.

Les milieux étudiés étant des diélectriques non magnétiques, \vec{M} est nul. On a alors $\vec{B} = \vec{H}$

On peut alors en déduire la relation suivante :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$$

En remplaçant le vecteur de l'induction électrique D par son expression, nous obtenons l'équation d'onde en ONL.

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}$$

Polarisation macroscopique :

La bonne caractérisation de la polarisation d'un milieu est indispensable si l'on veut pouvoir modéliser correctement les processus non linéaires qui sont en jeu dans un dispositif expérimental. L'état de polarisation du milieu étudié dépend de l'onde électromagnétique incidente mais surtout de la susceptibilité, ou fonction réponse, du milieu. En effet, lorsque la lumière traverse un milieu matériel, il se produit des échanges d'énergie entre lumière et matière. Aux faibles intensités lumineuses, ces interactions se traduisent en particulier par la modification de la vitesse de phase de la lumière et par divers phénomènes de diffusion (Brillouin, Raman, Rayleigh).

L'interaction de la matière avec un champ électrique \vec{E} est liée à la force de Lorentz : les charges positives qui constituent la matière (noyaux) se déplacent sous l'action de cette force dans le sens du champ électrique alors que les charges négatives (électrons) se déplacent en sens inverse. L'action du champ consiste ainsi à écarter symétriquement de leur position d'équilibre, les charges de signe opposé. Le champ électrique induit donc des dipôles électriques et polarise la matière. La relation liant la polarisation au champ électrique

s'écrit [20] :

$$\vec{P}_i(\vec{r}, t) = \chi_{ij}^{<1>} \vec{E}_j(\vec{r}, t)$$

où $\chi_{ij}^{<1>}$ désigne la susceptibilité électrique linéaire du milieu, souvent notée χ . Dans ces conditions, la lumière se propage selon l'équation suivante :

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$$

où ε désigne la permittivité diélectrique ($\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$).

En considérant une onde plane monochromatique, les solutions de l'équation sont du type :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

où l'amplitude du vecteur d'onde constant \vec{k} est désignée par la relation :

$$k^2 = \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2}$$

Dans le cas d'un milieu sans perte, χ et ε sont réels. L'introduction de la vitesse de propagation dans le milieu par l'expression $k^2 = \omega^2 / v^2$ conduit à l'indice de réfraction linéaire n_0 du milieu :

$$n_0 = \frac{c}{v} = \sqrt{\varepsilon}$$

il résulte de l'hypothèse de réponse locale et instantanée du milieu matériel que le moment dipolaire, induit au point \vec{r} et l'instant, dépend essentiellement de la valeur instantanée de l'intensité du champ électrique en ce point. Lorsque le champ électrique est celui de la lumière il peut être modélisé comme une onde électromagnétique oscillant à très haute fréquence. Le champ électrique engendre alors la création d'un ensemble de dipôles oscillants à des fréquences optiques. Si l'onde lumineuse est supposée assez intense pour que l'amplitude du champ électrique incident soit non négligeable face à l'amplitude du champ électrique atomique ($\approx 10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$), alors le champ électrique incident écarte les charges de plus en plus loin de leur position d'équilibre. On peut faire une description simple de ce phénomène par une analogie mécanique en représentant cette liaison par un ressort reliant la masse du noyau à celle de l'électron. Lorsque l'on tire modérément et périodiquement sur ce ressort (on applique un champ électrique), l'allongement de ce dernier est proportionnel à la force appliquée (le moment dipolaire est proportionnel au champ électrique). Si l'on tire trop fort ou que la fréquence est résonnante avec celle du système, l'allongement devient une fonction non linéaire de la force appliquée.

Dans ces conditions, la relation reliant l'allongement à la force peut être développée en puissances de la force. De même, dans le système d'unités CGS, la polarisation \vec{p} se développe en puissances du champ électrique comme

$$\vec{p} = p_i(\vec{r}, t) = \chi_{ij}^{<1>} E_j(\vec{r}, t) + \chi_{ijk}^{<2>} E_j E_k(\vec{r}, t) + \dots$$

- $\chi_{ij}^{<1>}$ désigne la susceptibilité électrique linéaire du premier ordre (tenseur de rang 2) et décrit les phénomènes de l'optique linéaire (réfraction et diffusion de la lumière,). Les parties réelle et imaginaire sont respectivement liées à l'indice de réfraction linéaire n_0 et à l'absorption linéaire du matériau.
- $\chi_{ijk}^{<2>}$ la susceptibilité électrique non linéaire du second ordre (tenseur de rang 3 et nul dans des milieux centrosymétriques) et décrit les effets non linéaires du deuxième ordre (l'effet Pockels, la génération de second harmonique).
- $\chi_{ijkl}^{<3>}$ la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre (tenseur de rang 4) et décrit les effets non linéaires du troisième ordre. Les parties réelle et imaginaire sont respectivement liées à l'indice de réfraction non linéaire n_2 et à l'absorption à deux photons β (l'effet Kerr optique, la génération de troisième harmonique,).
- $\chi_{ijkl}^{<n>}$ la susceptibilité électrique non linéaire du $n^{\text{ième}}$ ordre (tenseur de rang $n+1$) et décrit les effets non linéaires du $n^{\text{ième}}$ ordre.

Polarisation microscopique :

Les susceptibilités $\chi_{ijk}^{<n>}$, définies de manière macroscopique comme étant la réponse d'un milieu à un signal optique, peuvent être reliées aux paramètres moléculaires du milieu comme les niveaux d'énergie ou les moments dipolaires. Dans le cas d'un système constitué de N entités identiques soumises à l'excitation d'une irradiation optique et dans l'hypothèse où l'interaction entre chaque entité et la lumière est indépendante de l'interaction des autres (on néglige les interactions entre les dipôles induits), le système est considéré comme homogène et à réponse locale. A l'application des grandeurs microscopiques, le vecteur de la polarisation électrique non linéaire dans la fonction du champ électrique externe appliqué devient :

$$\vec{P} = N \alpha \cdot \vec{E}loc + \beta \cdot \vec{E}^2 loc + \gamma Eloc + \gamma \cdot \vec{E}^3 loc + \dots$$

où N désigne la densité volumique des particules (nombre de particules par unité de volume), \vec{E}_{loc} le champ électrique local, α^* la polarisabilité linéaire, β^* l'hyperpolarisabilité optique du premier ordre et γ^* l'hyperpolarisabilité optique du second ordre (rencontrée souvent sous le terme γ).

En appliquant l'approximation du champ local de Lorentz-Lorentz dans le cas d'un matériau supposé non polaire et isotrope, et dans le domaine des hautes fréquences (> 1 THz), on obtient :

$$\vec{E}_{loc} = f_w \vec{E}$$

où f_w désigne le facteur de correction du champ électrique local de Lorentz intervenant au point où se trouve la molécule et exprimé par la relation suivante : $f_w = \frac{n_w^2 + 2}{3}$

où n_w désigne l'indice de réfraction linéaire du milieu la pulsation w .

Dans le cas particulier d'un soluté dissous dans un solvant non polaire (à faible moment dipolaire) pour donner une solution, la relation entre l'hyperpolarisabilité optique du second ordre du soluté et la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre de la solution peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\gamma_{soluté} = \frac{\chi_{solution}^{-3} M_{soluté}}{f_w^4 N_A C_{soluté}}$$

Où $M_{soluté}$ désigne la masse molaire du soluté, N_A la constante d'Avogadro ($N_A = 6\,022\,1023 \text{ mol}^{-1}$.) et $C_{soluté}$ la concentration massique du soluté

I.2. Méthodes de calcul :

Au début du XXIème siècle, les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [22], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires.

Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique établies dans ce nouveau cadre. Au cours de ce chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité d'autre part.

I . 2 . A . Méthodes ab initio :

I . 2 . A . 1 . Généralités

I . 2 . A . 1 . 1 . Hamiltonien Moléculaire

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde satisfaisant à l'équation de Schrödinger [23] :

$$H\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (\text{I.A.1})$$

Dans un grand nombre de cas, l'hamiltonien H n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions : l'une dépend des coordonnées \vec{R} des noyaux et \vec{r} des électrons et l'autre dépend uniquement du temps :

$$\Phi = \psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \Theta(t) \quad (\text{I.A.2})$$

On est, dans ce cas, amené à résoudre une équation stationnaire :

$$H\Psi = E.\Psi \quad (\text{I.A.3})$$

L'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase :

$$\Theta(t) = \exp\left\{-i \frac{E}{\hbar} t\right\} \quad (\text{I.A.4})$$

Le terme défini en (I.A.4) ne joue aucun rôle dans le calcul des quantités physiques et n'est en Général pas considéré.

Le passage d'une approche classique à une approche quantique amène à définir un Hamiltonien (ici non relativiste). Dans le cas d'un agrégat isolé, on écrit celui-ci, en unités atomiques ($\hbar = e^2 = m_e = 1$), comme suit :

$$H = -\sum_{A=1}^M \frac{\Delta_A}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta}{2} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I.A.5})$$

où A, B, ..., désignent les noyaux et i, j, ..., les électrons.

Les deux premiers termes de l'équation sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux T_{Noy} et des électrons T_{el} ; les autres termes sont des termes d'interaction de Coulomb pour chaque paire de particules chargées : terme de répulsion noyau-noyau $V_{noy-noy}$, terme d'attraction électron-noyau V_{el-noy} et terme de répulsion électron-électron V_{el-el} .

Une solution exacte de l'équation (I.A.3) est impossible dans le cas de systèmes polyélectroniques. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrice s'associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée

I.2.A.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [24]. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds

que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes.

La fonction d'onde électronique $\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$, dépend explicitement alors des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des \vec{R} . L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons.

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des Mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde Ψ_{el} ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes décroissements de surfaces d'énergie potentielle .

I.2.A.2. Méthode de Hartree-Fock :

Cette méthode est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio* (basées sur la fonction d'onde). Il n'existe de solutions exactes à l'équation (I.A.3) que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes polyélectroniques et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne – termes de la forme $(1/r_{ij})$ – qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses autres partenaires. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen. Cette approximation est nommée principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock (HF) tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule.

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde Ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater [25].

Ce déterminant est constitué de fonctions mono-électroniques nommées spin-orbitales et s'applique aux systèmes à couches dites "fermées" – correspondant au cas où tous les électrons sont appariés. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace ϕ_i (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées :

$$\alpha(s) = \frac{1}{2} \text{ et } \beta(s) = (-\frac{1}{2})$$

La densité de spin étant nulle pour un système à couches fermées, le système est ainsi symétrique par rapport à ces deux valeurs ce qui rend possible la description d'une paire d'électrons en fonction d'une même orbitale ϕ_i .

De cette manière, le déterminant polyélectronique associé au système à N électrons est constitué de $\frac{N}{2}$ orbitales $\left\{ \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{\frac{N}{2}} \right\}$ sachant que deux spin-orbitales du déterminant

comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spins différentes. Ceci permet donc de vérifier le principe de Pauli [26] qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace. La fonction d'onde polyélectronique s'écrit donc :

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1)\dots\phi_1\beta(1)\dots\phi_{N/2}\alpha(1)\dots\phi_{N/2}\beta(1) \\ \phi_1\alpha(2)\dots\phi_1\beta(2)\dots\phi_{N/2}\alpha(2)\dots\phi_{N/2}\beta(2) \\ \dots \\ \dots \\ \phi_1\alpha(n)\dots\phi_1\beta(n)\dots\phi_{N/2}\alpha(n)\dots\phi_{N/2}\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.1.6)$$

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde Ψ est appelé Hartree-Fock Restreint [27,28]. Le modèle HF fournit un point de départ, soit pour faire des approximations supplémentaires comme dans le cas des méthodes semi-empiriques, soit pour ajouter des déterminants supplémentaires générant des solutions qui convergent vers une solution aussi proche que possible de la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique.

La théorie Hartree-Fock utilise le principe variationnel [29] permettant d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique Ψ sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte Ψ_0 d'où $\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0$, E_0 représentant la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte.

Pour un système non dégénéré, l'égalité n'est atteinte que lorsque Ψ est identique à Ψ_0 . L'énergie de la fonction d'onde exacte peut ainsi servir de borne limite inférieure à l'énergie calculée pour n'importe quelle autre fonction d'onde antisymétrique normalisée. Ainsi, le déterminant de Slater optimal est obtenu en cherchant le minimum énergétique et en minimisant le terme $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$.

A partir de la fonction d'onde définie en (I.A.6), on aboutit pour les orbitales à des équations mono électroniques de la forme

$$\left\{ \begin{array}{l} f(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i \cdot \varphi_i(1) \\ f(1) = h(1) + V_{\text{eff}} = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \end{array} \right\} \quad (\text{I.A.7})$$

L'index 1 renvoie à la position d'un électron et insiste sur le caractère mono électroniques des différents opérateurs. Le terme V_{eff} représente le potentiel moyen dans lequel se déplacent les électrons. Il est constitué d'une somme d'opérateurs de Coulomb J_a et d'échange K_a définis comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_a(1) = \int_2 \varphi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(2) . dr_2 \\ K_a(1)\varphi_i(1) = \left[\int_2 \varphi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(2) . dr_2 \right] \varphi_a(1) \end{array} \right\} \quad (\text{I.A.8})$$

L'opérateur de Coulomb $\mathbf{J}_a(\mathbf{i})$ représente le potentiel lié à la distribution de charge moyenne des électrons. L'opérateur d'échange $\mathbf{K}_a(\mathbf{i})$ n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme mais il est présent car les particules élémentaires, telles que les électrons, ne sont pas discernables. De plus, une partie importante de l'opérateur d'échange sera une correction à l'erreur d'auto-interaction présente dans le terme de Coulomb.

Il sera donc possible d'écrire l'expression de l'énergie électronique en fonction de h, J et K :

$$E^{RHF} = \langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{I.A.9})$$

Les équations de Hartree-Fock (I.A.9) sont trop complexes pour permettre une résolution directe par des techniques d'analyse numérique. Il est donc nécessaire d'effectuer une transformation supplémentaire qui sera plus adaptée. Pour ce faire, une nouvelle approximation consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions monoélectroniques $\{\chi_\mu\}$: c'est l'approximation LCAO de l'anglais *Linear Combination of Atomic Orbitals*. Ces fonctions de base sont en général centrées sur les noyaux des différents atomes de la molécule. Ainsi, les orbitales peuvent s'écrire sous la forme :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \cdot \chi_\mu \quad i=1,2,\dots,k \quad (\text{I.A.10})$$

Le calcul des OM se ramène donc à la détermination des coefficients $C_{\mu i}$. Le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des $\frac{N}{2}$ orbitales de plus basses énergies.

A partir de l'équation précédente, il est possible de réécrire l'égalité (2.1.7) sous la forme :

$$\sum_v C_{vi} \int \chi_\mu^*(1) f(1) \chi_v(1) dr_1 = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \int \chi_\mu^*(1) \chi_v(1) dr_1 \quad (\text{I.A.11})$$

On aboutit ainsi aux équations de Roothaan et Hall [30,31] qui s'écrivent comme suit :

$$\sum_{v=1}^K (F_{\mu v} - \varepsilon_i D_{\mu v}) C_{vi} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, k \quad (\text{I.A.12})$$

Avec comme définition de $F_{\mu v}$ et $S_{\mu v}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{\mu v} = \int \chi_{\mu}^*(1) f(1) \chi_v(1) dr_1 \\ S_{\mu v} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_v(1) dr_1 \end{array} \right\} \quad (\text{I.A.13})$$

La forme matricielle de l'expression (2.2.13) devient donc :

$$FC = SC\varepsilon \quad (\text{I.A.14})$$

où chaque élément est une matrice :

- ε est une matrice diagonale des énergies orbitales : chacun de ces éléments ε_i représente l'énergie orbitale d'un électron de l'OM φ_i
- F est la matrice de Fock représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale.
- S est la matrice recouvrement représentant le recouvrement entre chaque orbitale.
- C est la matrice constituée des coefficients des orbitales moléculaires sur les fonctions de base.

Etant donné que la matrice de Fock F dépend des coefficients de la matrice C , l'équation (I.A.14) n'est pas linéaire et doit être résolue de manière itérative à l'aide de la procédure nommée champ auto-cohérent ou Méthode SCF de l'anglais *Self-Consistent Field*. Lorsque cette procédure converge, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales d'où le nom de la technique. Les solutions produisent un ensemble d'orbitales qui sont, soit occupées, soient vides et le nombre total d'orbitales est égal au nombre de fonctions de base utilisées.

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais *Restricted Hartee-Fock* et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais *Unrestricted Hartee-Fock* [32-33].

Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites "fermées" contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale.

Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites « ouvertes » et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin α et β . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

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

I.2.A.3. Fonctions de base :

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

Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies d'après l'équation (I.A.8) comme des combinaisons linéaires de fonctions monoélectroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs.

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

- Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais *Slater Type Orbitals* [34]
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais *Gaussian Type Orbitals* [35]
 - Les fonctions de base numérique
 - Les ondes planes

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

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}\exp\{-\xi r\} \quad (\text{I.A.15})$$

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

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

Les orbitales de type Gaussienne peuvent être formulées comme suit :

$$\chi_{\mu}(r-R_A) = p(r-R_A) \sum_p d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |r-R_A|) \quad (\text{I.A.16})$$

où g_p et $P(r)_p$ sont définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} g_p(\alpha, r) = \exp\{-\alpha.r^2\} \\ P(r) = C.x^n.y^m.z^l \end{array} \right\} \quad (\text{I.A.17})$$

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

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale, les primitives à petit exposant – qui sont diffuses – ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les STO [36].

On peut ainsi définir les bases suivantes :

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

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

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

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

A partir de là, les bases dites de Pople [37,37] sont de type Split Valence et définies par :

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

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

I.2.A.4 . Formulation de la corrélation électronique :

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que la quantité E_{HF} est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. En effet, la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. La corrélation entre deux électrons de spins parallèles (dite de Fermi) est en partie décrite dans les méthodes Hartree-Fock. Outre cette corrélation de Fermi, il existe, par ailleurs, la corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons.

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

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} < 0$$

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

Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est nécessaire de pouvoir le prendre en compte pour le calculs des propriétés d'un système moléculaire – contenant, en particulier, des ions métalliques - et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique.

Avant de présenter les différentes approches permettant de tenir compte de ces effets de corrélation électronique, il est utile d'introduire les concepts de corrélation dynamique et de corrélation statique.

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

I . 2 . B . La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

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

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

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

I . 2 . B . 1. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité :

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

Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

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

I . 2 . B. 1 .1. Densité électronique :

Lors du précédent chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [39], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

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

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (\text{I.B.1})$$

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

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

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

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

I . 2 . B. 1 .2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn :

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $v_{ext}(r)$ fixe complètement l'hamiltonien H_{el} . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé. Qu'en est-il maintenant si nous considérons le point de vue électronique ? Il existe deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel

extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [40] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique.

Le potentiel $V_{ext}(r)$ est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$.

Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_α) et des charges nucléaires (Z_α), par ajout de la densité électronique (ρ), nous pouvons construire l'hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde Ψ_{fond} et à l'énergie E_{fond} fondamentale propres de ce système :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \quad (\text{I.B.2})$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, $E = E[\rho]$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N, v_{ext}) de celles qui ne le sont pas

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr \\ E[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{el-noy}[\rho(r)] \\ F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \end{cases} \quad (\text{I.B.3})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{el}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $v_{el-el}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous pouvons extraire de V_{el-el} la partie classique, énergie de Hartree $v_{el-el}^{cla}[\rho]$.

$$v_{el-el}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{I.B.4})$$

I.2.B.1.3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème [2] que nous pouvons énoncer de la façon suivante: l'énergie $E[\rho_{test}]$ associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r) dr = N$ et associée à un potentiel extérieur v_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{fond}]$.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\psi]$ [41,42]. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai.

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad (I.B.5)$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe v_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

I.2.B.1.4. Equations de Kohn-Sham : Approche orbitale :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, F_{HF} , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes (T_{el} et V_{el-el}) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham [43] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :

- ✓ Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons (Ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (ϕ_i).
- ✓ Détermination de la densité électronique à travers la sommation de $|\phi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par r ;
- ✓ L'énergie cinétique (T_{el}) et l'énergie potentielle (V_{el-el}) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique. L'énergie cinétique classique (T_{el}^{ind}) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique (V_{el-el}^{cla}) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste (énergies cinétique et potentielle non-classiques) a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, E_{xc} [44-46]. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle

contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte :

$$E_{xc} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (V_{el-el} - V_{el-el}^{ind}) = T_{el}^{dep} + V_{el-el}^{ncla} \quad (\text{I.B.6})$$

- Ce terme d'échange-corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la Fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_{el}[\rho]$ et $V_{el-el}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{el}^{ind}[\rho]$ et $V_{el-el}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange-corrélation. Ce terme
- correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus

petit, E_{xc} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

➤ L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel (V_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes (T_{el}^{ind}) avec un terme dépendant du potentiel effectif ;

➤ Ce potentiel effectif (v_{eff}) contient le potentiel externe (V_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel

d'échange-corrélation (v_{xc}) défini comme :

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{I.B.7})$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn-Sham:

✓ La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(r) \rightarrow v_{eff}[\rho(r)] = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + v_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I.B.8})$$

✓ La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger Monoélectroniques dans le but d'obtenir les ϕ_i

$$V_{eff}(r) \rightarrow \left[-\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{I.B.9})$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde Monoélectroniques :

$$\phi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{I.B.10})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière Auto cohérente.

