



UNIVERSITE
ABDELHAMIDE IBN BADIS
DE MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABD ELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

N°D'ORDRE : M...../2012

Mémoire

Présenté pour obtenir

DIPLOME DE MAGISTER

EN

CRISTALLOGRAPHIE ET MODELISATION MOLECULAIRE

Par

M^r MEGROUSS Youcef

**DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION DE LA DENSITE
ELECTRONIQUE DANS UN COMPOSE ORGANIQUE**

Date de Soutenance :

Membres du jury :

Président :	S. Bentata	Pr. Université de Mostaganem
Examineur :	A. Chouaih	M.C.A. Université de Mostaganem
Examineur :	A. Zanoun	Pr. ENSET – Oran
Encadreur :	F. Hamzaoui	Pr. Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2011 - 2012

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 F.Hamzaoui 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 S. BENTATA 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 d'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 reconnaissant d'avoir témoigné un intérêt constant pour ce travail

A monsieur A. CHOUAÏH 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 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 Mad Driri avec qui j'ai eu de nombreuses discussions de La Densité Electronique dans un composé organique qui ont contribué à divers degrés à la réalisation de cette étude; Mahdi, Nour eddine, Zinedine, Badraeddine et Mokhtar pour leur soutien moral sans faille.

A tous ces amis, je voudrais simplement dire Merci.

Y.MEGROUSS

Sommaire	Page
Introduction générale	1
CHAPITRE I : FORMALISEME MATHEMATHIQUE	
Principe de diffraction de rayons X par les cristaux	4
Nature et production des rayons X	4
Interaction des rayons X avec la matière.....	6
Facteur de diffusion atomique f_j	11
Facteur de structure F	13
Agitation thermique.....	14
Modélisation moléculaire	17
CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPEREMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNEES	
Introduction	37
Détection et comptage.....	39
Enregistrement et traitement des données.....	41
Traitement du spectre brut.....	42
CHAPITRE III : ETUDE STRUCTURALE	
RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE	46
Calcul des phases des facteurs de structure	47
Affinement de la structure.....	48
Facteur de fiabilité (reliabilité)	49
Résolution de la structure de la molécule C_8H_9NOS	51
Affinement de la structure de la molécule C_8H_9NOS	58
ANALYSE STRUCTURALE	63
Longueurs des liaisons	63
Angles de valence	65
Angles de torsion.....	67
Liaison hydrogène	69
Modélisation structurale de la molécule	71
CHAPITRE IV : ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE	
Introduction.....	79
Cartes de la densité de déformation expérimentale.....	79
Densité de déformation dynamique.....	95
Densité de déformation statique.....	95
Conclusion et Perspectives.....	97
Références	99
ANNEXE	100

N°	FIGURE	LISTE DES FIGURES	PAGE
01	Figure I – 1	Tube a rayons X	05
02	Figure I - 2	Loi de Bragg , réflexion par les plans réticulaires	06
03	Figure I – 3	Diffraction des rayons X par un cristal	08
04	Figure I -4	polarisation des rayons X	09
05	Figure I -5	Absorption des rayons X par la matière	11
06	Figure I- 6	Facteurs de diffusion des atomes C, N, O et H en fonction de $\sin \theta / \lambda$	13
07	Figure I -7	Facteur d'agitation thermique	15
08	Figure II -1	Schema Diffractomètre automatique CAD4 Nonius	37
09	Figure II- 2	Diffractomètre automatique CAD4 Nonius	38
10	Figure II -3	Programmes de Bléssing	43
11	Figure II - 4	Intensité d'une raie mesurée en balayage pas à pas.	44
12	Figure III- 1	présentation du groupe d'espace : P212121 dans un system cristallin orthorhombique	53
13	Figure III- 2	Squelette de molécule après résolution de structure.	56
14	Figure III -3	Structure de la molécule après identification des pics de densité électronique	57
15	Figure III -4	Structure de la molécule C ₈ H ₉ NOS avec les atomes d'hydrogène	62
16	Figure III -5	Distances interatomiques	63
17	Figure III -6	molécule avec les déférentes liaisons	65
18	Figure III -7	Angle d valence	65
19	Figure III -8	Molécule avec les déférents angles de valence.	66
20	Figure III -9	Angle de torsion	67
21	Figure III -10	Ellipsoïdes d'agitation thermique	68
22	Figure III -11	Représentation des liaisons hydrogènes.	70
23	Figure III -12	Empilement moléculaire dans la maille élémentaire	70
24	Figure IV-1	Influence de la phase sur les facteurs de structures	89