I.2.B.2. Traitement de l'échange et de la corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

Logiciels

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique avec pour chacun, des spécificités que nous allons détailler dans ce paragraphe.

Pour le travail de thèse présenté dans ce manuscrit, nous avons essentiellement utilisé le programme ADF (*Amsterdam Density Functional* en anglais) développé dans les années 70 par Baerends et collaborateurs [57] et constamment amélioré depuis. Ce logiciel se base sur un processus de calcul itératif analogue à la procédure SCF décrite dans le précédent chapitre et utilise une approche dite "fragmentée" de telle sorte que :

- Le système polyatomique à calculer est construit conceptuellement à partir de fragments qui peuvent être de simples atomes ou des éléments de taille plus importante comme des ligands, des groupes fonctionnels ou des molécules.
- Les orbitales monoélectroniques moléculaires sont calculées comme combinaisons linéaires d'orbitales de fragments.
- Les analyses de l'énergie de liaison se font en termes de propriétés de fragments, l'énergie totale du système étant référencée par rapport à celle de la somme des fragments.

Le programme ADF dispose initialement d'une grande variété de fonctionnelles d'échange corrélation et permet également d'incorporer les effets relativistes au sein des calculs soit par le biais d'une approche scalaire soit par l'inclusion des termes de spin-orbit. Les fonctionnelles locales (LDA) disponibles avec ce logiciel sont Xalpha et VWN.

Les fonctionnelles semi-locales (GGA) disponibles sont :

- Pour la partie échange : B88 , PW86 , PW91
- Pour la partie corrélation : P86 , PW91, LYP .

Certaines de ces fonctionnelles contiennent à la fois les parties d'échange et de corrélation dans leur implémentation : c'est notamment le cas de PW91 ou BLYP.

Depuis 2006, il est à noter la possibilité d'utiliser les fonctionnelles hybrides de type B3LYP ou O3LYP. Cette implémentation trouve tout son intérêt pour ce qui concerne, notamment, le calcul de propriétés magnétiques comme nous le verrons par la suite.

Les bases utilisées par ADF sont des orbitales de type Slater dont la gamme varie de la base minimale à la qualité type TZ2P (base Triple Zeta associée à deux fonctions de polarisation contribuant à déformer le nuage électronique). Ce programme permet ainsi de générer des bases de très haute qualité quand la situation le requiert.

Les fonctionnalités d'ADF permettent l'évaluation des points suivants:

- Minimums d'énergie
- Etats de transition

- Chemins réactionnels
- Fréquences de vibrations de spectres I.R
- Effets de solvant
- Propriétés moléculaires - observables issues des spectroscopiques R.M.N, R.P.E,

Il existe d'autres logiciels de chimie quantique, utilisés pour les calculs DFT comme présenté dans le tableau ci-dessous :

Logiciel	Provenance	Base	Fonctionnalités
Gaussian	USA	Gaussienne	<ul style="list-style-type: none"> • Le plus populaire et le plus usité • Idéal pour les systèmes à couches fermées • Plusieurs méthodes disponibles : <ul style="list-style-type: none"> - HF : RHF, UHF, ROHF,... - DFT : LDA, GGA, hybrides - Møller-Plesset, CI, CASSCF
Orca	Allemagne	Gaussienne	<ul style="list-style-type: none"> *Plusieurs méthodes disponibles : <ul style="list-style-type: none"> - HF : RHF, UHF, ROHF,... - DFT : LDA, GGA, hybrides - Møller-Plesset, CI, CASSCF - Semi-empiriques : AM1, PM3, ZINDO, MNDO,... *Prédiction des propriétés moléculaires, électroniques et magnétiques d'atomes, molécules et clusters : <ul style="list-style-type: none"> - calculs des états excités (TDDFT) - modélisation de paramètres spectroscopiques (RPE, RMN, Mössbauer, IR et Raman, ...)

Tableau I.B.1 : divers logiciels de chimie quantique

Gaussian :

Dans la série Gaussian des programmes de structures électronique, nous allons utiliser la version 2003. Se basant sur les lois basiques de la mécanique quantique, Gaussian prédit de nombreuses propriétés d'atomes, et de molécules et aussi des réactions chimiques. (Ces propriétés sont principalement: les énergies, la structure, les fréquences et la symétrie des

vibrations des systèmes moléculaires, en même temps que de nombreuses propriétés moléculaires.

En conclusion, elle est utilisée pour étudier molécules et réactions dans une large gamme de conditions. Incluant ainsi, à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, (intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition. Les nouvelles fonctionnalités améliorées de ce programme sont :

- L'examen de la réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM).
- L'étude de systèmes périodiques (méthodes PCB).
- La prédiction de spectres d'Infra Rouge et Raman.
- La modélisation des effets de solvant sur les réactions et les propriétés moléculaires (PCM).

Ainsi, Gaussian 03 peut être utilisé pour modéliser un grand nombre de propriétés tels que:

-Les énergies de formation en utilisant un grand nombre de méthodes de calculs, incluant ceux de la mécanique moléculaire (AMBER, Dreiding, UFF). Et les méthodes semi-empirique (AM1, PM3,...), et *ab initio* (Hartree-Fock, PM2, PM4, ...). La théorie de la fonctionnelle de la densité (B3LYP, MPWPW91, B3PW91 ...), la méthode de Coupled Cluster, et des méthodes de haute précision comme G2, G3, CBS-QB3 et W1U.

-Les géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes) la recherche de structure moléculaire ou cristalline.

-Les spectres de vibration, incluant IR, intensités Raman.

Les propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constants de couplage RMN.

-Les spectres de molécules chirales : rotations optiques, VCD et ROA

- Les tenseurs G et autres contributions aux spectres hyperfins

En fin, avec Gaussian 03 nous pouvons entreprendre l'étude des composés et réactions dans une grande gamme de conditions. En phase gazeuse et en solution à l'état solide, en utilisant la fonction de Condition Limités Périodiques (PCB), et aussi les états excités peuvent être étudiés avec plusieurs méthodes : CASSCF et DFT, TDDFT.

Gauss View 03 :

GaussView 03 est une interface graphique pour Gaussian 03. Avec GaussView nous pouvant construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. Nous pouvant également l'utiliser pour mettre en place et lancer vos calculs Gaussian 03, et pour visualiser nos divers résultats.

GaussView 03 comprend un excellent constructeur de molécules, permettant une construction rapide, même pour des grosses molécules :

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

Gauss View 03 comporte des interfaces graphiques faciles d'utilisation, même pour les types d'input Gaussian les plus compliqués: définition des couches d'ONIOM, spécification des unités cellulaires pour les calculs PCB (conditions périodiques), sélection des orbitales pour les calculs CASSCF, et bien d'autres. Ainsi, ces jobs peuvent être lancés directement, et les résultats des calculs peuvent être examinés dans tout les cas que soit :

- Structures et symétries optimisées.
- Orbitales moléculaires, avec la possibilité de les manipuler.
- Densités électroniques, potentiels électrostatiques et autres surfaces.
- Spectres IR et Raman, avec des modes normaux associés et type de symétrie.
- Optimisation de géométrie animée, IRC (Coordonnées de Réaction Intrinsèques) et résultats de trajectoire

I.3. Interaction des rayons X avec la matière :

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 interfèrent, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions privilégiées.

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

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

Relation dans la quelle x est le vecteur de diffusion :

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

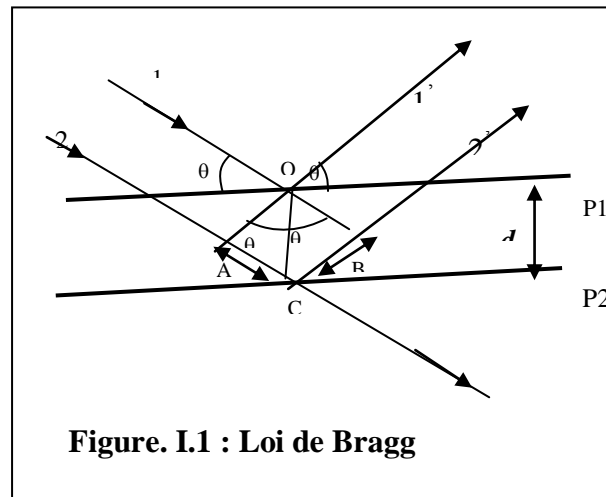
Les grandeurs I_0 , a et LP représentent respectivement l'intensité de l'onde incidente, la longueur de diffusion de l'électron et le facteur de Lorentz-polarisation.

$F(\vec{x})$ et $G(\vec{x})$ sont respectivement le facteur de structure et la fonction d'interférence. Cette dernière prend une valeur non nulle à l'intérieur d'un domaine centré sur un nœud du réseau réciproque tel que $\vec{x} = \vec{H}$ 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) [47].

$$I_{Bragg} = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 \cdot |F(\vec{H})|^2 \quad [\text{I.3.1}]$$

Les électrons sous l'action du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente, sont mis en vibration et se comportent comme étant des oscillateurs. Ils émettent ainsi un rayonnement de même longueur d'onde dans l'espace environnant. Les ondes diffusées donnent, par interférences, des pics de diffraction dans des directions bien déterminées.

Considérons deux plans réticulaires parallèles entre eux P1 et P2, d étant la distance minimale entre ces des plans et θ l'angle d'incidence. Les électrons, supposés en O et C (figure I.1), sous l'action du champ électromagnétique oscillant vont se mettre à vibrer.



Pour la direction particulière où les rayons 1' et 2' émergent avec l'angle θ , on aura un maximum d'intensité si les ondes sont en phase. Evaluons la différence de marche entre 1, 1' et 2, 2' ($AC+CB=2AC$). On aura un maximum si la différence de marche est égale à un entier de longueur d'onde λ [48].

$$\text{Soit : } 2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad [I.3.2]$$

Cette expression exprime la loi de Bragg. Par rapport au faisceau incident, diffracté fait un angle 2θ et le plan en position de réflexion est bissecteur de l'angle entre le faisceau incident et celui diffracté.

I.3.2 . 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_j dépendant directement de la position de l'atome j dans la maille.

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\varphi_j) \quad [I.3.3]$$

N : Le nombre d'atome par maille ;

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

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

$$\varphi_j = 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) \quad [I.3.4]$$

Cette somme des contributions de chaque atome peut se représenter dans le plan complexe par des vecteurs (Figure I.2).

Le facteur de structure s'écrit :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp i2\pi(h.x_j + k.y_j + l.z_j) \quad [I.3.5]$$

Ou encore :

$$F(hkl) = \sum_j f_j [\cos 2\pi(h.x_j + k.y_j + l.z_j) + i \sin 2\pi(h.x_j + k.y_j + l.z_j)] \quad [I.3.6]$$

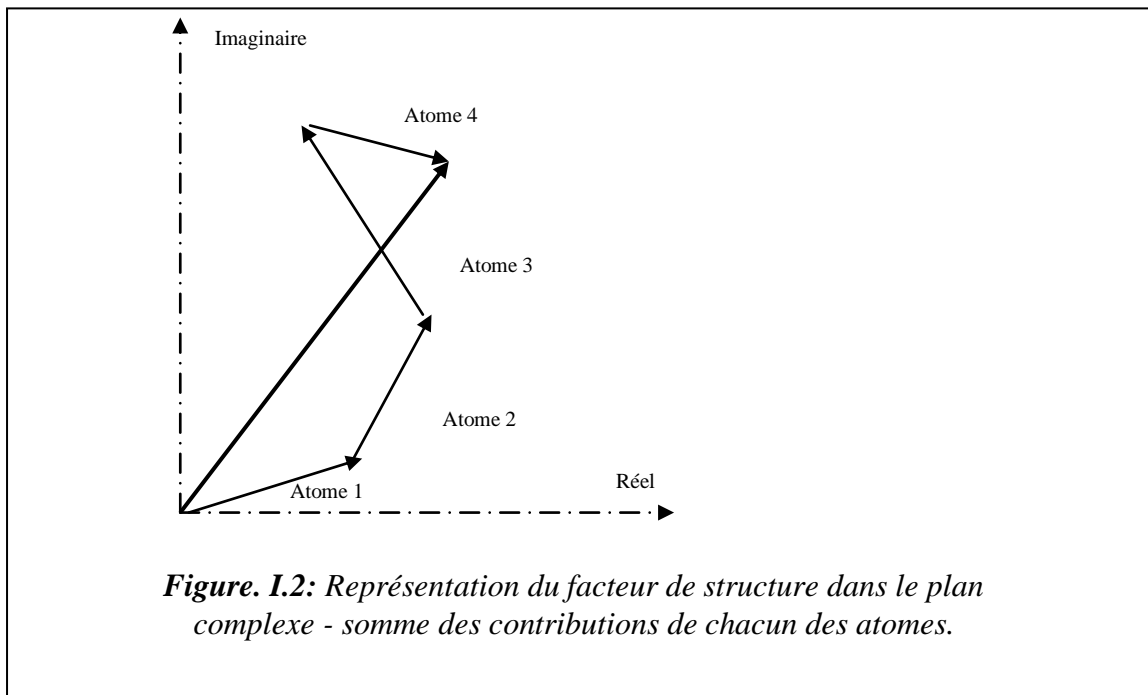
$$F(hkl) = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

On a alors :

$$\tan \varphi_j = \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad \text{et} \quad |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$$

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

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\varphi_{hkl}} \quad [I.3.7]$$



I.3.3. 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 :

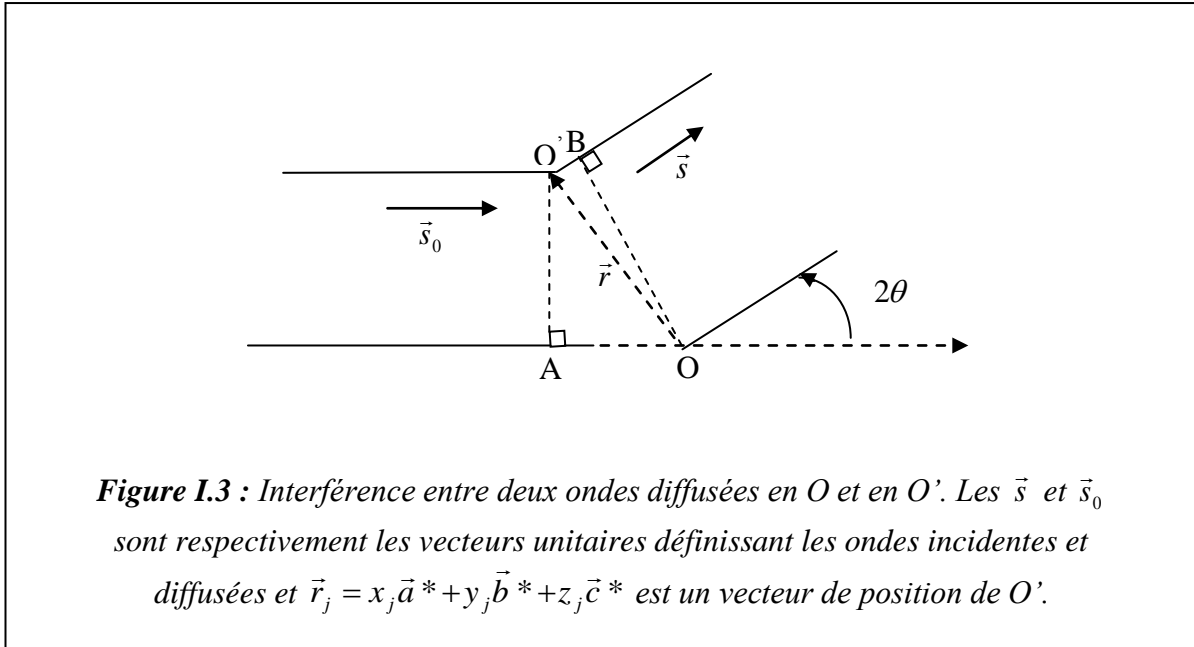
$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \quad [I.3.8]$$

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 :

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r} \quad [I.3.9]$$



Le vecteur de diffusion, qui indique dans l'espace réciproque 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

$$\phi = 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r} \quad [1.3.10]$$

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

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{i\phi} d\vec{r} = I_i r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad [1.3.11]$$

Cette expression, mathématiquement parlant, 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 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

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 .

I.3.3.1. Modèle de Pseudo-Atomes Rigides :

Modèle des atomes sphériques :

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

Dans ce modèle, les facteurs de diffusion des atomes libres sont incorrects à cause de la déformation. Toutefois, imperfection est en partie corrigée par les facteurs de température et on observe un assez bon accord entre facteur de structure observés et calculés obtenus dans l'affinement par la méthode des moindres carrés [49,50].

I.3.4. 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 des ces atomes autour de leur position d'équilibre au sein de la maille ont pour effet de diminuer l'amplitude du facteur de structure.

La figure I.5 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 $\theta > 30^\circ$.

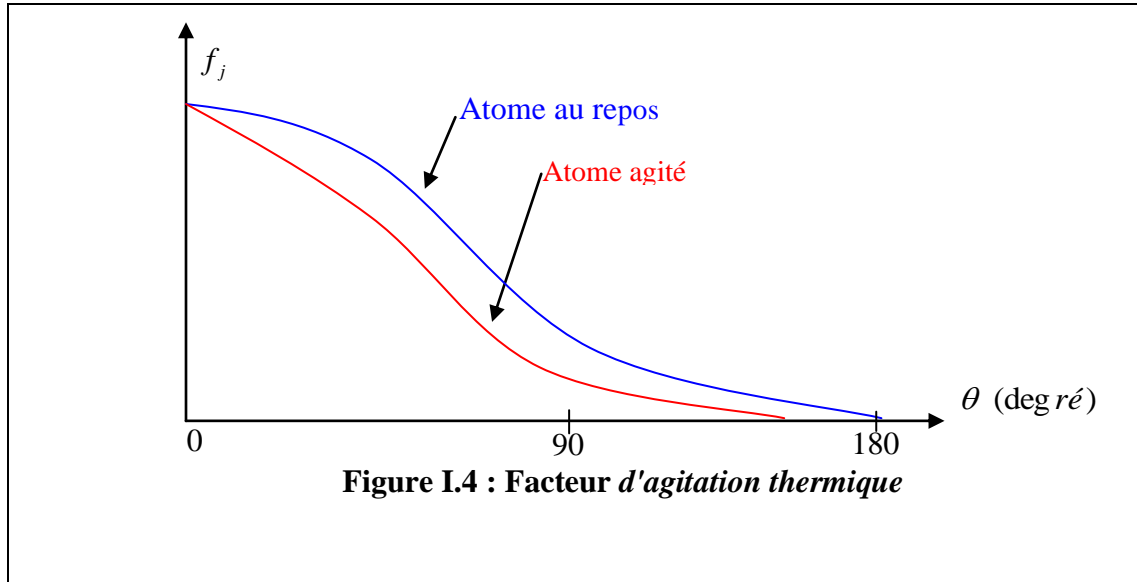
Le facteur de structure s'écrit alors:

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \times T_j \quad [\text{I.3.12}]$$

Avec T_j le facteur de température donne par la moyenne :

$$T_j = \langle \exp(2\pi i(\vec{U}_j \cdot \vec{H})) \rangle \quad [\text{I.3.13}]$$

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 :

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

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 :

$$\vec{H} \cdot \vec{U}_j = H_1 U_1 + H_2 U_2 + H_3 U_3 \quad [I.14]$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (hU_1 + kU_2 + lU_3)^2 \rangle$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (h^2 U_1^2 + k^2 U_2^2 + l^2 U_3^2 + 2hkU_1 U_2 + 2hlU_1 U_3 + 2klU_2 U_3) \rangle$$

Ou encore, en notation matricielle :

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i U_i U_j H_j \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i \langle U_i U_j \rangle H_j \right\rangle$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i U_{ij} H_j$$

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

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

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

Alors l'atome j a un déplacement quadratique moyen isotrope (même agitation dans les différentes directions). Le facteur de température s'écrit :

$$T_i = \exp[-8\pi^2 \cdot U_j \cdot |H|^2] = \exp\left[-2\pi U_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad [\text{I.3.15}]$$

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 .

$$B = \exp\left[-2\pi^2 B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad [\text{I.3.16}]$$

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.

CHAPITRE II

Détermination de structure

II .1. Structure de la molécule $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (molécule A) :

II.1.1. Modélisation moléculaire :

Dans cette partie du travail nous avons effectué les calculs avec deux méthodes : la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), et la méthode d'Hartrée – Fock (HF) en utilisant le logiciel GAUSSIAN version 2003 [25] pour déterminer la structure de la molécule $C_{12}H_{10}N_2O_2S$.

Nous avons effectué les calculs avec la base standard 6-31G(d) du logiciel GAUSSIAN. Les fichiers d'entrée pour les deux méthodes de calcul (Matrice Z) sont donnés dans l'annexe à la fin du manuscrit.

Le choix de ces méthodes est basé sur l'efficacité dans le traitement de ce type de molécules.