N°	TABLEAUX	LISTE DES TABLEAUX	PAGE
01	Tableau II-1	Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales	41
02	Tableau II-2	Présentation du nombre des réflexions mesurées	42
03	Tableau III -1	Paramètres de position (A°) et les coefficients d'agitation thermique isotropique U_{ISO} .	61
04	Tableau III-2	Paramètres d'agitation thermique anisotrope de différents atomes de la molécule C_8H_9NOS .	62
05	Tableau (III -3-a)	Distances inter atomiques pour les atomes N-H	64
06	Tableau (III -3-b)	Distances inter atomiques pour les atomes H	64
07	Tableau III -4	Valeurs des angles de valence	66
08	Tableau III-5	Angles de torsion (degré) du C_8H_9NOS avec leurs erreurs affectées	68
09	Tableau III -6	Différentes liaisons hydrogène possibles	69
10	Tableau III- 7	Distances interatomiques non hydrogène de la molécule	74
11	Tableau III- 8	Angles de torsion	75
12	Tableau III- 9	Angles de valence de molécule	76
13	Tableau III- 10	Longueurs des liaisons pour les atomes d'hydrogènes de la molécule	
14	Tableau IV-1	Charges nettes de différents atomes	
15	Tableau IV-2	Facture de confiance	
16	Tableau IV-3	Valeur de population de valence et des paramètres multipolaires affinés pour chaque atome.	
17	Tableau IV-4	Valeurs des paramètres intervenant dans l'expression de la fonction radiale	

Introduction générale

1. Introduction

L'utilisation des rayons X pour déterminer la structure des molécules dans l'état solide a pris un développement considérable avec l'avènement des appareils de mesure des intensités de diffraction automatisés (diffractomètre à quatre cercles) et avec l'apparition de calculateurs peu coûteux à grande vitesse d'exécution et à grande capacité de stockage, (il y a 40 ans il fallait un an pour déterminer une structure relativement simple (une dizaine d'atomes), nous pouvons aujourd'hui résoudre une structure par jour pour des molécules de plusieurs dizaines d'atomes). L'étude de monocristaux par diffraction des rayons X est à l'heure actuelle l'une des techniques principales de détermination expérimentale de la structure tridimensionnelle (3D) de molécule.

Elle fournit une information à haute résolution détaillée au niveau atomique, les rayons X sont utilisés parce que leur longueur d'onde est de l'ordre de la distance entre les atomes c'est à dire environ 0,1 nm.

En diffraction des rayons X l'expérience de base consiste à placer un monocristal dans un faisceau des rayons X et à enregistrer les intensités des ondes diffractées par les électrons entourant les atomes, l'ensemble de ses mesures constitue les données brutes à partir desquelles le cristallographe déterminera la structure de la molécule. La cristallographie est devenue un outil très précieux pour les chimistes, les biologistes et les physiciens.

À 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.

Le travail présenté ici a eu pour objet l'utilisation de la diffraction X comme technique de détermination de la distribution de la densité électronique dans le composé organique (4-Méthoxy Benzen Carbothio Amide (4-MBCA)) de formule chimique C_8H_9NOS , qui est considéré comme étant un composé de transfert de charge.

Nous rapportons dans ce mémoire une étude structurale de la molécule 4-MBCA dans la phase orthorhombique où les expériences ont été faites à la température de 173 K,

Introduction générale

la stabilité du matériel d'une part et l'efficacité du formalisme utilisé pour le traitement de spectre brut d'autre part, nous ont permis d'obtenir des résultats assez satisfaisants.

Au cours du premier chapitre, nous rappelons la nature des rayons X et le principe de leur production, ainsi que le principe de la diffraction de ces rayonnements et le formalisme mathématique appliqué à cette étude.

Nous exposeront dans le deuxième chapitre le dispositif expérimental utilisé dans cette étude pour avoir les facteurs de structure à partir des intensités diffractées, enregistrées et traitées par le formalisme de R H Blessing [1]. Mais elles ne permettent pas d'obtenir les phases de ces facteurs puisque notre composé à une structure non centrosymétrique, la phase de chaque facteur de structure peut prendre une valeur comprise entre 0 et 2π . Ce chapitre est également un aperçu sur l'enregistrement et le traitement des données expérimentales.

Le troisième chapitre consacré à l'étude structurale et aux méthodes de résolution et de l'affinement structural. Pour ce type d'étude, les affinements par la méthode des moindres carrés sont effectués avec des facteurs de structures correspondant à des angles de Bragg. Pour améliorer les paramètres positionnels et déterminer les paramètres de vibration thermique des atomes, dans le dernier chapitre nous tenterons de faire une analyse de la densité électronique pour la molécule C_8H_9NOS (4-MBCA). Par suite, nous présenterons les cartes de densité électronique pour illustrer la répartition des charges électroniques sur les atomes et le long des différentes liaisons de la molécule.

CHAPITRE (I)
FORMALISME MATHÉMATIQUE

PRINCIPE DE DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES CRISTAUX

Rayons X au service de la cristallographie

En 1895, le savant allemand Röntgen découvre un rayonnement possédant des propriétés inhabituelles qu'il nomme rayons X. En 1912, un autre allemand, von Laue, reconnaît la nature électromagnétique de ce rayonnement et parvient à en mesurer la longueur d'onde grâce aux interférences obtenues par diffraction à travers un cristal de blende (ZnS). Cette expérience marque une étape importante dans l'histoire de la minéralogie et de la cristallographie et permet le développement rapide d'une nouvelle discipline: la radiocristallographie.

Grâce à elle on a pu déterminer rapidement les structures des substances cristallisées, établir une nouvelle méthode d'identification des minéraux et mettre au point des nouveaux procédés d'analyse chimique

Nature et production des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques, tout comme la lumière, mais de longueur d'onde beaucoup plus petite. On les produit dans un tube à deux électrodes. Un filament, chauffé par un courant faible, "évapore" des électrons qui sont fortement accélérés grâce à une différence de potentiel très élevée (quelques dizaines de kilovolts) établie entre la cathode (filament) et l'autre électrode, nommée anticathode. Les électrons se précipitent sur cette dernière à une vitesse d'autant plus grande que la différence de potentiel est plus élevée. Le choc des électrons avec l'anticathode provoque l'émission des rayons X. Il faut souligner que le rendement est très faible et que seulement 0.5 % de l'énergie est transformé en rayons X. Le reste de l'énergie est dissipé sous forme de chaleur qu'il faut évacuer au moyen d'une circulation d'eau à travers l'anticathode. Pour cette raison, on maintient cette dernière à un potentiel nul (terre) et c'est le filament qui est porté à une forte tension négative figure I-1. A l'intérieur du tube règne un vide très poussé loi de Bragg.