Energie de stabilité :

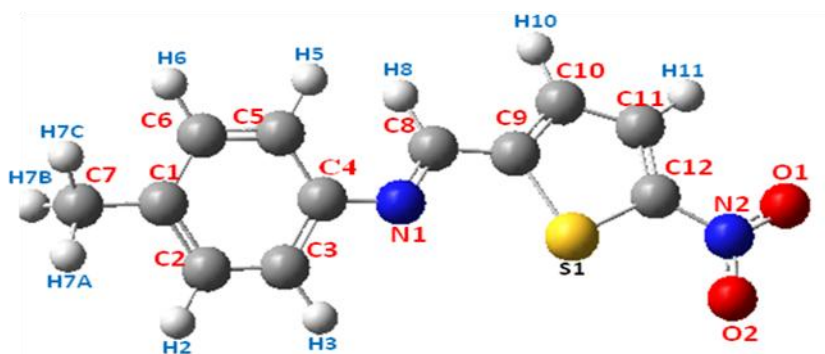
La première étape de calcul est de trouver la structure de la molécule la plus stable. Les résultats de l'énergie de stabilité obtenus par les deux méthodes sont comme suit :

Méthode	HF (6-31G(d))	DFT(B3LYP (6 - 31 G(d))
Energie	-1115.86 au	-1116.08 au

La conformation du $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ a été calculée à partir de deux méthodes DFT (B3LYP) et HF avec la base de calcul 6-31G(d). La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une énergie minimale - 1116.08 u .a. obtenue à partir de la méthode DFT/6-31G(d) alors que calculée à partir de HF 6-31G(d) a une énergie minimale de -1115.86 u .a.

Les géométries de la molécule $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ ont été optimisées en état fondamental par la méthode Hartree Fock et la méthode de théorie fonctionnelle de la densité DFT, utilisant les bases 6-31G (d).

La structure optimisée de la molécule A est illustrée sur la figure II.1 avec le nom de la molécule.



4-Methyl –N-[(5-nitrothiophen-2-ylmethylidene)] aniline

Figure II . 1 : Structure optimisée de la molécule A.

Positions des atomes non hydrogène :

Les positions des atomes non hydrogène de la molécule A obtenues par modélisation moléculaire sont regroupées dans le tableau II- 1.

Tableau II- 1 : Positions des atomes non hydrogène de la molécule A

Atome	x	y	z
C1	0.8690	0.4677	0.5031
C2	0.8223	0.6603	0.6354
C3	0.7234	0.6733	0.6396
C4	0.6687	0.4921	0.5094
C5	0.7146	0.2976	0.3851
C6	0.8133	0.2866	0.3781
C7	0.9767	0.4528	0.5053
N1	0.5678	0.4893	0.5027
C8	0.5155	0.6566	0.4484
C9	0.4119	0.6391	0.4541
C10	0.3482	0.8045	0.3978
S1	0.3550	0.3791	0.5422
C11	0.2508	0.7354	0.4203
C12	0.2429	0.5179	0.4939
N2	0.1555	0.4023	0.5318
O1	0.0807	0.5075	0.4963
O2	0.1690	0.2035	0.5963

Les positions atomiques hydrogène :

Les positions atomiques des hydrogènes de la molécule A sont regroupées dans le tableau II- 2.

Tableau II- 2 : Positions atomiques des hydrogènes de molécule A

Atome	x	y	z
H7A	1.0092	0.6138	0.5192
H7B	1.0029	0.3704	0.1823
H7C	1.0019	0.3609	0.8184
H2	0.8636	0.8013	0.7390
H3	0.6898	0.8230	0.7538
H5	0.6717	0.1579	0.2941
H6	0.8475	0.1356	0.2772
H8	0.5433	0.8198	0.3897
H10	0.3690	0.9716	0.3411
H11	0.1903	0.8413	0.3837

I.1.2. Diffraction X :

Introduction

Nous récapitulons le protocole d'acquisition des données avant la résolution structurale :

- La taille et la forme de la maille sont déterminées au moyen d'un diffractomètre CAD4.
- Les réflexions sont indexées et, à partir des extinctions systématiques, le réseau de Bravais ainsi que les éléments de symétrie de translation de la structure sont déterminés. Cette information permet de trouver le groupe d'espace ou d'avoir le choix entre deux ou trois possibilités.
- Les intensités des réflexions indexées sont mesurées et stockées dans un fichier de données.

Les données sont corrigées des effets géométriques et de polarisation.

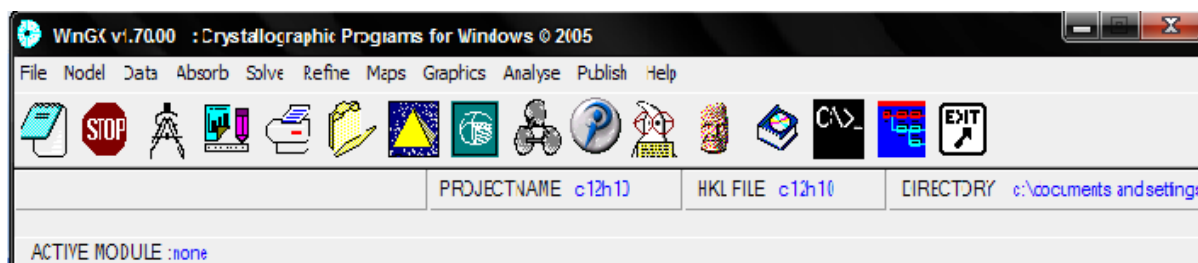
Finalement, les racines carrées des données corrigées sont extraites. Elles forment un ensemble de modules de facteur de structure observés.

Enregistrement des données :

Des monocristaux cylindriques de bonne qualité sont obtenus pour l'expérience. L'enregistrement des données expérimentales des rayons X est effectué sur le diffractomètre CAD4 Nonius utilisant le rayonnement monochromatique $\text{MoK}\alpha$ (50kV, 35mA). Le profil de chaque réflexion est enregistré point par point par la méthode de balayage pas à pas. Les données brutes ont été traitées par le formalisme R. H. Blessing. Le spectre a été systématiquement corrigé des phénomènes de Lorentz-Polarisation ainsi que l'absorption. Les conditions de mesures et les données expérimentales sont résumées dans le tableau II-3.

Mode opératoire :

La détermination structurale sera faite à l'aide du programme WINGX version 1.7, en fait, WINGX est une interface Windows qui regroupe des logiciels nécessaires aux traitements de la plus part des problèmes cristallographiques. La fenêtre de WINGX avec les différents menus, icônes possibles



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 géométrique (les distances ; angles ; polyèdres,)

Publish : crée le fichier filename.cif nécessaire pour la publication dans Acta Cryst

Help : aide des logiciels

Résolution structurale :

La structure proposée de la molécule $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ est la suivante :

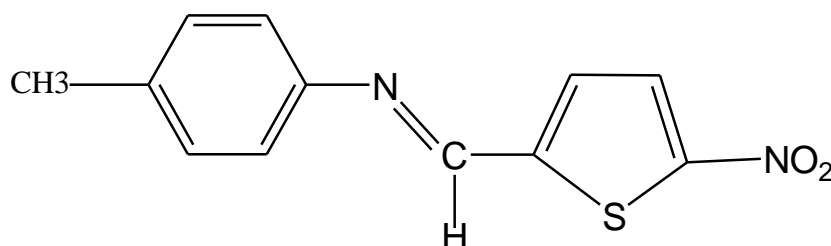


Figure II .2 : La formule développée de la molécule A

De cette formule développée, nous prenons la formule brute (chimique) du composé:

$C_{12}H_{10}N_2O_2S$, et comme masse volumique du composé (densité) une valeur égale à 0.36 g/cm^{-1} .

Détermination du nombre de molécules dans la maille (Z) :

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

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}}$$

$$z = \frac{\rho V}{M/N}$$

M: Masse moléculaire;

V: Volume de la maille;

N: Nombre d'Avogadro;

ρ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

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

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

$$\text{Où :} \quad a = 4.7606 \text{ \AA} ; \quad b = 22.415 \text{ \AA} ; \quad c = 10.7008 \text{ \AA}$$

$$\quad \alpha = 90.00^\circ ; \quad \beta = 92.566^\circ ; \quad \gamma = 90.00^\circ$$

$$\text{Soit } V = 1140.7 \text{ \AA}^3$$

La masse moléculaire du composé étant $M = 246.28 \text{ g / mole}$.

On trouve: $Z = 4$

Détermination du groupe d'espace :

Le groupe d'espace peut être déterminé soit par l'examen manuellement du fichier filename.hkl ou direct par le logiciel WING X :

Par l'examen direct du fichier filename.hkl :

L'examen attentif du fichier filename.hkl permet de :

- Rechercher les extinctions systématiques sur hkl dues au mode de réseau A, B, C, I, F ou R

- Rechercher les extinctions systématiques dues aux plans de glissement et aux axes hélicoïdaux.

Connaissant les règles d'extinctions systématiques, les Tables Internationales de Cristallographie [International tables, vol A, (1999)] permettent de proposer un ou plusieurs groupes d'espace. Cet examen n'a révélé aucune condition de réflexion.

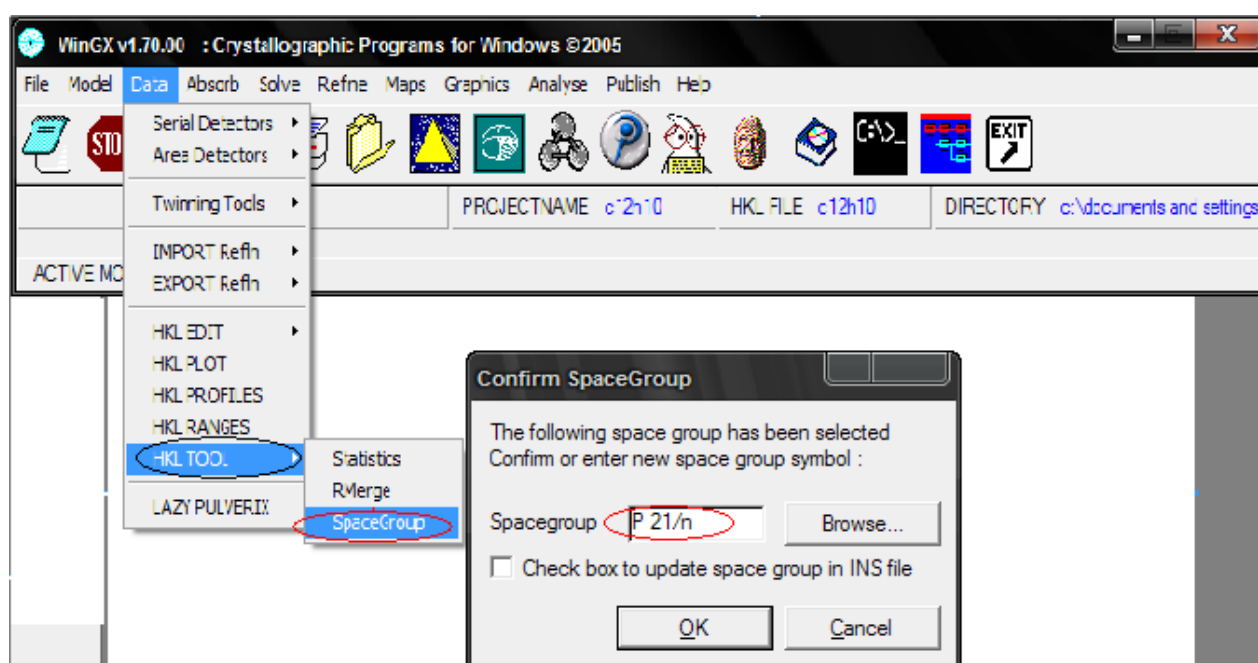
HKL : aucune condition

Le groupe d'espace étant alors : $P 2_1/n$

Nous avons ainsi, deux positions générales

Par le logiciel WINGX :

Dans la fenêtre WINGX cliquer sur le menu DATA puis HKL TOOL ensuite sur Space Group (groupe d'espace)



On voit bien que le groupe d'espace ($P 2_1/n$) est vérifié par le programme.

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le tableau suivant :

Tableau II.3. Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule A

PARAMETRES DE LA MOLECULE	
Température (k)	293
Formule chimique	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S
Masse moléculaire (g/mole)	246.28
PARAMETRES DE LA MAILLE	
a(Å)	4.7606
b(Å)	22.415
c(Å)	10.7008
α (degré)	90.000
β (degré)	92.566
γ (degré)	90.000
Z	4
Groupe d'espace	P 2 ₁ /n
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Volume (Å ³)	1140.70
Densité (g.cm ³)	0.72
DONNEES D'ENREGISTREMENT	
Nombre de réflexions mesurées	2693
H _{max}	6
K _{max}	29
L _{max}	14
H _{min}	-6
K _{min}	-29
L _{min}	-13
2-Théta _{max}	55.80

Stratégie des méthodes directes :

Avant d'entamer la résolution structurale, il est nécessaire de créer un fichier d'instruction filename.ins (input file) qui doit contenir, dans cet ordre, les informations suivantes:

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

Le fichier d'instruction pour la structure $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ est le suivant :

```
Fichier C12H10N2O2S.ins
TITL C12H10N2O2S
CELL  0.71073  4.7606  22.4150  10.7008  90.000  92.556  90.000
ZERR   1    0.0010  0.0010  0.0020  0.001  0.001  0.001
LATT  1
SFAC  C  H  N  O  S
UNIT  12 10 2  2  1
TREF
HKLF
HKLF 4
END
```

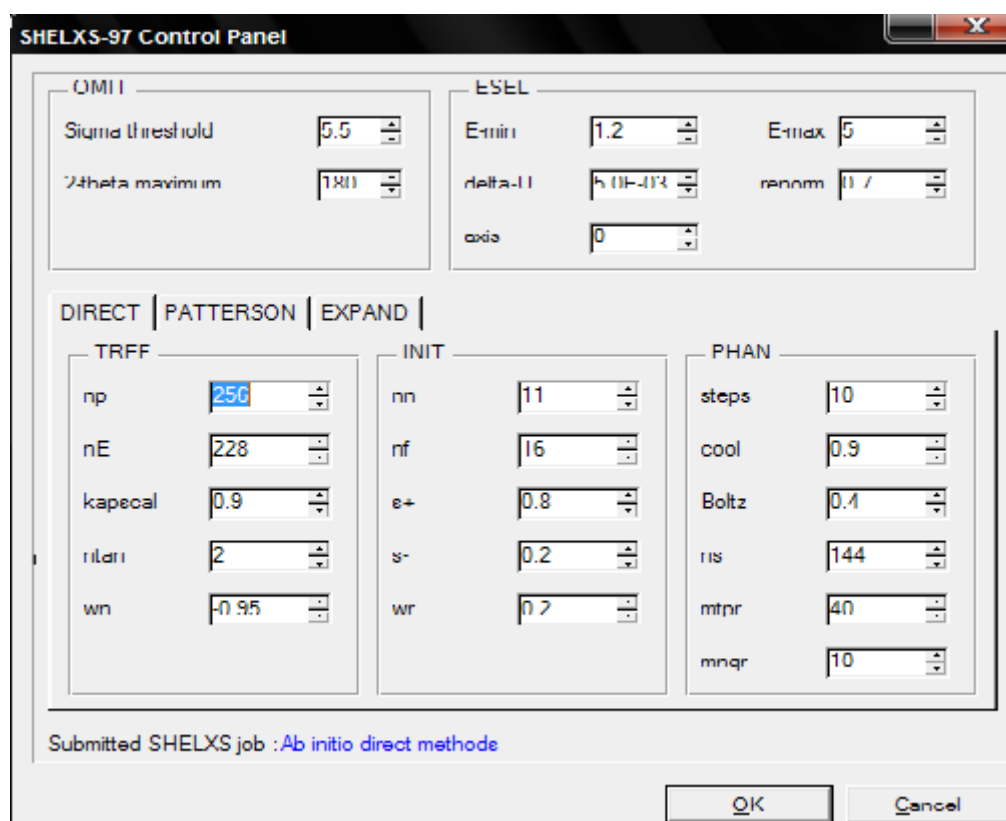
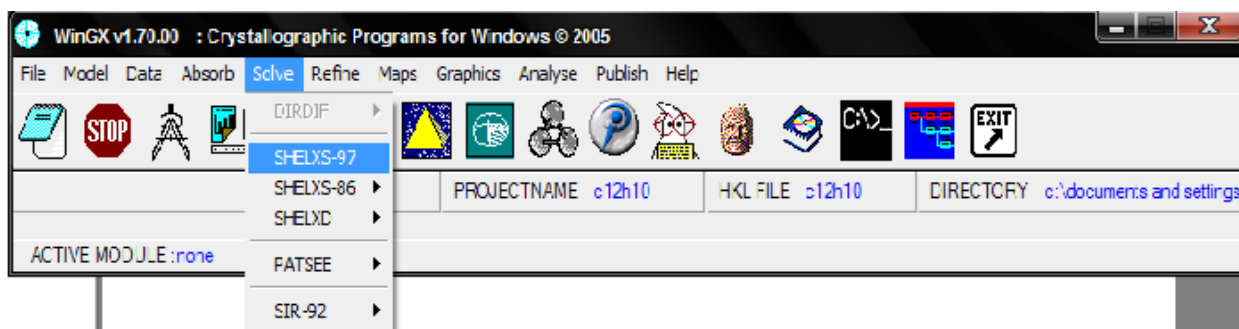
La procédure pour lancer le programme de la résolution structurale est la suivante :

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.

La figure II.3 montre le squelette de la molécule obtenue après le premier lancement du programme Shelxs. En utilisant la formule développée de la molécule proposée auparavant, nous pouvons identifier les pics de densité électronique.

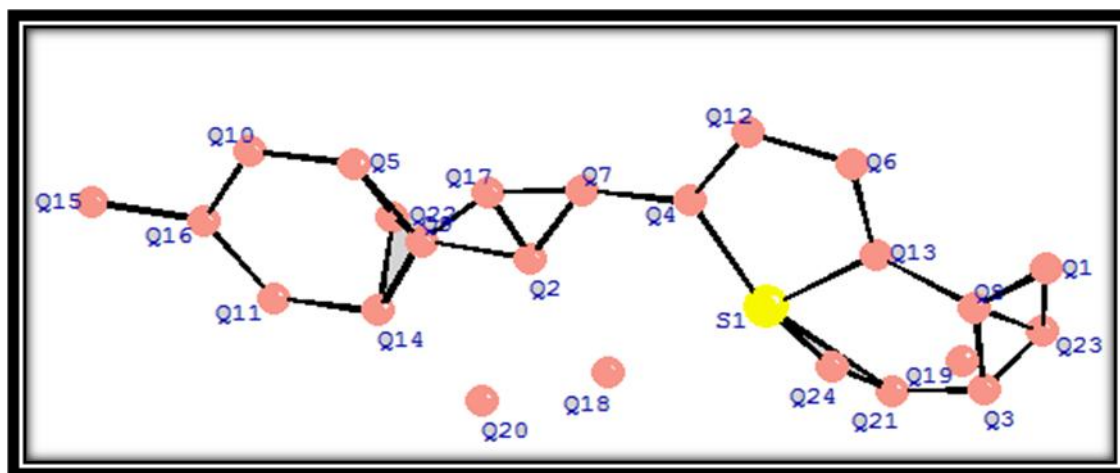


Figure II.3 : Pics de densité électronique

Nous remarquons que l'atome S1 est identifié directement par le logiciel, pourquoi ? Parce que ces pics sont caractérisés par l'intensité plus importante par rapport aux autres pics puisque ils sont considérés comme un atome lourd.

L'élimination des pics parasites a été basée sur les distances et angles de liaisons, ainsi que les valences des atomes. A titre d'exemple, les pics Q15 ; Q10 ; Q3 et Q8 sont identifiés comme pics parasites.

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

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

Les facteurs de confiance de la résolution sont reportés dans le tableau II.4.

Tableau II .4 Facteurs de confiance de la résolution

N_o	N_v	R
2699	155	0.0034

N_o : nombre de réflexions indépendantes observées

N_v : nombre de paramètres affinés

R : facteur de reliabilité

Donc le nombre de réflexions mesurées initial (N_o) est 2699 ; ainsi nous entamons l'affinement dans les conditions suivantes : **T = 113K** **R = 0.34%**

La structure finale obtenue après l'identification de tous les pics de densité, est illustrée sur la figure II.4.

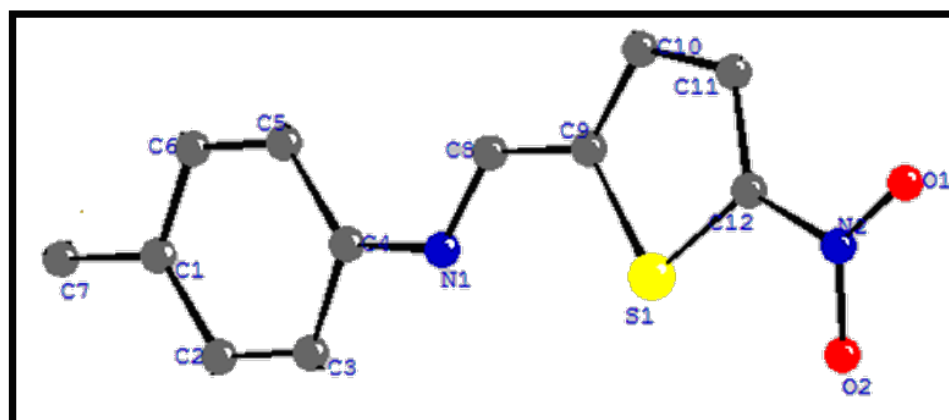


Figure II.4. Structure finale après résolution

Stratégie de l'affinement :

Le modèle structural obtenu par les méthodes directes est incomplet (dans le sens où tous les atomes n'ont pas été localisés). Il représente une première approximation brute de la structure réelle.