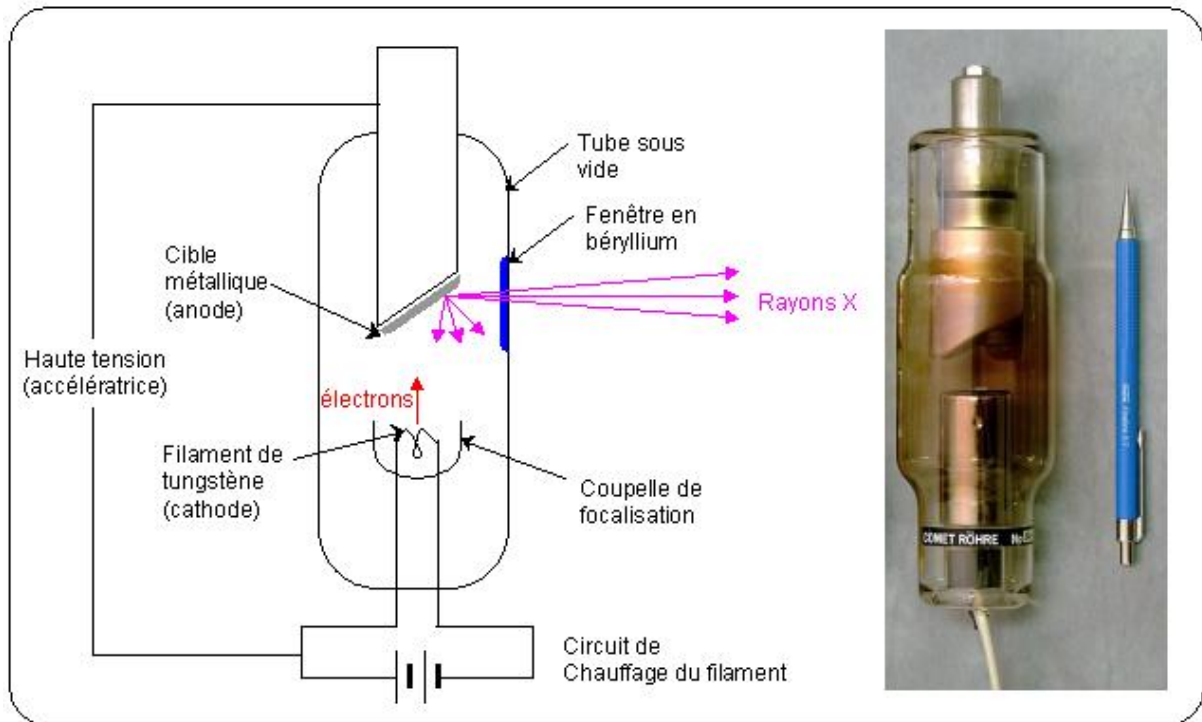


Figure I-1: Tube à rayons X

Le principe développé par Bragg est le plus général et le plus puissant de la théorie de la diffraction. La figure I-2 montre le schéma de diffraction pour deux plans diffusants P1 et P2 distants de d (en Å) et interceptant un faisceau X de longueur d'onde λ (en Å) avec un angle d'incidence θ . Le paramètre expérimental est l'angle 2θ entre l'onde X diffractée et celle qui n'a pas déviée. Le diagramme ne montre que deux plans mais il existe implicitement de très nombreux plans identiques séparés par la distance d .

Pour avoir une interférence constructive entre les plans, la distance $(A+B)$ doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde, soit :

$$(A+B) = n \lambda$$

Un simple calcul géométrique montre que la différence de marche est par ailleurs liée à d par la relation :

$$(A + B) = 2 d \sin \theta$$

La loi de Bragg donnant la condition de diffraction pour une série de plans réticulaires est alors :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{I-1})$$

Où n définit l'ordre de la diffraction.

Puisque d est défini à partir des paramètres de maille (ou paramètres de mailles réciproques) et du type de plan choisi (défini par les indices de Miller hkl), il est pratique d'écrire la loi de Bragg sous la forme :

$$4 \sin^2 \theta / \lambda^2 = n^2 / d^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2lkb^*c^* \cos \alpha^* \quad (\text{I-2})$$

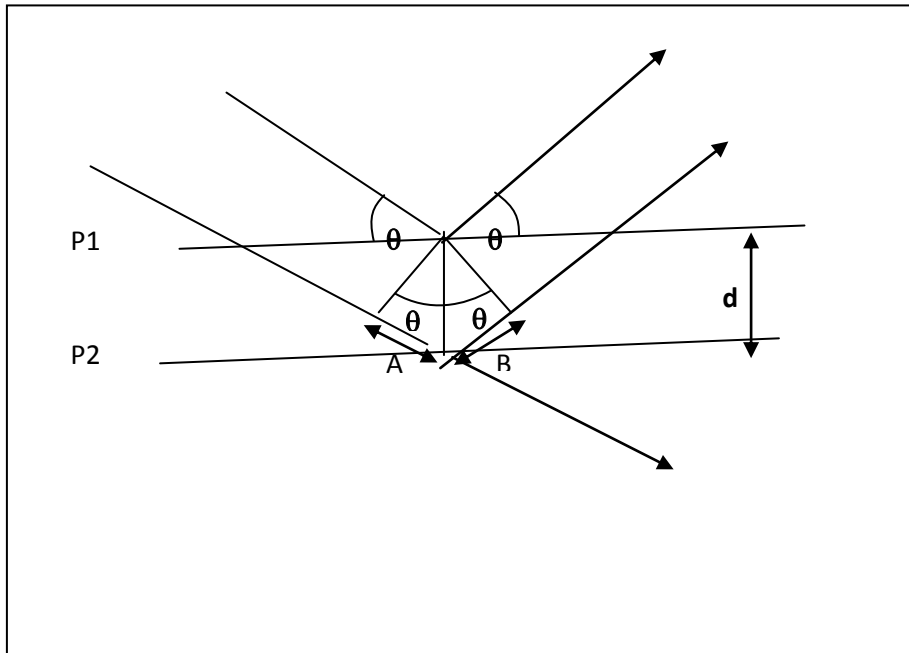


Figure I-2 : Loi de Bragg, réflexion par les plans réticulaires

INTERACTION DES RAYONS X AVEC LA MATIÈRE

Intensité diffractée

L'interaction entre un faisceau des rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes. Cette vibration, qui est due au champ électrique associé au faisceau incident, est caractérisée par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde. Les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interférentes, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions privilégiées.

Soient \vec{k} et \vec{k}_0 les vecteurs unitaires portés respectivement par les directions des faisceaux diffusés et incident (**figure I-3**), $\vec{H} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda}$ est le vecteur de diffusion, dont le module est $|\vec{H}| = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda}$.

L'intensité diffractée par un cristal de petite dimension de telle sorte que la relation de Bragg soit vérifiée, et exprimée par la formule suivante [2].

$$I(\vec{H}) = E \cdot \omega = I_0 \cdot a_e^2 LP \cdot |F(\vec{H})|^2 \cdot |G(\vec{H})|^2 \quad (\text{I-3})$$

E : l'énergie reçue par le détecteur,

ω : vitesse de rotation du cristal;

I_0 : intensité de l'onde incidente,

a_e : longueur de diffusion de l'électron, avec $a_e = \frac{e^2}{mc^2}$ où m est la masse de l'électron

et c la vitesse de la lumière;

LP : facteur de Lorentz-polarisation.

\vec{H} : vecteur du réseau réciproque, où $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, (h, k, l sont les indices de **Miller** du plan réticulaire).

Les quantités $F(\vec{H})$ et $G(\vec{H})$ représentent 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. Alors, $G(\vec{H})$ prend sa valeur maximale N (N étant le nombre total des mailles dans le cristal).

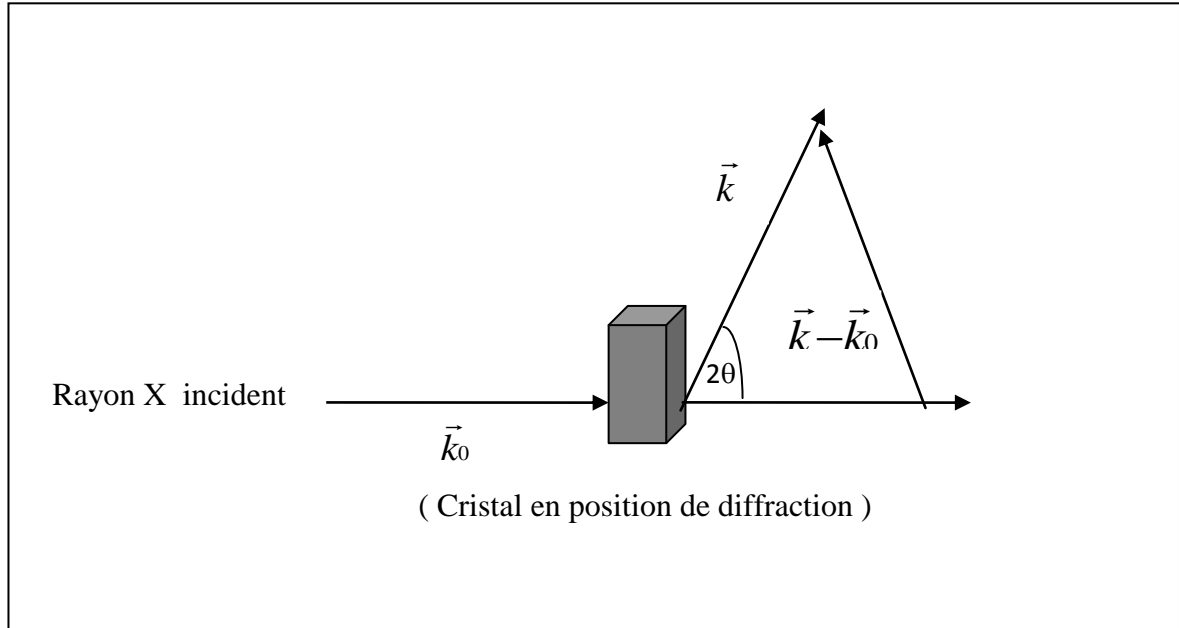


Figure I-3 : Diffraction des rayons X par un cristal

L'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I_{Bragg} = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 \cdot |F(\vec{H})|^2 \quad (\text{I-4})$$

La nature du motif influence uniquement sur l'intensité diffractée et pas sur les directions de diffraction. La mesure des angles de diffractions des rayons X par un cristal donne seulement des informations sur le réseau translatore du cristal. Donc, pour obtenir la position des atomes dans la maille, il faut utiliser les intensités des figures de diffraction.