On montre ici l'application pratique à l'affinement de la structure assez simple du composé $C_{12}H_{10}N_2O_2S$, (groupe d'espace $P2_1/n$, $Z = 4$). La structure est résolue en utilisant le programme SHELXS. Les coordonnées de tous les 17 atomes (sauf les atomes d'hydrogène) de la molécule sont ainsi obtenues.

Les facteurs de structure calculés avec ce modèle, en supposant un facteur de température isotrope égal pour tous les atomes, donne un facteur résiduel (RE) égal à 0.0034. Cette valeur assez basse, indique que le modèle est probablement correct.

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

$$\sum_i^N w_i \left\| F_{O_i} - k_i F_{C_i} \right\|^2$$

Pour cela on utilise le programme SHELXL97 et son exécution nécessite la préparation de deux fichiers:

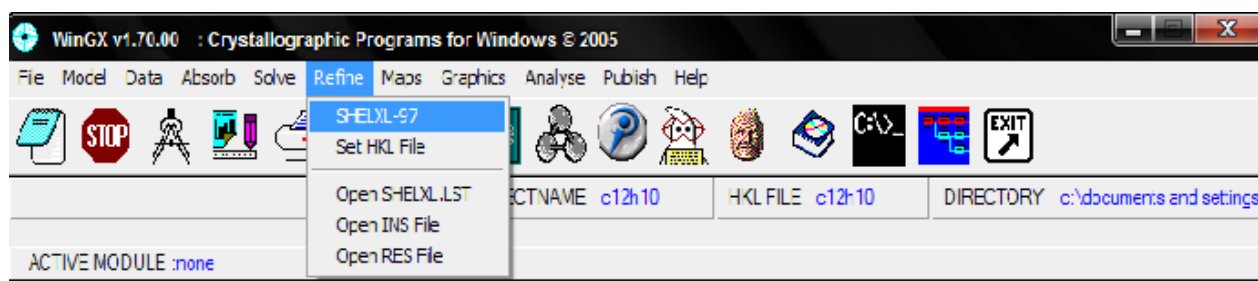
- Fichier *.ins*
- Fichier *.hkl*

L'avancement de l'affinement ainsi que sa validité sont suivis par le facteur de reliabilité **R** ; dépendant des paramètres:

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

Les démarches suivies pour lancer l'affinement des atomes lourds en utilisant toujours le package WINGX sont :

Dans la fenêtre de WINGX cliquer sur : SHELXL-97



Le programme SHELXL-97 affine les paramètres des atomes lourds utilisant la synthèse de Fourier différence et crée les fichiers *shelxl.lst* et *filename.res* :

- Le fichier *shelxl.lst* rassemble les détails de l'affinement.
- Le fichier *filename.res* contient les paramètres affinés des atomes lourds et ceux des atomes déduits de la synthèse de Fourier différence

L'affinement est réalisé en utilisant 2699 réflexions observées au moyen du système de programme SHELX. La formule donnant l'expression du facteur de structure:

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

Cette formule montre qu'elle se présente comme une équation à $9N$ variables. Chacun des N atomes a 9 paramètres: les trois coordonnées et les 6 composantes du facteur de température. En principe, $9N$ équations suffisent pour résoudre le problème.

En fait, on prend un nombre de valeurs de F_o étant un nombre d'équations supérieur dû aux erreurs sur F_o . Dans un tel affinement, il faut rester prudent car on ne peut traiter simultanément certains paramètres: il y arrive que des couplages mathématiques, entre variables se manifestent gênant lors de l'affinement ainsi le déroulement de cette procédure pour cette raison on affine successivement et séparément le facteur d'échelle les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique.

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

Le nombre de réflexions utilisées, N_o est réduit à 155. Dans cet affinement, le nombre de variables, N_v est égal à la convergence du paramètre affiné et le résultat de l'affinement est comme suit:

$$R = 3.93 \%$$

Nous avons ensuite procédé à l'affinement des positions atomiques x_j, y_j, z_j des atomes lourds du matériau à savoir, l'oxygène et le carbone. Le nombre de variables

devient alors $4N$ ($N = 12$ atomes de carbones + 2 atome de nitrogène + 2 atomes l'oxygène + 1 atome de soufre = 17 $\Rightarrow N_v = 68$).

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 diminue jusqu'à la valeur de 2.5%.

L'introduction du facteur de température propre à chaque type d'atome (**C, S, O**), nous conduit à effectuer l'affinement **isotrope** pour tous les atomes. Nous avons alors fixé les positions et laissé varier l'ensemble de U_{ii} .

Au cours de cette étape, on constate que le nombre de paramètres affinaibles N_v devient égale à $4N$: chacun des N atomes compte quatre variables: les trois coordonnées x, y, z et la composante du facteur de température.

A ce stade d'affinement le facteur de réliabilité R s'est fixé à la valeur de : $R = 1.2\%$.

On constate que l'agitation thermique isotrope a permis de réduire la valeur de R. 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 les trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique. A la convergence, le facteur R se trouve alors abaissé à une valeur de 0.34% .

A cette étape du travail, l'anisotropie a contribué de façon appréciable à faire chuter le facteur R. Les atomes d'hydrogènes sont introduits directement à leurs positions théoriques par considération de l'hybridation de l'atome porteur de ces hydrogènes. La carte **HFIX** avec sa simplicité nous a permis de positionner les 10 hydrogènes sans aucune difficulté.

Les positions des hydrogènes ne seront pas affinées; elles sont maintenues, fixes par rapport aux atomes auxquels ils sont attachés.

Les atomes d'hydrogènes sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope identique pour l'ensemble de ces atomes.

Ceci ne correspond pas bien évidemment à la réalité; mais il est très difficile de concevoir l'affinement des paramètres des atomes hydrogènes du fait que ce dernier est très pauvre en électrons.

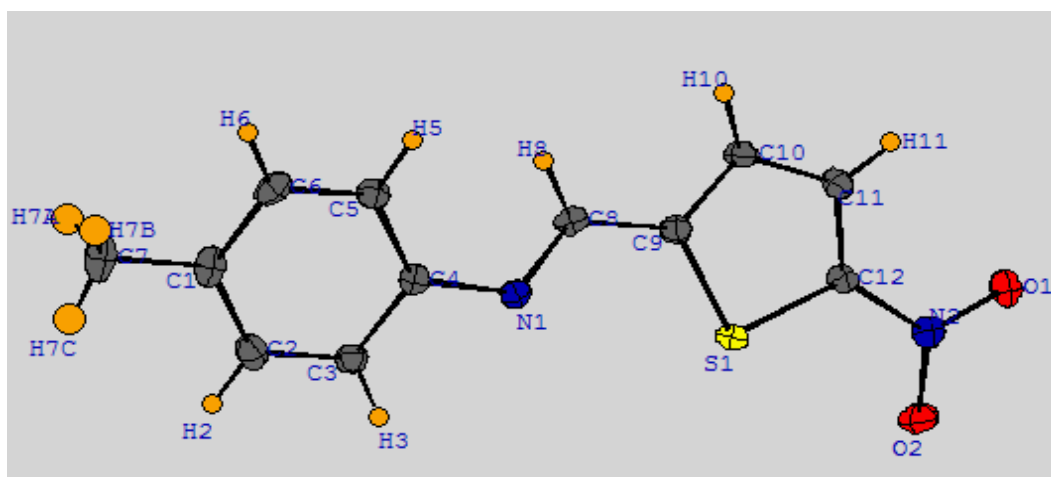
Nous avons vu le long de cette procédure d'affinement que la décroissance de R, au fur et à mesure que l'on avance vers la solution, est imprévisible.

Cependant, R 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 obtenus sont résumés dans le tableau II.5 :

Tableau II. 5: Paramètres de position des atomes non hydrogène de la molécule A.

Atomes	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>Z</i>
C1	1.3858	0.5138	0.2158
C2	1.1750	0.4632	0.2130
C3	1.0879	0.4370	0.1000
C4	0.8909	0.3911	0.0948
C5	0.7759	0.3696	0.2046
C6	0.8680	0.3949	0.3177
C7	1.0628	0.4411	0.3220
N1	0.5743	0.3224	0.2100
C8	0.4454	0.3055	0.1088
C9	0.2385	0.2577	0.1068
C10	0.1041	0.2347	0.0011
S1	0.1294	0.2236	0.0172
C11	-0.0895	0.1891	0.0264
C12	-0.0955	0.1790	0.1520
N2	-0.2748	0.1369	0.2114
O1	-0.4301	0.1056	0.1444
O2	-0.2638	0.1351	0.3272

**Figure II. 5.** Structure de la molécule A avec les atomes d'hydrogène.

Les paramètres positionnels des atomes d'hydrogène sont regroupés dans le tableau II. 6.

Tableau II. 6. Paramètres positionnels des atomes hydrogène de la molécule A.

Atomes	X	Y	Z
H7A	1.5510	0.5020	0.1704
H7B	1.4432	0.5230	0.3028
H7C	1.2998	0.5492	0.1763
H2	1.1207	0.4579	0.4005
H3	0.7965	0.3804	0.3935
H5	0.8337	0.3742	0.0164
H6	1.1645	0.4507	0.0248
H8	0.4559	0.3248	0.0327
H10	0.1382	0.2483	-0.0809
H11	-0.2003	0.1683	-0.0354

Les paramètres d'agitation thermique anisotrope des différents atomes de la molécule A sont regroupés dans le tableau II.7. La figure II.6 représente les ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes hydrogène sont représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

Tableau II. 7 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope de la molécule.

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0.0152	0.0167	0.0346	0.0031	0.0018	0.0011
C2	0.0223	0.0232	0.0244	-0.0011	-0.0025	-0.0017
C3	0.0191	0.0217	0.0187	-0.0004	-0.0002	0.0022
C4	0.0135	0.0163	0.0211	0.0022	0.0002	0.0010
C5	0.0202	0.0204	0.0185	0.0021	0.0007	-0.0005
C6	0.0198	0.0215	0.0260	0.0025	0.0062	0.0056
C7	0.0209	0.0203	0.0475	-0.0023	0.0047	0.0000
N1	0.0167	0.0170	0.0176	0.0014	0.0005	0.0009
C8	0.0198	0.0205	0.0167	0.0007	0.0022	0.0024
C9	0.0170	0.0190	0.0159	0.0018	0.0014	0.0004
C10	0.0212	0.0274	0.0140	-0.0010	0.0004	0.0013
S1	0.0187	0.0195	0.0135	0.0004	0.000	-0.0006
C11	0.0185	0.0226	0.0175	-0.0006	0.0006	-0.0032
N2	0.0205	0.0201	0.0194	0.0022	0.0018	0.0002
O1	0.0283	0.0274	0.0275	-0.0102	-0.010	-0.0022
O2	0.0314	0.0291	0.0173	-0.0007	0.0046	0.0028

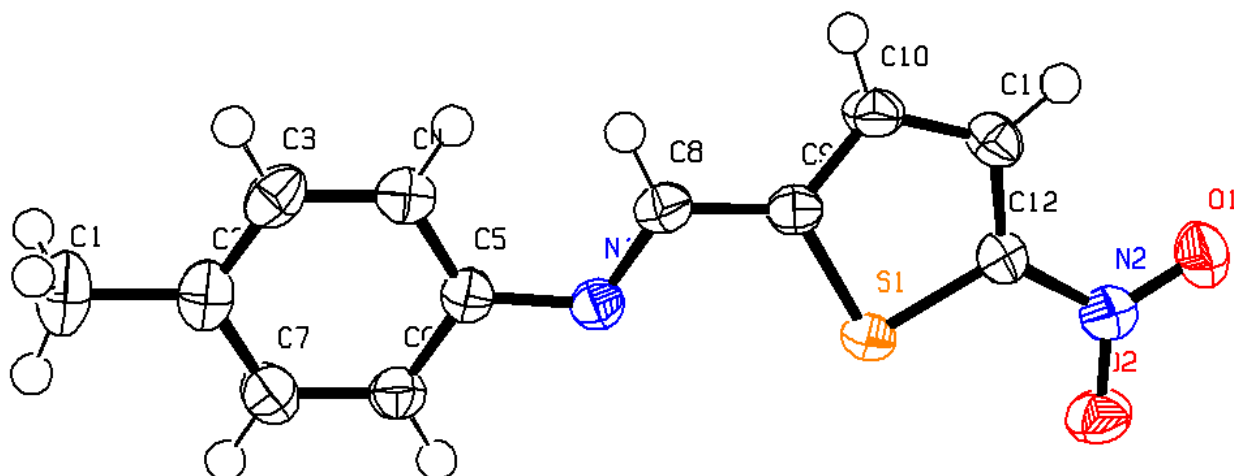


Figure II.6 : Ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes de la molécule A. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

La molécule A appartient au groupe d'espace $P2_1/c$ avec quatre motifs dans la maille élémentaire. La figure ci-dessous représente l'empilement moléculaire dans la maille élémentaire.

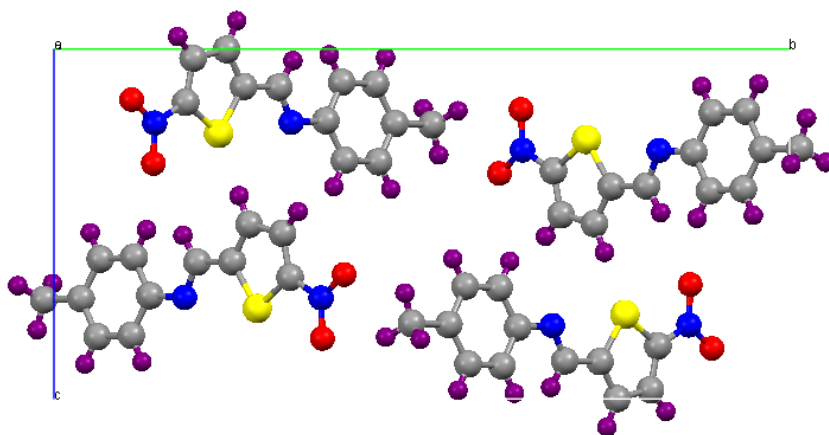


Figure II.7. Arrangement des quatre molécules dans maille élémentaire.

II.2. Structure de la Molécule $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (molécule B) :

Modélisation moléculaire :

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.

Les fichiers d'entrée (matrice Z) de l'optimisation de la structure de la molécule B sont donnés dans l'annexe à la fin du manuscrit.

Après avoir réalisé un calcul pour trouver une structure optimisée pour la molécule B, il est toujours nécessaire de confirmer si oui ou non vous avez trouvé le 'vrai' minimum de l'énergie pour la structure.

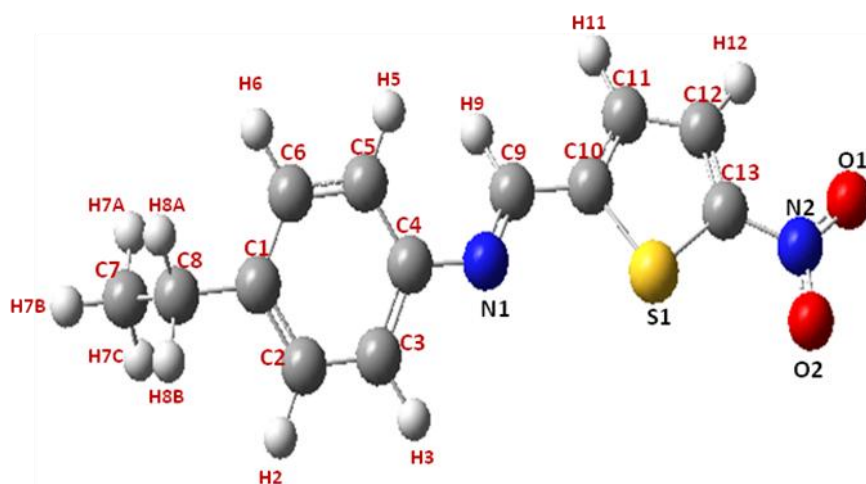
Nous avons effectué les calculs avec la base standard 6-31G(d) du logiciel GAUSSIAN.

En utilisant la méthode HF et DFT du même programme. Le choix de ces méthodes est dû à leur efficacité dans le traitement de ce type de molécule.

Méthode	HF (6-31G(d))	DFT(B3LYP (6 - 31 G(d))
Energie	-1154.88 au	-1155.16 au

La conformation du $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ a été calculée à partir deux méthode DFT (B3LYP) et HF avec jeux de bases 6-31G (d). La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une énergie minimale (- 1155.16 u .a) obtenue à partir de la méthode DFT 6-31G(d) alors que calculée à partir de HF 6-31G(d) a une énergie minimale de (- 1154.88 u .a.).

La géométrie de la molécule $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ a été optimisée à l'état fondamental par la méthode Hartree Fock et la méthode de théorie fonctionnelle de la densité DFT, utilisant la bases 6-31G (d). La structure optimisée qu'on va étudier est illustrée sur la figure II. 6 suivante :



2-Methyl-5-nitro-thiophene (4-ethylphenyl)-méthylène-aniline

Figure II. 8. Structure optimisée de la molécule B.

Le tableau suivant regroupe les paramètres positionnels des atomes non d'hydrogène de la molécule B.

Tableau II- 8: Positions des atomes non hydrogène de molécule B

Atomes	X	Y	Z
C1	0.8092	0.4633	0.4253
C2	0.7652	0.2837	0.5645
C3	0.6745	0.2795	0.5813
C4	0.6251	0.4590	0.4656
C5	0.6691	0.6392	0.3247
C6	0.7598	0.6399	0.3049
C7	0.9466	0.5603	0.7354
C8	0.9082	0.4683	0.4133
N1	0.5311	0.4391	0.4813
C9	0.4892	0.6274	0.5229
C10	0.3947	0.6299	0.5296
S1	0.3366	0.3861	0.4752
C11	0.3401	0.8093	0.5768
C12	0.2506	0.7524	0.5697
N2	0.1528	0.4135	0.4958
O1	0.0832	0.5363	0.5308
O2	0.1556	0.2012	0.4447
C13	0.2397	0.5308	0.5172

Le tableau suivant regroupe les paramètres positionnels des atomes d'hydrogène de la molécule B.

Tableau II- 9: Les positions atomiques hydrogène de molécule B

	x	y	z
H7A	0.9235	0.7281	0.7775
H7B	1.0181	0.5620	0.7234
H7C	0.9265	0.4591	0.9460
H8A	0.9294	0.5705	0.2046
H8B	0.9330	0.3012	0.3736
H2	0.8031	0.1445	0.6574
H3	0.6398	0.1389	0.6864
H5	0.6313	0.7764	0.2251
H6	0.7935	0.7794	0.1919
H9	0.5215	0.7882	0.5577
H11	0.3647	0.9755	0.6152
H12	0.1956	0.8650	0.6010

II.3. Structure de la Molécule $C_{14}H_{14}N_2O_2S$ (molécule C) :

Modélisation moléculaire :

Une optimisation de la géométrie va ajuster les longueurs des liaisons et des angles de la molécule $C_{14}H_{14}N_2O_2S$ jusqu'à ce qu'un minimum soit atteint. Ceci est la partie la plus basse de la surface d'énergie potentielle.

Les fichiers d'entrée (matrice Z) de l'optimisation de la structure de la molécule B sont donnés dans l'annexe à la fin du manuscrit.

Après avoir réalisé un calcul pour trouver une structure optimisée pour la molécule C, il est toujours nécessaire de confirmer si oui ou non vous avez trouvé le 'vrai' minimum de l'énergie pour la structure.

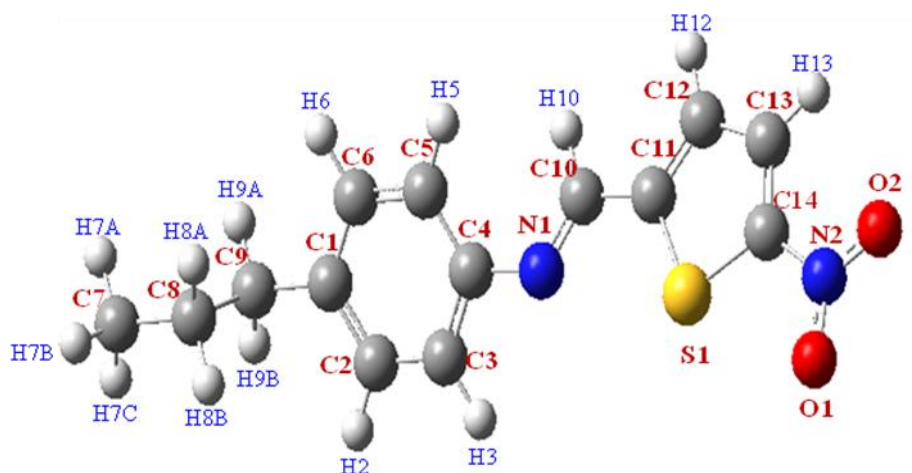
Nous avons effectué les calculs avec la base standard 6-31G(d) du programme GAUSSIAN.

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

méthode	HF (6-31G(d))	DFT(B3LYP (6 - 31 G(d))
Energie	-1180.01 au	-1194.25 au

La conformation du $C_{14}H_{14}N_2O_2S$ a été calculée à partir deux méthode DFT/B3LYP et HF avec jeux de bases 6-31G (d). La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une énergie minimale - 1194.25 u .a. obtenue à partir de la méthode DFT 6-31G(d) alors que calculée à partir de HF 6-31G(d) a une énergie minimale de - 1180.01 u .a.

Les géométries de la molécule $C_{14}H_{14}N_2O_2S$ ont été optimisées en état fondamental par le méthode Hartree Fock et la méthode de théorie fonctionnelle de la densité DFT, utilisant la bases 6-31G (d). La structures optimisées qu'on va étudié seront illustrées dans les figures II . 7 suivants :



2-Méthyl-5-nitro-thiophenemethylene-(4-propyl-phenyl)-aniline

Figure II. 9. Structure optimisée de la molécule C.

Les positions des atomes non hydrogène de molécule C sont regroupées dans le tableau II- 10 :

Tableau II- 10 : Positions des atomes non hydrogène de la molécule C

Atomes	x	y	z
C1	0.7624	0.4552	0.6098
C2	0.7210	0.2785	0.4636
C3	0.6354	0.2760	0.4395
C4	0.5885	0.4545	0.5547
C5	0.6298	0.6318	0.7026
C6	0.7155	0.6307	0.7296
C7	0.9887	0.5447	0.3237
C8	0.8943	0.5438	0.3068
C9	0.8558	0.4583	0.6290
N1	0.4997	0.4365	0.5309
C10	0.4608	0.6252	0.4897
S1	0.3156	0.3872	0.5196
C11	0.3715	0.6294	0.4752
C12	0.3206	0.8095	0.4272
N2	0.1420	0.4179	0.4844
O1	0.1439	0.2060	0.5310
O2	0.0767	0.5417	0.4467
C13	0.2358	0.7544	0.4257
C14	0.2246	0.5335	0.4726

Les positions atomiques des hydrogènes de la molécule C sont regroupées dans le tableau II-11 :

Tableau II- 11 : Positions des atomes hydrogène de la molécule C

Atomes	x	y	z
H7A	1.0101	0.6498	0.5247
H7B	1.0152	0.6054	0.0929
H7C	1.0122	0.3793	0.3673
H8A	0.8714	0.7098	0.2594
H8B	0.8736	0.4401	0.1020
H9A	0.8756	0.5632	0.8339
H9B	0.8890	0.2923	0.6757
H2	0.7570	0.1402	0.3709
H3	0.6028	0.1375	0.3288
H5	0.5938	0.7682	0.8017
H6	0.7471	0.7680	0.8479
H10	0.4919	0.7850	0.4611
H12	0.3446	0.9749	0.3944
H13	0.1843	0.8679	0.3922

CHAPITRE III

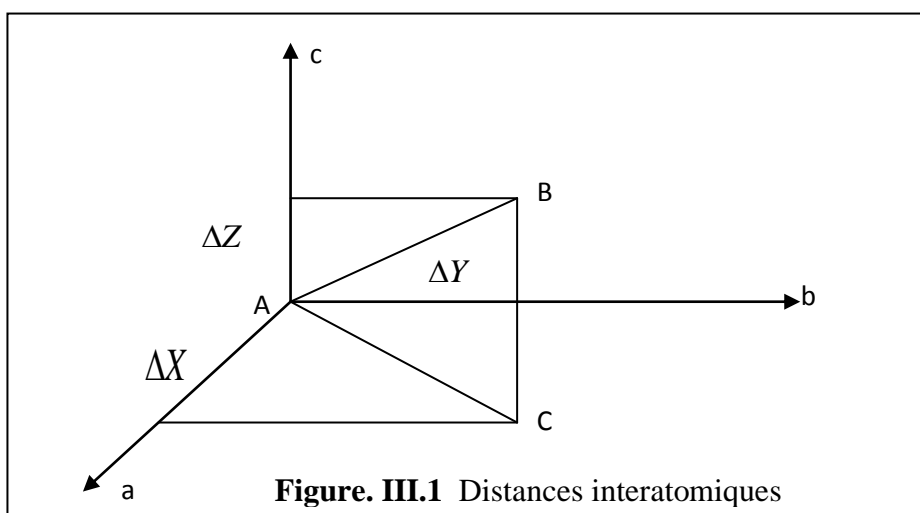
Analyse structurale

III. 1. Molécule A ($C_{12}H_{10}N_2O_2S$):

La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques x_j, y_j, z_j , mais le plus intéressant pour nous les chimistes est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. A cet effet, on décrit la structure par ses longueurs de liaisons, angles de valence ainsi que les angles de torsion.

III .1. 1. Longueurs de liaisons :

Soient $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ les différences de coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la figure ci-dessous; le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. \vec{AB} sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ et les coordonnées absolues $a\Delta X, b\Delta Y, c\Delta Z$ (figure III.1).



La longueur de la liaison AB est donnée par:

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

Le calcul des distances interatomiques hydrogène et non hydrogène, a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par deux méthodes Hartree-fock et DFT, utilisant la base 6-31G (d) et le programme SHELX 93.

Les distances interatomiques, sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Distances interatomiques de la molécule A

Distances (Å°)		6-31G(d)		Distances expérimentales (Å°)
Atome 1	Atome2	HF	DFT	
C7	C1	1.5256	1.5108	1.5130
C1	C2	1.3956	1.4052	1.3950
C1	C6	1.3890	1.4026	1.3910
C2	C3	1.3805	1.3913	1.3890
C3	C4	1.3966	1.4067	1.3900
C4	N1	1.4599	1.4039	1.4312
C5	C4	1.3912	1.4067	1.4050
C6	C5	1.3866	1.3948	1.3910
C8	N1	1.2818	1.2834	1.2770
C8	C9	1.4861	1.4501	1.4560
C9	C10	1.3491	1.3882	1.3740
C9	S1	1.7383	1.7441	1.7298
C10	C11	1.4421	1.4127	1.4110
C11	C12	1.3430	1.3767	1.3640
C12	N2	1.4881	1.4353	1.4398
S1	C12	1.7336	1.7377	1.7237
N2	O1	1.2811	1.2351	1.2271
N2	O2	1.2804	1.2370	1.2382

III . 1 . 2. Angle de valence :

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (figure II.2), le produit scalaire entre deux vecteurs \vec{AB} et \vec{AC} est donnée par:

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

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

$\Delta X_B, \Delta Y_B, \Delta Z_B$ sont les coordonnées de AB.

$\Delta X_C, \Delta Y_C, \Delta Z_C$ sont les coordonnées de AC.

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

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

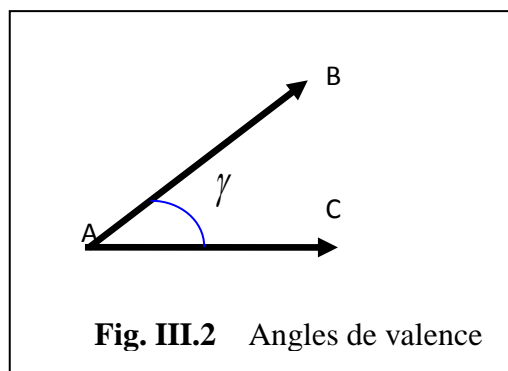


Fig. III.2 Angles de valence

Le calcul des angles de valence a été effectué à l'aide du programme GAUSSIAN par deux méthodes Hartree- Fock et DFT, utilisant la base 6-31G (d) et le programme SHELX 93.

Les angles de valence sont résumés dans le tableau III.2

Tableau III. 2. Angles de valence de la molécule A

Angles (°)			6-31G(d)		Angles expérimentales (°)
Atome 1	Atome 2	Atome 3	HF	DFT	
C1	C2	C3	120.89	121.22	121.15
C1	C6	C5	121.12	121.03	121.15
C2	C1	C6	118.45	118.11	117.78
C2	C3	C4	120.31	120.13	121.05
C3	C4	C5	119.12	119.07	118.01
C3	C4	N1	117.06	116.64	116.87
C4	N1	C8	124.73	124.76	118.86
C6	C4	N1	123.76	124.27	125.10
C6	C5	C4	120.09	120.42	120.55
C7	C1	C6	121.24	120.69	120.39
C7	C1	C2	120.57	121.18	120.39
N1	C8	C9	120.27	121.08	122.04
C8	C9	C10	126.28	126.88	125.35
C8	C9	S1	120.76	120.66	122.70
C9	C10	C11	112.63	113.77	113.47
C9	S1	C12	89.17	87.75	89.77
C10	C9	S1	112.95	112.44	111.94
C10	C11	C12	110.76	112.05	110.57
C11	C12	N2	124.92	124.92	125.62
S1	C12	N2	120.61	121.10	120.10
S1	C12	C11	114.48	113.97	114.25
C12	N2	O1	117.59	117.93	118.08
C12	N2	O2	117.87	117.96	117.65
O1	N2	O2	124.54	124.10	124.27

III .1 . 3. Angle de torsion :

Dans la description des molécules, on fait souvent intervenir l'angle de torsion : dans une chaîne d'atomes A, B, C, D, l'angle de torsion est l'angle dièdre entre les plans ABC et BCD.

Pour déterminer l'angle de torsion, on peut chercher l'angle entre les normales aux plans ABC et BCD. Ces normales sont obtenues en effectuant les produits vectoriels $\overrightarrow{AB} \wedge \overrightarrow{BC}$ et $\overrightarrow{CD} \wedge \overrightarrow{BC}$. On peut aussi utiliser la relation métrique dans le triangle AEF :

$$\cos\varphi = (AE^2 + EF^2 - AF^2) / 2.AE.AF$$

On a aussi : $AE = l_{12} \sin\theta_2$

$$EF = l_{34} \sin\theta_3$$

$$AF^2 = AD^2 - DF^2 = l_{41}^2 - DF^2$$

$$DF = EB + BC + DH$$

$$\cos\varphi = \frac{l_{12}^2 + l_{23}^2 + l_{34}^2 - l_{41}^2 - 2l_{12}l_{23}\cos\theta_2 - 2l_{23}l_{34}\cos\theta_3 + 2l_{12}l_{34}\cos\theta_2\cos\theta_3}{2l_{12}l_{34}\sin\theta_2\sin\theta_3}$$

On appelle angle de torsion, l'angle de rotation avec lequel la molécule tourne autour d'une liaison chimique (Figure III. 3).

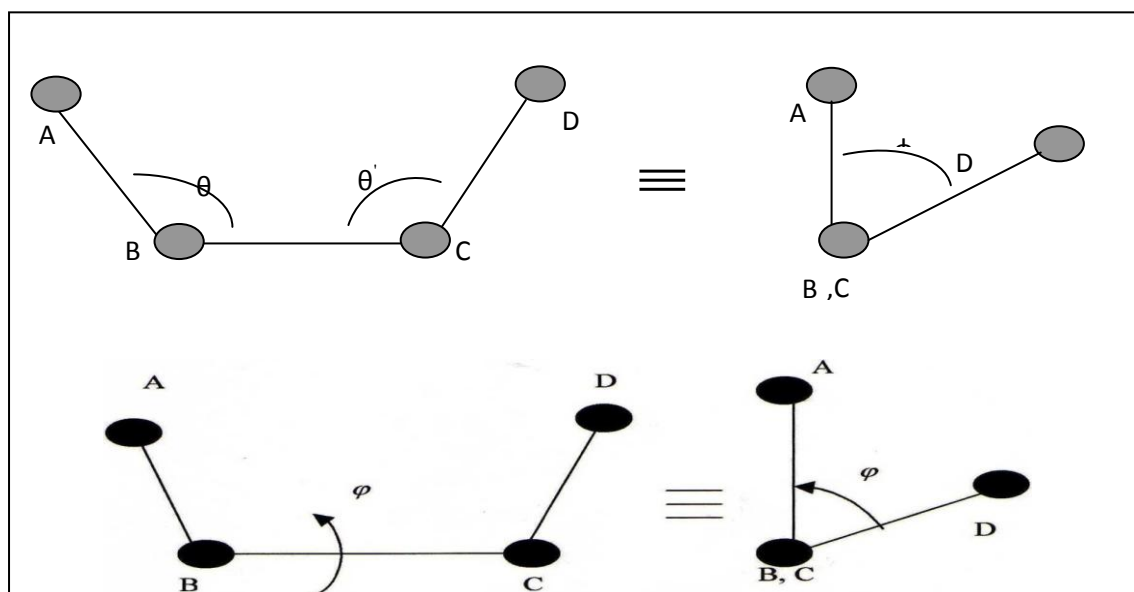


Figure III. 3. Angles de torsion.

Le calcul des angles de torsion a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par deux méthodes Hartree-fock et DFT, utilisant la base 6-31G (d) et le programme SHELX 93

Les angles de torsion sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III- 3 : Angles de torsion de la molécule A

Angles de torsion (°)				6-31G(d)		Angles Expérimentales(°)
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	HF	DFT	
C1	C2	C3	C4	-1.11	-0.12	-0.60
C1	C6	C5	C4	-0.05	-0.24	-0.70
C2	C3	C4	C5	-1.82	-1.54	-0.90
C2	C3	C4	N1	-179.49	-179.01	-179.45
C2	C1	C6	C5	-0.68	-0.70	-0.80
C3	C4	N1	C8	155.72	145.86	167.13
C3	C4	C5	C6	-1.29	-0.86	1.60
C4	N1	C8	C9	179.00	179.67	179.73
C5	C4	N1	C8	-25.67	-36.78	-14.30
C6	C1	C2	C3	0.16	0.03	1.60
C6	C5	C4	C3	1.30	0.86	1.40
C6	C5	C4	N1	-179.87	-179.41	-179.80
C7	C1	C2	C3	-179.41	-179.46	-178.92
C7	C1	C6	C5	-179.94	-179.86	179.55
N1	C8	C9	C10	-179.60	-179.46	-175.90
N1	C8	C9	S1	0.36	0.49	5.10
C8	C9	C10	C11	-179.91	-179.97	-179.16
C8	C9	S1	C12	179.99	179.97	179.15
C9	C10	C11	C12	0.02	0.03	0.09
C9	S1	C12	C11	0.05	0.03	0.01
C9	S1	C12	N2	-179.91	-179.97	-178.17
C10	C9	S1	C12	0.06	0.03	0.04
C10	C11	C12	S1	-0.03	-0.03	-0.06
C10	C11	C12	N2	179.93	197.79	178.01
C11	C12	N2	O1	0.17	0.06	2.70
C11	C12	N2	O2	-179.83	-179.97	-179.72
C11	C12	S1	C9	0.03	0.03	0.01
S1	C12	N2	O1	-179.86	-179.97	-179.35
S1	C12	N2	O2	0.13	0.05	1.25

III.1.4. Liaison hydrogène :

Les atomes H ont été placés pour les longueurs des liaisons C-H et avec des valeurs 0.93 Å,. Toutes les erreurs en position de l'atome H produiront des erreurs fortement corrélées dans les populations dipolaires d'un hydrogène.

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes sont au nombre neuf (Tableau III.4) dans le cristal C₁₂H₁₀N₂O₂S

Tableau III- 4 : Liaison hydrogène de C₁₂H₁₀N₂O₂S

D – H...A	D – H (Å°)	D – A (Å°)	H – A (Å°)	D – H...A (Å°)
C11-H11 ...O1	0.930	2.813	2.658	89.80
C5 -H5 ...O2	0.930	3.417	2.866	119.13
C6 -H6 ...O2	0.930	3.438	2.900	118.21
C8 -H8 ...O2	0.930	3.403	2.628	141.24
C10 -H10 ...O2	0.930	3.533	2.853	130.96
C10 -H10 ...N1	0.930	3.367	2.759	123.84
C3 -H3 ...O1	0.930	3.584	2.960	125.75
C7 -H7A ...O1	0.960	3.386	2.953	108.73
C7 -H7A ...O2	0.960	3.305	2.938	104.03

Les positions équivalentes :

(0) x,y,z

(1) x+1/2+1,-y+1/2,+z-1/2

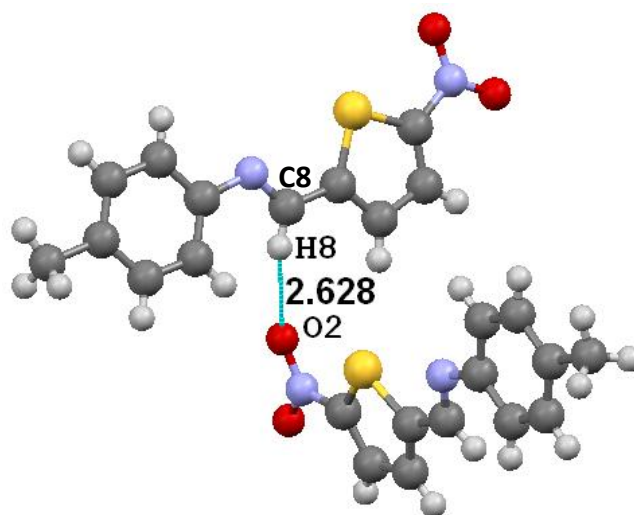
(4) x+1/2+1,-y+1/2,+z+1/2

(2) x+1/2,-y+1/2,+z-1/2

(5) -x+1/2+1,+y+1/2,-z+1/2+1

(3) x-1/2,-y+1/2,+z-1/2

(6) -x+1/2+2,+y+1/2,-z+1/2+1

Figure III.4. Liaison hydrogène C₈-H₈...O₂ entre deux molécules.

III. 2. Molécule B (C₁₃H₁₂N₂O₂S):**III. 2. 1. Longueur de liaison :**

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

Les distances interatomiques sont résumées dans le tableau III.5.

Tableau III-5 : Distances interatomiques de la molécule B

Distances (Å°)		6-31G(d)	
Atomes 1	Atomes2	HF	DFT
C7	C8	1.5460	1.5432
C8	C1	1.5306	1.5222
C1	C6	1.3911	1.4090
C1	C2	1.3933	1.4100
C6	C5	1.3846	1.3973
C2	C3	1.3824	1.3963
C5	C4	1.3831	1.4154
C3	C4	1.3948	1.4158
C4	N1	1.4599	1.4521
N1	C9	1.2818	1.3316
C9	C10	1.4861	1.4537
C10	C11	1.3491	1.3951
C12	C13	1.3410	1.3839
C11	C12	1.4421	1.4208
C10	S1	1.7383	1.7538
S1	C13	1.7336	1.7421
N2	O1	1.2804	1.3159
N2	O2	1.2811	1.31.71

III .2 . 2 .Angle de valence :

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

Tableau III-6 : Angles de valence de la molécule B

Angles (°)			6-31G(d)	
Atome 1	Atome 2	Atome 3	HF	DFT
C7	C8	C1	112.66	112.19
C8	C1	C6	120.93	120.79
C8	C1	C2	120.96	120.76
C1	C6	C5	121.23	121.15
C2	C3	C4	120.40	120.31
C3	C4	N1	116.64	117.08
C1	C2	C3	121.04	120.18
C5	C4	C3	119.09	119.12
C5	C4	N1	124.24	123.74
C6	C1	C2	118.09	118.43
C6	C5	C4	119.09	119.74
C6	C5	C4	120.10	120.07
N1	C9	C10	121.08	120.27
C9	C10	C11	126.88	126.29
C9	C10	S1	120.67	120.76
C10	C11	C12	113.77	112.63
C10	S1	C13	87.76	89.17
C1	C10	S1	112.44	112.95
C11	C12	C13	112.05	110.76
S1	C13	C12	113.96	114.48
S1	C13	N2	121.10	120.61
C12	C13	N2	124.92	124.91
C13	N2	O2	117.92	117.59
C13	N2	O1	117.96	117.87
O2	N2	O1	124.10	124.53

III .2. 3. Angle de torsion :

Le calcul des angles de torsion a été effectué à l'aide du programme de Gaussian par deux méthodes Hartree- Fock et DFT, utilisant la base 6-31G (d). Les angles de torsion sont résumés dans le tableau III.7.

Tableau III-7 : Angle de torsion de la molécule B

Angle de torsion (°)				6-31G(d)	
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	HF	DFT
C7	C8	C1	C2	89.07	90.14
C7	C1	C2	C3	-178.92	-179.86
C8	C1	C6	C5	178.39	179.31
C8	C1	C2	C3	-178.92	-178.63
C1	C6	C5	C4	0.04	-0.15
C1	C2	C3	C4	1.01	-0.23
C2	C1	C6	C5	-0.91	0.15
C2	C3	C4	N1	179.57	-178.16
C2	C3	C4	C5	-1.87	-0.86
C3	C4	N1	C9	-156.36	-36.65
C4	N1	C9	C10	-179.04	179.71
C5	C4	N1	C9	25.16	146.08
C6	C1	C2	C3	0.38	0.66
C6	C5	C4	C3	1.35	1.56
C6	C5	C4	N1	179.78	178.96
N1	C9	C10	C11	-179.63	179.46
N1	C9	C10	S1	0.34	-0.50
C9	C10	S1	C13	-179.91	179.97
C9	C10	C11	C12	179.91	-179.97
C10	C11	C12	C13	0.03	0.03
C10	S1	C13	C12	-0.04	0.03
C10	S1	C13	N2	179.91	-179.97
C11	C10	S1	C13	0.06	-0.03
C11	C12	C13	S1	0.02	-0.03
C11	C12	C13	N2	-179.79	179.974
C12	C13	N2	O2	179.83	-179.97
C12	C13	N2	O1	-0.16	0.05
S1	C10	C11	C12	-0.06	-0.03
S1	C13	N2	O2	-0.12	0.038
S1	C13	N2	O1	179.87	-179.96

III.2.4. Liaison hydrogène :

Les atomes H ont été placés pour les longueurs des liaisons C-H et avec des valeurs 1.08 Å,. Toutes les erreurs en position de l'atome H produiront des erreurs fortement corrélées dans les populations dipolaires d'un hydrogène.

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes sont au nombre neuf (Tableau III.8) dans le cristal C₁₃H₁₂N₂O₂S

Tableau III- 8 .Liaison hydrogène de C₁₃H₁₂N₂O₂S

D – H...A	D – H (Å)	D – A (Å)	H – A (Å)	D – H...A (°)
C3 - H3...S1	1.08	4.30	3.64	121.67
C7 - H7C...O2	1.08	4.55	4.09	108.44

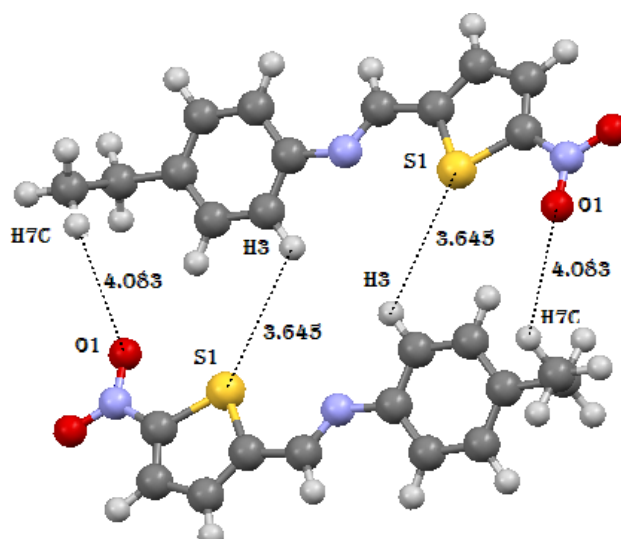


Figure III .5. Liaison hydrogène entre deux molécules B

III. 3. Molécule C (C₁₄H₁₄N₂O₂S):

III. 3. 1. Longueurs des liaisons :

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

Les distances interatomiques, sont résumées dans le tableau III.9.

Tableau III-9: Distances interatomiques de la molécule C

Distances (Å°)		6-31G(d)	
Atome 1	Atome 2	HF	DFT
C7	C8	1.5410	1.5149
C8	C9	1.5502	1.5293
C9	C1	1.5301	1.4926
C1	C2	1.3912	1.4017
C1	C6	1.3934	1.4028
C2	C3	1.3846	1.3862
C5	C4	1.3948	1.4062
C5	C6	1.3824	1.3863
C3	C4	1.3931	1.4033
C4	N1	1.4599	1.3881
N1	C10	1.2818	1.2957
C10	C11	1.4861	1.4210
C11	C12	1.3491	1.3862
C1	C13	1.4421	1.4054
C11	S1	1.7383	1.7930
S1	C14	1.7336	1.7783
N2	O1	1.2810	1.2647
N2	O2	1.2804	1.2661
C13	C14	1.3430	1.3736
C14	N2	1.4881	1.4074

III .3 . 2 .Angle de valence :

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

Les angles de valence sont résumés dans le tableau III.10.

Tableau III- 10 Angles de valence de la molécule C

Angles (°)			6-31G(d)	
Atome 1	Atome 2	Atome 3	HF	DFT
C7	C8	C9	112.16	112.16
C8	C9	C1	112.11	112.12
C9	C1	C6	120.77	120.81
C9	C1	C2	120.80	120.77
C1	C6	C5	112.15	121.16
C1	C2	C3	120.91	120.91
C2	C3	C4	120.31	120.32
C3	C4	N1	117.08	117.09
C5	C4	C3	119.11	119.12
C5	C4	N1	123.74	123.74
C6	C1	C2	118.41	118.41
C6	C5	C4	120.06	120.07
N1	C10	C11	120.26	120.27
C10	C11	C12	126.29	126.29
C10	C11	S1	120.75	120.76
C11	C12	C13	112.63	112.63
C11	S1	C14	89.17	89.17
C12	C13	C14	110.76	110.76
C12	C11	S1	112.95	112.95
S1	C14	C13	114.48	114.48
S1	C14	N2	120.60	120.60
C13	C14	N2	124.91	124.91
C14	N2	O1	117.87	117.87
C14	N2	O2	117.59	117.59
O1	N2	O2	124.53	124.54
C7	C8	C9	112.16	112.16
C8	C9	C1	112.11	112.12

III .3 . 3. Angle de torsion :

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

Les angles de torsion sont résumés dans le tableau III.11.

Tableau III- 11 : Angles de valence de la molécule C

torsion (°)				6-31G(d)	
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	HF	DFT
C7	C8	C9	C1	-179.95	179.97
C8	C9	C1	C6	-90.09	90.08
C8	C9	C1	C2	89.00	-89.01
C9	C1	C6	C5	178.59	-178.59
C9	C1	C2	C3	-179.27	178.27
C1	C6	C5	C4	0.15	-0.15
C1	C2	C3	C4	1.20	-1.20
C2	C1	C6	C5	-0.52	0.53
C2	C3	C4	C5	-1.56	1.57
C2	C3	C4	N1	-178.97	178.97
C3	C4	C5	C6	0.89	-0.89
C3	C4	N1	C10	-146.12	146.10
C4	N1	C10	C11	-179.71	179.71
C5	C4	N1	C10	36.59	-36.63
C6	C5	C4	N1	178.11	-178.11
C6	C1	C2	C3	-0.15	0.16
N1	C10	C11	C12	-179.46	179.47
N1	C10	C11	S1	0.49	-0.48
C10	C11	C12	C13	-179.96	-179.97
C10	C11	S1	C14	179.96	179.97
S1	C11	C12	C13	-0.03	-0.03
C11	C12	C13	C14	0.02	0.03
C11	S1	C14	C13	-0.01	0.03
C11	S1	C14	N2	179.98	-179.97
C12	C11	S1	C14	0.01	-0.03
C12	C13	C14	S1	0.01	-0.03
C12	C13	C14	N2	-179.98	179.97
C13	C14	N2	O1	-0.05	0.08
C13	C14	N2	O2	179.94	-179.92
S1	C14	N2	O1	179.95	-179.97
S1	C14	N2	O2	-0.04	0.06
C7	C8	C9	C1	-179.9	179.97

III .3. 3. Liaison hydrogène :

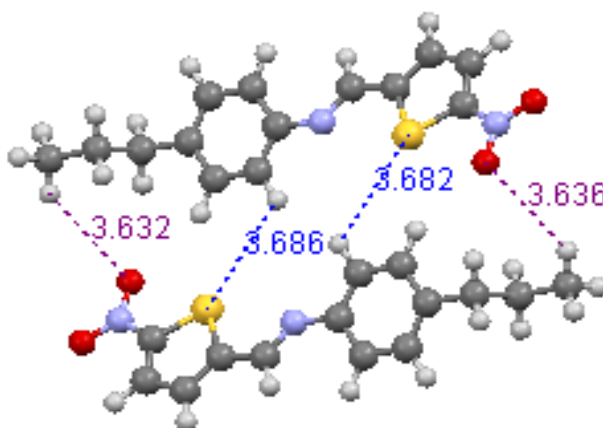
Les atomes H ont été placés dans leurs positions théoriques avec les longueurs des liaisons C-H de valeurs 1.08 Å. Toutes les erreurs en position de l'atome H produiront des erreurs fortement corrélées dans les populations dipolaires d'un hydrogène.

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes sont au nombre neuf (Tableau III.12) dans le cristal C₁₄H₁₄N₂O₂S

Tableau III- 12 : Liaisons hydrogènes de $C_{14}H_{14}N_2O_2S$

D – H...A	D – H (Å°)	D – A (Å°)	H – A (Å°)	D – H...A (Å°)
C3 - H3...S1	1.08	4.10	3.68	117.38
C7 -H7C...O2	1.08	4.28	3.63	118.49

La figure suivante représente quelques liaisons hydrogènes intermoléculaires dans la molécule C :

**Figure 6 :** Liaisons hydrogènes dans la molécule C

III .4 . Discussion des résultats :

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

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

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

Les valeurs obtenues par diffraction X sont confondues avec les valeurs de la modélisation moléculaire. A titre d'exemple pour la double liaison (C=N) : C8=N1 est de 1,28 Å dans la molécule A, C9=N1 est de 1,29 Å dans la molécule B, C10=N1 est de 1,28 Å dans la molécule C.

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

L'angle de liaison Car-Car-N calculés à partir de la base 6-31G(d) et la fonctionnelle HF et DFT (B3LYP) qui sont respectivement C3-C4-N1=116.06° (HF) et C3-C4-N1=116.64° (DFT) alors celle par diffraction des rayons X est 116.87° et C5-C4-N1=123.76° (HF) et C5-C4-N1=124.27° (DFT) pour molécule A.

- Les angles de torsion trouvés pour les trois molécules montrent une certaine planéité. Le transfert de charges dans ce type de molécule est fortement lié à la planéité. Nous pouvons constater que la partie des différentes molécules où il y a la double liaison C=N est linéaire car nous avons les angles de torsion suivants : C4-N1-C8-C9 dans la molécule A, C4-N1-C9-C10 dans la molécule B et C4-N1-C10-C11 qui ont une valeur proche de 180°.

CHAPITRE IV

Effet de la substitution sur le moment dipolaire

IV. 1. Moment dipolaire :

L'état de polarisation d'une liaison est caractérisée par la valeur des charges δ^+ et $-\delta$, mais aussi par le sens et la valeur de son **moment électrique**, ou **moment dipolaire**. Le moment dipolaire (μ) est défini par la relation:

$$\mu = q \times d$$

ou q est la charge absolue portés par chacun des atomes et d est la longueur de la liaison. On exprime les unités de moment dipolaire de **Debye (D) (59)** selon:

$$\mu = 4.8 \times q \times d$$

Lorsque q est exprimé en unités électroniques et d en nanomètres.

Le moment dipolaire est une quantité vectorielle, il possède un sens, une direction et un module. On le représente par une flèche parallèle à la liaison, orientée par convention du pôle + vers le pôle - (convention différente de celle des physiciens). Une croix à l'opposé de la pointe de la flèche rappelle cette convention.

IV. 1. 1. Moment dipolaire de la molécule A :

Le calcul de moment dipolaire de la molécule « A » a été effectué à l'aide du programme GAUSSIAN par deux méthodes Hartree-Fock et DFT, en utilisant la base 6-31G (d). Les résultats sont résumés dans le tableau IV.1. . L'orientation du moment dipolaire représentée sur la figure IV.1 montre le caractère donneur et le caractère accepteur de la molécule.

Tableau IV-1 : Moment dipolaire de la molécule A :

	Molécule A	
	HF	DFT
μ_x (e A°)	6.91	7.12
μ_y (e A°)	5.16	4.20
μ_z (e A°)	0.84	0.57
$\ \vec{\mu}\ $ (D)	8.66	8.28

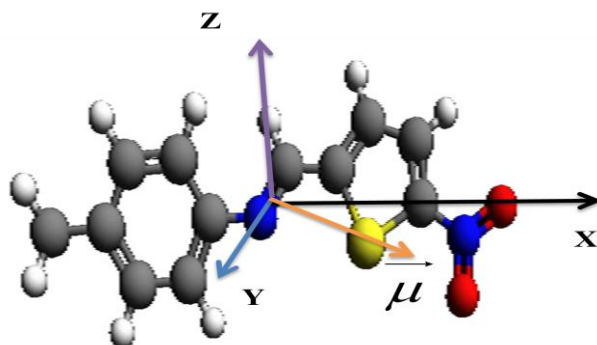


Figure IV.1 : Orientation du moment dipolaire de la molécule A

IV. 1. 2. Moment dipolaire de la molécule B:

Pour la molécule B, le calcul du moment dipolaire a été effectué à l'aide du programme GAUSSIAN par les deux méthodes Hartree-Fock et DFT, en utilisant la base 6-31G (d). Le vecteur du moment dipolaire est montré sur la figure IV.2

Tableau IV - 2 : Moment dipolaire de la molécule B :

	Molécule B	
	HF	DFT
μ_x (e A°)	-6.98	7.06
μ_y (e A°)	5.19	4.29
μ_z (e A°)	0.57	0.46
$\ \vec{\mu}\ $ (D)	8.72	8.27

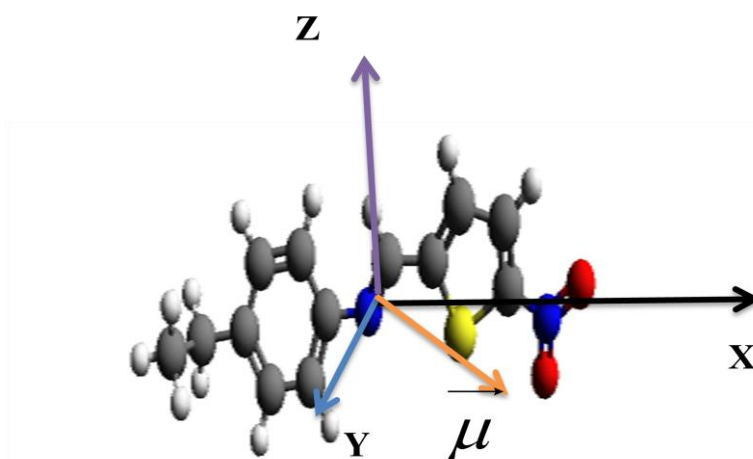


Figure IV.2. Orientation du moment dipolaire de la molécule B

IV. 1. 3 . Moment dipolaire de la molécule C :

En utilisant toujours le logiciel Gaussian avec la base de calcul utilisée le long de ce travail, le moment dipolaire de la molécule C obtenu est donné dans le tableau IV-3 et l'orientation est représentée sur la figure IV-3.

Tableau IV - 3 : Moment dipolaire de la molécule C :

	Molécule C	
	HF	DFT
μ_x (e A°)	4.98	-6.93
μ_y (e A°)	2.99	4.51
μ_z (e A°)	-0.29	-0.38
$\ \vec{\mu}\ $ (D)	8.82	8.26

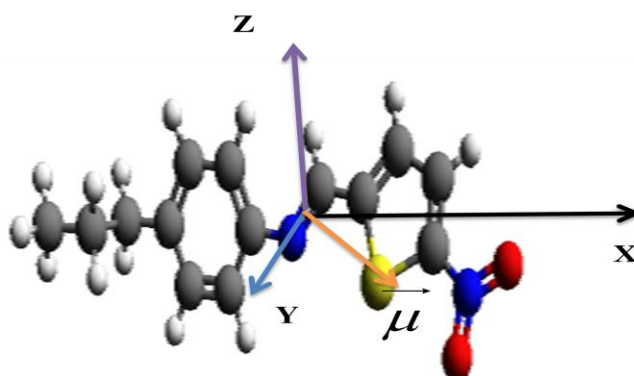


Figure IV.3 . Orientation du moment dipolaire de la molécule C

IV. 2. Orbitales frontières HOMO -LUMO :

Les orbitales frontières sont deux types d'orbitales moléculaires (OM) particulières: l'orbitale HOMO (acronyme de highest occupied molecular orbital), en français HO (pour Haute Occupée) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, et l'orbitale LUMO (acronyme de lowest unoccupied molecular orbital), en français BV (pour Basse Vacante) qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron.

Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les mécanismes réactionnels. L'un des exemples les plus courants pour illustrer l'importance des interactions entre ces orbitales est la réaction de Diels-Alder. Le premier à mettre en évidence le rôle de ces orbitales dans les mécanismes réactionnels en chimie fut le chimiste japonais Ken'ichi Fukui

Tous les calculs sont effectués par la série des programmes Gaussian 03 . L'optimisation des géométries a été réalisée par la théorie de la fonctionnelle de la densité et HF en utilisant la méthode hybride B3LYP avec la base 3-21G(d) .

IV. 2 .1 . HOMO-LUMO de la molécule A :

les paramètres des géométries introduite sont optimisés. Les paramètres géométriques de molécule A , électroniques, les énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et le Gap ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) sont déduits de tableau IV. 4.

Tableau IV. 4 . Energies des HOMO-LUMO de la molécule

	HF	DFT
E (HOMO)	0.13	-0.26
E (LUMO)	-0.32	-0.15
LUMO-HOMO	0.45	0.11

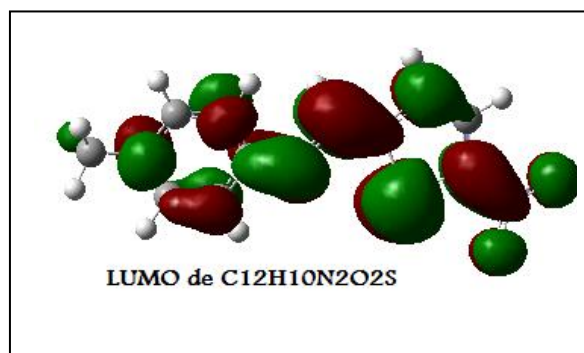
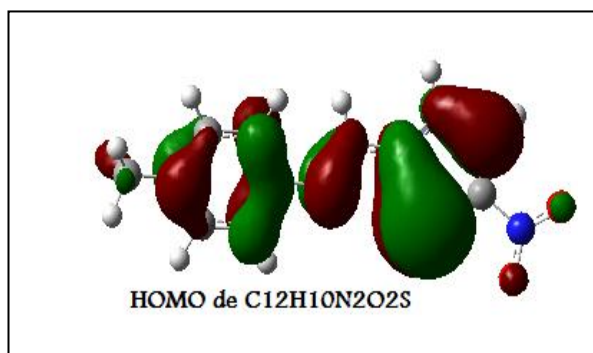


Figure IV.4 : Distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO de la molécule A

IV. 2 .2 . HOMO-LUMO de la molécule B :

les paramètres des géométries introduite sont optimisés. Les paramètres géométriques de molécule B , électroniques, les énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et le Gap ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) sont déduits de tableau IV.5

Tableau IV. 5. Energies des HOMO-LUMO de la molécule B

	HF	DFT
E (HOMO)	-0.32	-0.10
E (LUMO)	0.01	-0.04
LUMO – HOMO	0.33	0.06

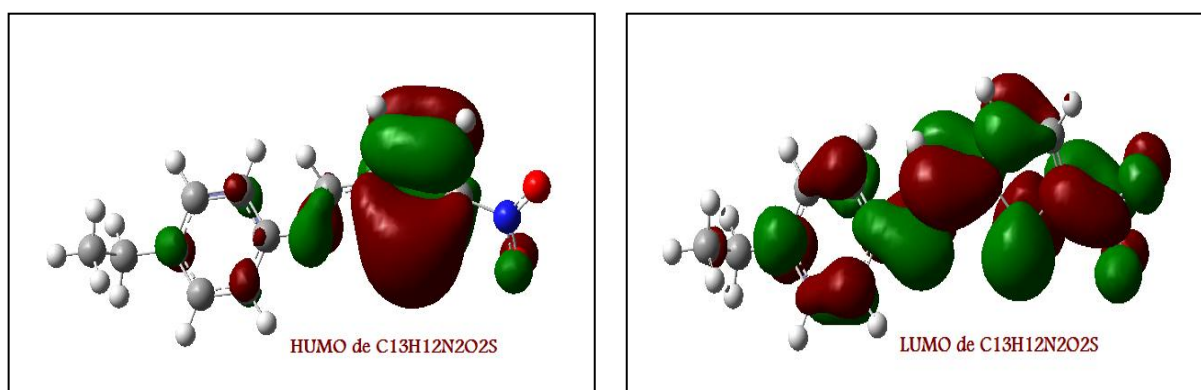


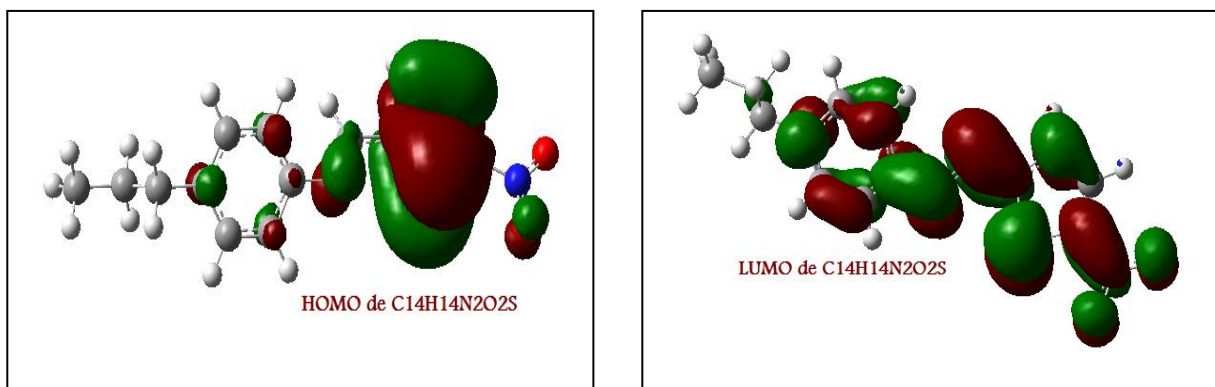
Figure IV.5 : Distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO de la molécule B

IV. 2 .3 . HOMO-LUMO de la molécule C :

les paramètres des géométries introduite sont optimisés. Les paramètres géométriques de molécule C, électroniques, les énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et le Gap ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) sont déduits de tableau IV-6.

Tableau IV-6. Energies des HOMO-LUMO de la molécule C

	HF	DFT
E (HOMO)	0.14	-0.18
E (LUMO)	-0.25	-0.14
LUMO – HOMO	0.39	0.04

**Figure IV.6 :** Distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO de la molécule C

IV. 3. Discussion des résultats :

- Le moment dipolaire est alors donné par la somme des dipôles atomiques et de la contribution des charges nettes atomiques.
- Les moments dipolaires des trois composés ont des valeurs et des orientations très proches. Les valeurs des moments dipolaires très importantes reflètent l'effet de transfert de charges de ce type de composés.
- 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.
- On remarque que le moment dipolaire calculé par les deux méthode HF et DFT presque le même, l'orientation des ces vecteurs par rapport aux trois molécules est représenté sur les figures IV.1, figures IV.2 et figures IV.3 permet de comparer ces résultats à ceux obtenus en utilisant les harmoniques sphériques, bien que les modules des vecteurs soient sensiblement les même, nous observons s un léger désaccord au niveau de l'orientation.
- Une molécule est dite à caractères électronégatifs différents , les charges négatives s'accroissent sur les plus électro-négatifs. Les autres atomes se chargent positivement il se crée

alors un dipôle électrique, ce dipôle est caractérisé par un moment électrique c'est un vecteur dont l'intensité est mesurée en debye.

➤ Nos premiers résultats théoriques montrent que le composé **A** présente un gap obtenu par la méthode DFT (0.11 eV) plus faible que la valeur obtenue par la méthode de HF (0.45 eV) .

➤ Nous observons d'une part que cette densité est délocalisée sur tout le squelette, d'autre part les orbitales HOMO possèdent un caractère π liant au sein des unités aromatiques alors qu'elles possèdent un caractère π antiliant entre deux unités consécutives. Un phénomène inverse est observé pour les orbitales LUMO.

➤ Les propriétés quantiques dépendent des conformations des structures et comme approximation, on suppose toujours que la conformation la plus probable est celle correspondant à l'énergie globale minimum. Une minimisation plus sophistiquée est donc obtenue par la méthode DFT en utilisant la méthode hybride B3LYP avec la base 6-31G(d).

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives :

L'objectif de ce travail était de déterminer l'effet de la substitution sur la valeur et l'orientation du moment dipolaire des composés à propriétés optiques non linéaires, d'une part, à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristaux, et d'autre part, en utilisant les méthodes de calculs de chimie quantique.

L'intérêt était alors de voir avec quelle précision on pouvait comparer les résultats d'optimisation moléculaire obtenue à partir des calculs théoriques (DFT) et (HF) avec celles obtenues par la cristallographie pour les molécules, *2-Methyl-5-nitro-thiophene(4-ethyl)-methylene-aniline* de formule chimique $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (molécule A), *2-Methyl-5-nitro-thiophene (4-ethylphenyl)-méthylene-aniline* de formule chimique $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (molécule B) et *2-Methyl-5-nitro-thiophenemethylene-(4-propyl-phenyl)-aniline* de formule chimique $C_{14}H_{14}N_2O_2S$ (molécule C).

Nous avons montré que 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 que dans le traitement des données. En effet, le recours à un modèle mathématique est indispensable pour le calcul des phases, car à partir de ces valeurs on construit la distribution électronique et ces maxima correspondent aux positions des différents atomes des molécules étudiées.

Aussi, nous avons effectué l'affinement par la méthode des moindres carrés qui était très efficace pour l'ajustement d'un modèle théorique sur un ensemble d'observables. L'affinement de la structure a été réalisé avec le programme Shelxl et a conduit à meilleures positions équivalentes des atomes.

Nous avons utilisé les méthodes de la modélisation moléculaire les plus courantes HF et DFT du même programme de calcul pour les trois molécules, le choix de ces méthodes a été guidé par leur efficacité dans le traitement de ce type de système moléculaire.

L'optimisation géométrique a été effectuée sur les trois molécules $C_{12}H_{10}N_2O_2S$, $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ et $C_{14}H_{14}N_2O_2S$ en utilisant la DFT et la HF avec la base 6-31G, tous les calculs ont été faits avec le Gaussian version 2003.

Conclusion et perspectives

Au stade de l'analyse structurale, nous avons calculé les distances interatomiques, les angles de valence et de torsion entre les différents atomes pour les trois molécules.

Par comparaison entre les résultats de la modélisation moléculaire et ceux de la diffraction X, nous avons pu constater en général que l'écart dans les valeurs des longueurs des liaisons, angles de valence et angles de torsion entre les deux méthodes est acceptable sauf quelques cas. Cela peut être expliqué par causes suivantes : les calculs théoriques sont effectués sur une molécule isolé alors que les mesures par diffraction X sont effectuées sur l'ensemble du cristal.

Les moments dipolaires des trois composés ont des valeurs et des orientations très proches. Les valeurs des moments dipolaires très importantes reflètent l'effet de transfert de charges de ce type de composés.

Comme travail ultérieur, nous recommandons de compléter cette étude par les résultats d'une étude de densité électronique pour accéder aux propriétés électrostatiques expérimentales et cela n'est possible qu'avec une analyse par diffraction à basse température. Cette analyse permet d'obtenir les paramètres structuraux des atomes et de minimiser l'effet de l'agitation thermique.

Bibliographie

The word 'Bibliographie' is rendered in a bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum, starting with magenta for 'B', transitioning through red, orange, yellow, green, blue, and ending with purple for 'e'. The letters are positioned on a white surface, casting a soft, grey shadow to the left and slightly forward, giving the text a three-dimensional appearance.

Bibliographie :

Bibliographie :

- [1] V. Smokal, B. Derkowska, R. Czapliki, O. Krupka, A. Kolendo, B. Sahraoui, *International Journal Of optical materials* 112, 517-518, 2009.
- [2] Delhaes L., Clerac R., *Adv. Mater.*, 9, 1997, 1052.
- [3] J.L.Oudar . *J.chem.phys.*67,446-457 (1977)
- [4] F.N.H Robinson . *Bell system technical journal* , 913 (1967)
- [5] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peter, and G. Weinreich (1961)
- [6] A. Yariv, and P. Yeh, *Optical waves in crystals*, Wiley, New York (2003)
- [7] I.V. Kityk, B. Sahraoui , I. Ledoux-Rak , M. Salle, A. Migalska-Zalaz , T. Kazuo , A. Gorgues, *Materials Science and Engineering B87* (2001) 148–159
- [8] Delhaes L., Clerac R., *Adv. Mater.*, 9, 1997, 1052.
- [9] Hantzsch, A. ; *Ann J. Org. Chem.* 31, 1983, 249.
- [10] Baudrion, C. ; thèse de doctorat Université d'Aix-Marseille, France, 1991.
- [11] R. H. Blessing; *Crys. Rev.* 1, 1987, 3-58.
- [12] M. Souhassou, C. Lecomte, R. H. Blessing, A. Aubry, M. M. Rohmer, R. Wiest, M. Benard, M. Marraud, *Acta Cryst. B* 7, 1991 , 253.
- [13] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peter, and G. Weinreich (1961)
- [14] J. Badan, R. Hierle, A. Perigaud and P. Vidakovic "Growth and characterization of molecular crystals", p.287, Eds D. Schemla and J. Zyss, Academic Press (New York, 1997).
- [15] Non linear optical and electroactive polymers Eds P. N. Prasad and D. R. Fulrich, Plenum Press (New York, 1998).
- [16] Optical Non linearities and Instabilities in Semiconductors " Eds H. HUAG", Academic Press (London, 1998).
- [17] Y. R. Shen The principles of Non linear optics Wiley and Sons (New York , 1994).
- [18] J. Zyss and D. S. Chemla " Non linear optical properties of organic molecules and crystals", p.29, Eds. D. S. Chemla and J. Zyss, Academic Press (New York, 1997).
- [19] D. J. Williams, *Angew. Chem. Eds.*, N°23, p.690, (1994)
- [20] G. F. Lipscomb, A. F. Garito and R. S. Narang, *J. Appl. Phys.*, N°75 (3), p.1509 (1991).
- [21] B. Boulanger, and J. Zyss, *International Union of Crystallography*, Kluwer Academic, Dordrecht (2003).
- [22] L. de Broglie, *Ann. Physik* 3, 22 (1925).
- [23] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 84, 361 (1926).
- [24] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84 (1927).
- [25] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 34, 1293 (1929).
- [26] W. Pauli, *Z. Physik.* 31, 765 (1925).
- [27] D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.* 24, 89 (1928).
- [28] V. Z. Fock, *Z. Physik.* 61, 126 (1930).
- [29] A. Szabo et N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry". McGraw-Hill, New York (1982).
- [30] C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys* 23, 69 (1951).
- [31] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)* A205, 541 (1951).
- [32] G. Berthier, *J. Chem. Phys.* 51, 363 (1954).
- [33] J. A. Pople et R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 22, 571 (1954).

Bibliographie :

- [34] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **57**, 57 (1930).
- [35] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A200**, 542 (1950).
- [36] E. Clementi, *IBM J. Res et Dev.* **9**, 2 (1965).
- [37] J. A. Pople, R. Ditchfield, et W. J. Hehre, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- [38] J. A. Pople, R. Ditchfield, et W. J. Hehre, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [39] W. Heisenberg, *Z. Physik* **43**, 172 (1927).
- [40] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [41] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **76**, 6062 (1979).
- [42] M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [43] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **137**, 1697 (1965).
- [44] G. J. Harris et R. O. Jones, *J. Phys. F* **4**, 1170 (1974).
- [45] R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* **81**, 2403 (1984).
- [46] O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [47] P. Becker; Computing in crystallography, Indian academy of science. India, 1980.
- [48] Bettahar, N. et F. Hamzaoui, Cours de cristallographie, édition ELBAYAN (2001).
- [49] S. Khrifi, thèse de doctorat. Université des sciences et technologies de Lille, 1996.
- [50] A. Guelzim, thèse de doctorat. Université des sciences et technologies de Lille, 1985.

Références non citées dans le texte :

1. A. Fkyerat , F.Baert .C.R. Acad. Sci. Paris, 317 , Série Ii , 1993, 1051-1057.
2. F. Hamzaoui , F.Baert And G.Wojcik Acta Cryst. (1996) .B52 , 159-164.
3. F. Hamzaoui , F. Beart And J. Zyss. J. Mater ,Chem , 6(7), 1996, 1123 – 1130.
4. K. N. Hirshfeld Theor .Chim .Acta 44, 129 (1977).
5. G. Wojcik, B. Jakubowski Et M. M. Szostak. Phys. Stat. Sol. (A) 134(1992).
6. M.S. Lehmann Et F.K. Larsen Acta Cryst. , 7,745-746 (1976).
7. R. H. Blessing. J. Appl. Cryst .22, 396 – 397 (1989).
8. M.S .Lehmann Et F.K. Larsen Acta Cryst , 7,488 (1974).
9. J. Labell, W. Parrish Et J.Taylor Acta Cryst., 12, 561-467.
10. C.K .Johnoson . Ortep3 Raport O.R.NI. 3794 , Oak National Laboratory , Tennessee (1997).
11. J. Giermanska , G.Wojcik , Y.Marqueton, C.Ecolivet . Journal of Raman spectroscopy .vol. 22, 375 - 381. (1991).
12. Fodil Hamzaoui, Abelkader Chouaih, Philippe Lagant, Ouassila Belarbi And Gérard Vergoten, International Journal of Molecular Sciences 2006,7, 255-265.

Annexes

Distances interatomiques [tables internationales de cristallographie] :

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 - N	$Sp^3 - Sp^3$	1.47
	$Sp^2 - Sp^2$	1.36
C - O	R-O-R	1.43
	RCO-OR	1.34
	RCOO-R	1.44
C = O	>C=O	1.20
C - S	$Sp^3 - S$	1.75
C = S		1.61
C - H	$Sp^3 - H$	1.09
	$C_{ar} - H$	1.08
	$Sp^2 - H$	1.07
N - O	>N-O-	1.36
	$N_{Sp^2} - O - C$	1.42
	-NO ₂	1.22

Logiciels Gaussian et GaussView Version 2003

Description des Deux Programmes

- Comment Créer les Dossiers input files (avec GaussView)
- Comment Soumettre les Calculs
- Comment Visualiser la Production (output)

Gaussian 03 :

un paquet de structure électronique capable de prédire beaucoup les propriétés d'atomes, molécules et systèmes réactifs

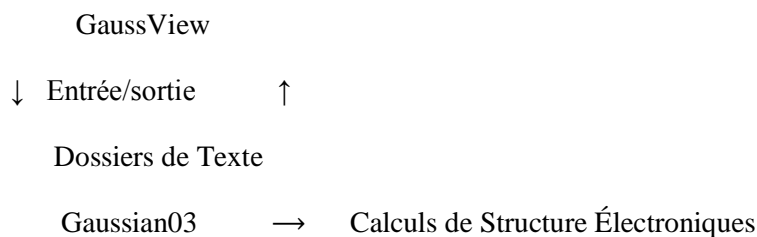
- Énergies
- Structures
- Vibrational fréquences

en utilisant ab initio, la densité la théorie fonctionnelle, semi-empirique, la mécanique moléculaire et les méthodes hybrides

GaussView :

l'interface graphique pour Gaussian 03

- construisent des molécules ou des systèmes réactifs
- l'organisation Gaussian 03 dossiers input
- examinent graphiquement des résultats



Calculs avec Gaussian

Types de Calculs

- l'énergie de point simple et les propriétés (l'électron la densité, le moment dipôle, ...)
- optimisation de géométrie
- fréquence

Annexe

- sentier de réaction après

Les niveaux de Théorie Disponible :

– semi-empirique

AM1, PM3, MNDO, ...

– densité théorie fonctionnelle

B3LYP, MPW1PW91, ...

– ab initio

HF, MP2, CCSD, CCSD (T), ...

– hybride

G2, G3, ...

Le niveau de théorie est le ensemble du fait de sous-tendre des approximations utilisé pour décrire le produit chimique système. Niveaux supérieurs de théorie sont souvent plus exacts pourtant ils viennent à beaucoup plus grand prix quantitatif.

Jeux de Base Disponibles :

– Pople-type

3-21G, 6-31G, 6-311G(d,p), ...

– Dunning

cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, ...

– Huzinaga and Others

MIDIX, ...

– User-defined

Les jeux de base sont utilisés pour le plus calculs dans Gaussian. Ils sont un ensemble de fonctions qui sont utilisé pour décrire électronique fonctions d ondes

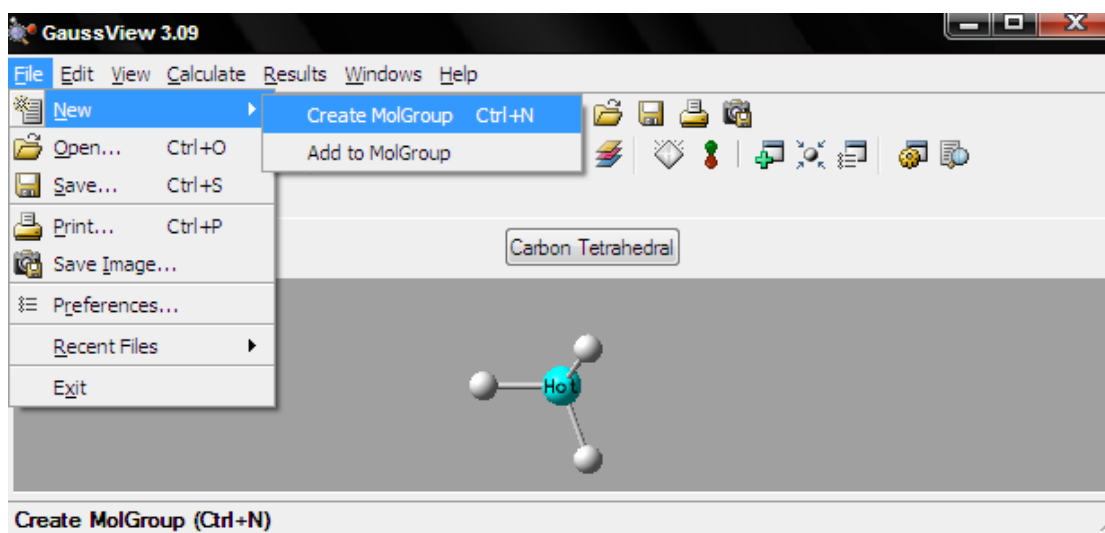
La Création de the input fil (la Contribution) Demande Gaussian :

- *Construire avec GaussView :*

- Au lieu de taper tout l'ensemble, la théorie, la base le jeu, etc., nous pouvons utiliser GaussView.
- le calcul est spécifié en montrant et en faisant un dé clic construire la molécule et utilisant des menus de coup en bas à choisissez le type de calcul, le niveau de théorie et de base jeu.
- GaussView produit le dossier input (de contribution) Gaussian et peut diriger Gaussian sans jamais revenir à l'Unix précisément.
- GaussView peut aussi être utilisé pour lire Gaussian les dossiers de production et visualisent les résultats.

Comment Commencé avec GaussView :

- Ouverture de session au loin ssh-X sp.msi.umn.edu
- Chargent le module Gaussian/GaussView le module ajoute g03
- Lancent GaussView

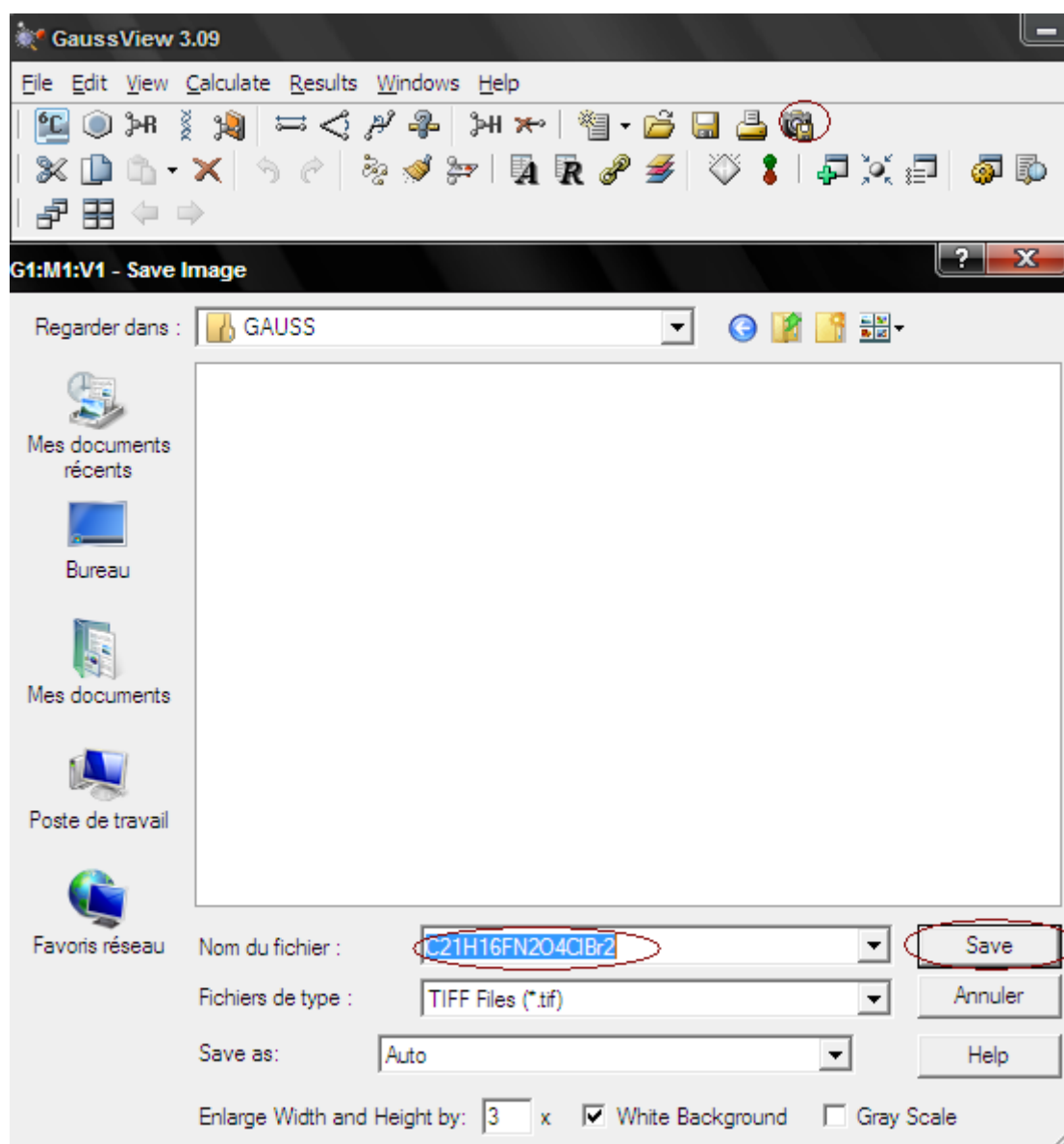
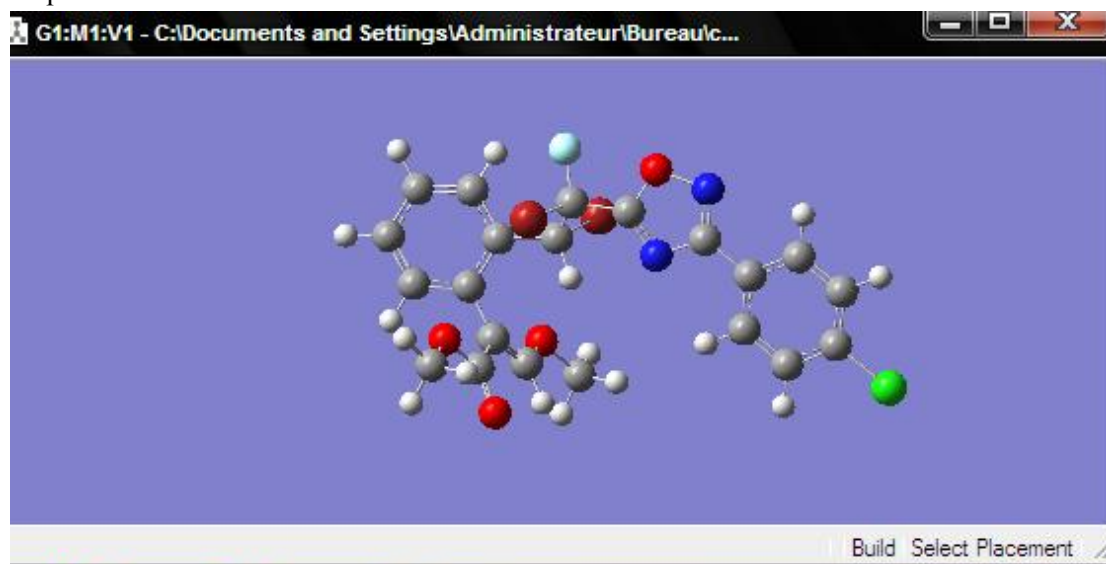


Pas au construire

- Choissent un atome ou une structure
- Choissent l'endroit du structure cela fera partie de notre molécule dans l'entrepreneur fenêtre
- Choissent/ajoutent le structure à notre molécule dans la fenêtre de viewer

Annexe

- répétition



Annexe

Le fait de Soumettre des Calculs

Interactif :

Commende :

```
g03 <input_file> output_file
```

Notes :

- 1) input et out-put fil peuvent utiliser absolu ou relatif pathnames
- 2) Gaussian les dossiers temporaires peut être réexpédié par le cadre de la variable d'environnement GAUSS_SCRDIR.

setenv GAUSS_SCRDIR/scratch/pfast

- 3) ÊTRE PRUDENT combien de temps vous courez en mode interactif

Fournée :

Commandes :

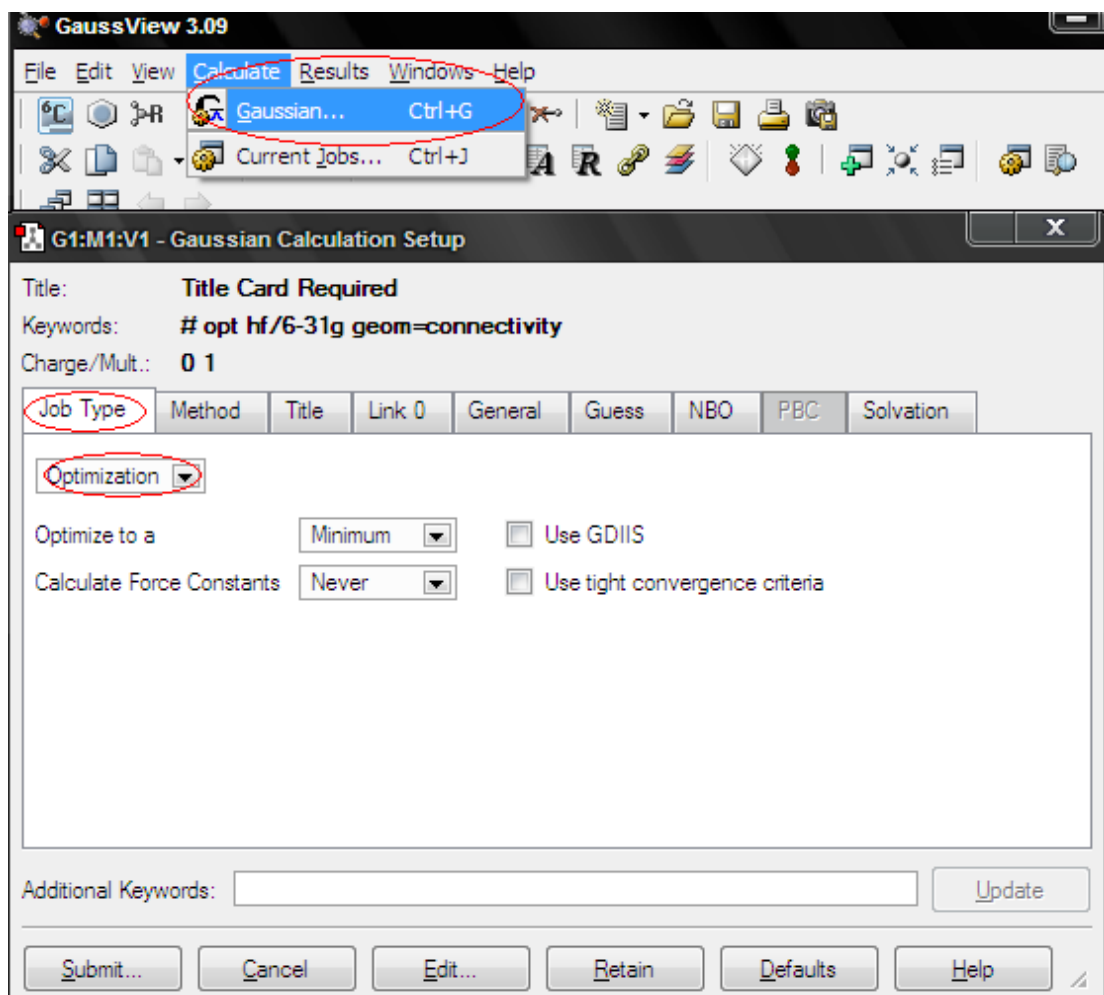
```
qg03 [-les options] input_file
```

Options :

- h L'aide d affichez une liste d'usage et les défauts
- e Notification de courrier électronique
- m Somme totale de-m de mémoire
- n Le noeud de-n, choisissez l'unité centrale particulière
- p Nombre d'unités centrales
- r courant ?
- s suppriment l'espace
- t Quantité de temps wallclock

Le fait de soumettre des emplois par GaussView :

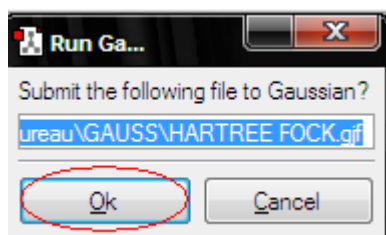
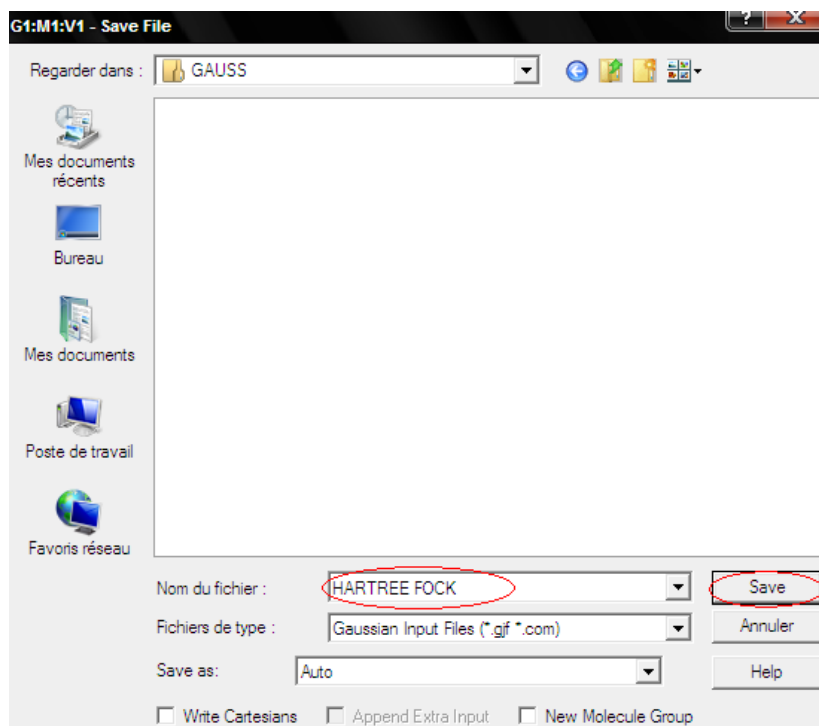
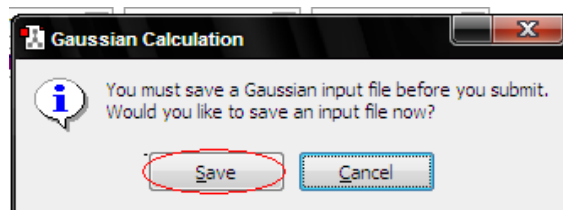
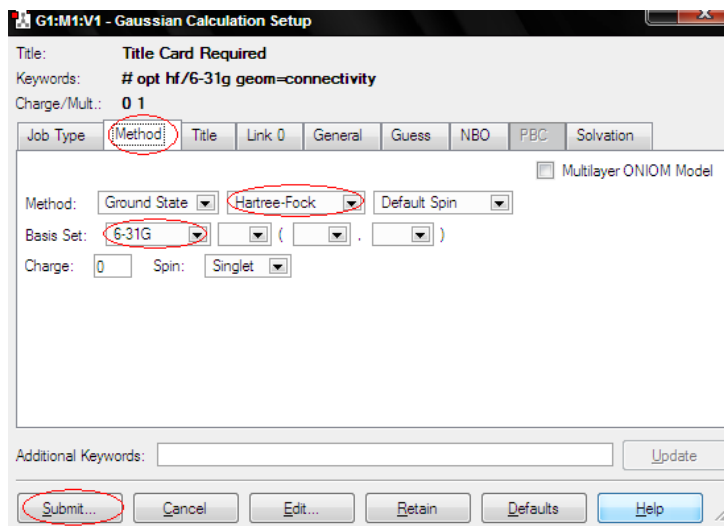
- 1- Click sur la fonatre calculte puis choisissez Gaussian
- 2- Choisissez le Type d'Emploi (job type) optimisation



3 – Choisissez la méthode et la base

- Méthode : Hartree Fock
- Base : 6 – 31 G

4 – Sauvegarder le Dossier input fil



Matrices Z du composé A de formule chimique C₁₂H₁₀N₂O₂S :**1. Méthode DFT**

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

Charge = 0 Multiplicity = 1

C						
H	C	1.0979				
H	C	1.0949	H	107.64		
H	C	1.0970	H	107.85	C	115.21
C	C	1.5107	H	111.46	H	-122.29
C	C	1.4052	C	120.78	H	-174.34
C	C	1.4025	C	121.36	H	-178.62
C	C	1.3913	C	121.25	C	-179.46
H	C	1.0881	C	119.45	C	0.63
C	C	1.3947	C	121.03	C	-179.86
H	C	1.0880	C	119.38	C	0.26
C	C	1.4067	C	120.13	C	-0.12
H	C	1.0862	C	120.95	C	179.10
H	C	1.0868	C	119.46	C	-177.81
N	C	1.4039	C	116.64	C	-179.01
C	N	1.2834	C	124.76	C	145.86
H	C	1.0991	N	123.10	C	-3.65
C	C	1.4501	N	121.08	C	179.67
C	C	1.3882	C	126.88	N	-179.46
S	C	1.7441	C	120.66	N	0.49
C	C	1.4127	C	113.77	C	-179.97
H	C	1.0851	C	122.88	C	0.17
C	C	1.3767	C	112.05	C	0.03
H	C	1.0828	C	125.83	C	179.83
N	C	1.4353	C	124.92	C	179.88
O	N	1.2369	C	117.93	C	0.06
O	N	1.2350	C	117.96	C	-179.72

2. Méthode HF

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

Charge = 0 Multiplicity = 1

C						
H	C	1.0979				
H	C	1.0949	H	107.64		
H	C	1.0970	H	107.85	C	115.21
C	C	1.5107	H	111.46	H	-122.29
C	C	1.4052	C	120.78	H	-174.34
C	C	1.4025	C	121.36	H	-178.62
C	C	1.3913	C	121.25	C	-179.46
H	C	1.0881	C	119.45	C	0.63
C	C	1.3947	C	121.03	C	-179.86
H	C	1.0880	C	119.38	C	0.26
C	C	1.4067	C	120.13	C	-0.12
H	C	1.0862	C	120.95	C	179.10
H	C	1.0868	C	119.46	C	-177.81
N	C	1.4039	C	116.64	C	-179.01
C	N	1.2834	C	124.76	C	145.86
H	C	1.0991	N	123.10	C	-3.65
C	C	1.4501	N	121.08	C	179.67
C	C	1.3882	C	126.88	N	-179.46
S	C	1.7441	C	120.66	N	0.49
C	C	1.4127	C	113.77	C	-179.97
H	C	1.0851	C	122.88	C	0.17
C	C	1.3767	C	112.05	C	0.03
H	C	1.0828	C	125.83	C	179.83
N	C	1.4353	C	124.92	C	179.88
O	N	1.2369	C	117.93	C	0.06
O	N	1.2350	C	117.96	C	-179.72

Matrice Z du composé B de formule chimique C₁₃H₁₂N₂O₂S :**1. Méthode DFT**

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

Charge = 0 Multiplicity = 1

C						
C	C	1.5280				
H	C	1.0857	C	110.42		
H	C	1.0867	C	110.34	H	119.73
H	C	1.0866	C	110.38	H	120.10
H	C	1.5356	C	109.23	H	178.97
H	C	1.0872	C	109.40	H	60.85
C	C	1.5133	C	112.66	H	-60.13
C	C	1.3933	C	120.96	C	89.07
C	C	1.3911	C	120.58	C	-85.95
C	C	1.3846	C	121.23	C	178.39
H	C	1.0990	C	119.14	C	2.55
C	C	1.3903	C	121.04	C	-178.92
H	C	1.0995	C	119.19	C	-1.93
C	C	1.3870	C	119.09	C	0.04
H	C	1.0990	C	120.32	C	-178.71
H	C	1.0994	C	121.17	C	179.13
N	C	1.4599	C	124.24	C	179.78
C	N	1.2818	C	114.50	C	25.16
H	C	1.1114	N	124.54	C	-3.28
C	C	1.4861	N	121.08	C	-179.04
C	C	1.3491	C	126.88	N	-179.63
S	C	1.7383	C	120.67	N	0.34
C	C	1.4421	C	113.77	C	179.91
H	C	1.0972	C	122.86	C	0.11
C	C	1.3410	C	112.05	C	0.03
H	C	1.0977	C	126.13	C	179.95
N	C	1.5190	C	124.92	C	-179.79
O	N	1.2804	C	117.96	C	-0.16
O	N	1.2811	C	117.92	C	179.83

2. Méthode HF

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

Charge = 0 Multiplicity = 1

C						
C	C	1.5280				
H	C	1.0857	C	110.42		
H	C	1.0867	C	110.34	H	119.73
H	C	1.0866	C	110.38	H	120.10
H	C	1.5356	C	109.23	H	178.97
H	C	1.0872	C	109.40	H	60.85
C	C	1.5133	C	112.66	H	-60.13
C	C	1.3933	C	120.96	C	89.07
C	C	1.3911	C	120.58	C	-85.95
C	C	1.3846	C	121.23	C	178.39
H	C	1.0990	C	119.14	C	2.55
C	C	1.3903	C	121.04	C	-178.92
H	C	1.0995	C	119.19	C	-1.93
C	C	1.3870	C	119.09	C	0.04
H	C	1.0990	C	120.32	C	-178.71
H	C	1.0994	C	121.17	C	179.13
N	C	1.4599	C	124.24	C	179.78
C	N	1.2818	C	114.50	C	25.16
H	C	1.1114	N	124.54	C	-3.28
C	C	1.4861	N	121.08	C	-179.04
C	C	1.3491	C	126.88	N	-179.63
S	C	1.7383	C	120.67	N	0.34
C	C	1.4421	C	113.77	C	179.91
H	C	1.0972	C	122.86	C	0.11
C	C	1.3410	C	112.05	C	0.03
H	C	1.0977	C	126.13	C	179.95
N	C	1.5190	C	124.92	C	-179.79
O	N	1.2804	C	117.96	C	-0.16
O	N	1.2811	C	117.92	C	179.83

Matrice Z du composé C de formule chimique $C_{14}H_{14}N_2O_2S$:

1. Méthode DFT

opt B3LYP/6-31+g(d) geom=connectivity

Charge = 0 Multiplicity = 1

C						
C	C	1.5149				
H	C	1.1033	C	111.83		
H	C	1.1058	C	111.01	H	120.35
H	C	1.1058	C	111.01	H	119.30
C	C	1.5293	C	112.16	H	-179.98
H	C	1.1084	C	110.54	C	121.60
H	C	1.1085	C	110.56	C	-121.55
H	C	1.1088	C	108.60	C	-57.57
H	C	1.1086	C	108.74	C	58.05
C	C	1.4926	C	112.31	C	-179.64
C	C	1.4017	C	120.68	C	-90.09
C	C	1.4027	C	120.77	C	85.07
C	C	1.3862	C	120.90	C	-90.90
H	C	1.0964	C	119.00	C	-176.14
C	C	1.3863	C	121.16	C	3.37
H	C	1.0967	C	118.80	C	177.00
C	C	1.4033	C	120.38	C	-2.56
H	C	1.0941	C	122.10	C	-1.34
H	C	1.0963	C	120.03	C	179.42
N	C	1.3881	C	123.74	C	-178.42
C	N	1.2956	C	123.23	C	-179.05
H	C	1.1097	N	123.22	C	159.11
C	C	1.4209	N	120.46	C	-4.25
C	C	1.3862	C	128.78	N	176.87
S	C	1.7930	C	118.73	N	179.35
C	C	1.4054	C	113.59	C	-0.47
H	C	1.0928	C	122.27	C	-179.72
C	C	1.3736	C	111.84	C	0.15
H	C	1.0915	C	126.45	C	-0.07
N	C	1.4073	C	125.87	C	179.81
O	N	1.2646	C	117.44	C	179.92
O	N	1.2660	C	117.42	C	0.51

2. Méthode HF

opt HF/6-31+g(d) geom=connectivity

Charge = 0 Multiplicity = 1

C						
C	C	1.5149				
H	C	1.1033	C	111.83		
H	C	1.1058	C	111.01	H	120.35
H	C	1.1058	C	111.01	H	119.30
C	C	1.5293	C	112.16	H	-179.98
H	C	1.1084	C	110.54	C	121.60
H	C	1.1085	C	110.56	C	-121.55
H	C	1.1088	C	108.60	C	-57.57
H	C	1.1086	C	108.74	C	58.05
C	C	1.4926	C	112.31	C	-179.64
C	C	1.4017	C	120.68	C	-90.09
C	C	1.4027	C	120.77	C	85.07
C	C	1.3862	C	120.90	C	-90.90
H	C	1.0964	C	119.00	C	-176.14
C	C	1.3863	C	121.16	C	3.37
H	C	1.0967	C	118.80	C	177.00
C	C	1.4033	C	120.38	C	-2.56
H	C	1.0941	C	122.10	C	-1.34
H	C	1.0963	C	120.03	C	179.42
N	C	1.3881	C	123.74	C	-178.42
C	N	1.2956	C	123.23	C	-179.05
H	C	1.1097	N	123.22	C	159.11
C	C	1.4209	N	120.46	C	-4.25
C	C	1.3862	C	128.78	N	176.87
S	C	1.7930	C	118.73	N	179.35
C	C	1.4054	C	113.59	C	-0.47
H	C	1.0928	C	122.27	C	-179.72
C	C	1.3736	C	111.84	C	0.15
H	C	1.0915	C	126.45	C	-0.07
N	C	1.4073	C	125.87	C	179.81
O	N	1.2646	C	117.44	C	179.92
O	N	1.2660	C	117.42	C	0.51