Comme, on peut écrire l'intensité diffracté par le cristal sous la forme:

$$I_{hkl} = C \cdot m \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot A \cdot \frac{\Omega}{V^2} \|F_{hkl}\|^2 \quad (\text{I-5})$$

C est la fonction de l'intensité du rayonnement primaire.

m est la multiplicité de la raie.

A est la coefficient d'absorption par l'échantillon.

Ω est le volume de l'échantillon et V est le volume de la maille.

$L(\theta)$ est le facteur de Lorentz et $P(\theta)$ est le facteur de polarisation.

F_{hkl} est le facteur de structure.

CORRECTIONS APPORTEES AUX INTENSITES MESUREES

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

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

Correction de polarisation

la correction de polarisation dépend de l'état du faisceau incident des rayons X et l'angle de diffusion du faisceau diffracté (figure I-4). Quand un faisceau est diffracté par un cristal, l'intensité diffractée est affectée par un facteur de polarisation p [3]

$$p = \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \quad (\text{I-6})$$

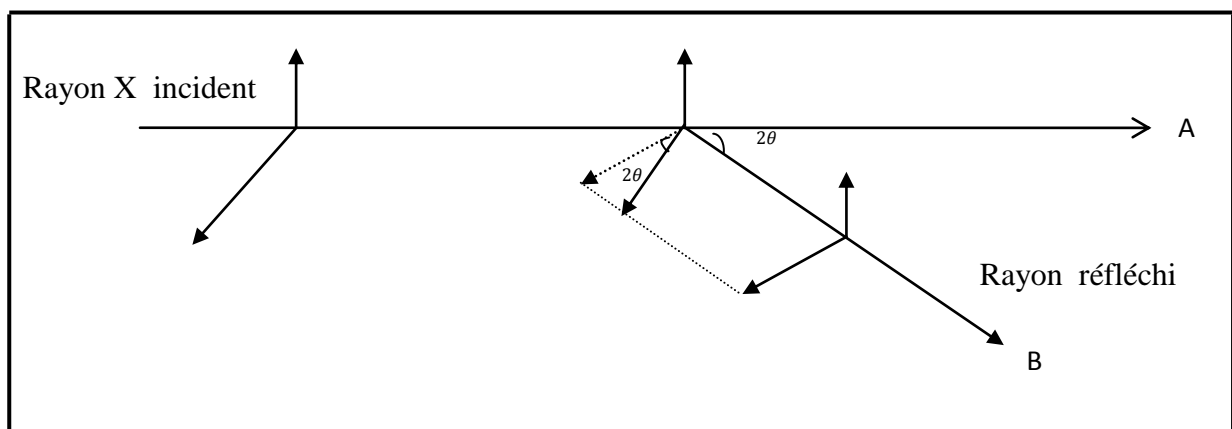


Figure I-4: Polarisation des rayons x

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

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{2} \right) \quad (\text{I-7})$$

L'angle 2θ varie entre les valeurs extrêmes 0 et 2π donc $\cos^2 2\theta$ varie entre les extrêmes 0 et 1. par conséquent le facteur de polarisation P varie entre $\frac{1}{2}$ et 1.

Correction de Lorentz

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

Dans le réseau direct cela se traduit par un élargissement du faisceau diffracté, étant donnée son volume, le nœud de coordonnées (hkl) met un certain temps t pour traverser la sphère d'EWALD, ce temps dépend de la position du nœud par rapport à cette sphère, les différences de temps de diffraction entre les familles de plans réticulaires sont responsables d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensité. La correction de Lorentz consiste à ramener tous les nœuds hkl au même temps de traversée de la sphère d'EWALD. On montre que le facteur de Lorentz L se réduit à l'expression suivante [4].

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (\text{I-8})$$

En pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la polarisation. On parle couramment de la correction de *Lorentz-polarisation* désignée par le paramètre LP .

Correction d'absorption

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

$$\frac{di}{i} = -\mu \cdot dl \quad (\text{I-9})$$

Où μ est le coefficient d'absorption linéaire .il dépend de la longueur traversée.

En intégrant l'équation précédente, nous obtenons:

$$I=I_0e^{-\mu l} \quad (I-10)$$

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

La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets des rayonnements à l'intérieure de la matière a la même longueur.

Figure (I -5) montre que les longueurs des trajets des rayonnements à l'intérieur de la matière dépendent de la position du point diffusant les rayons X et de l'angle d'incidence et de diffusion. [5]

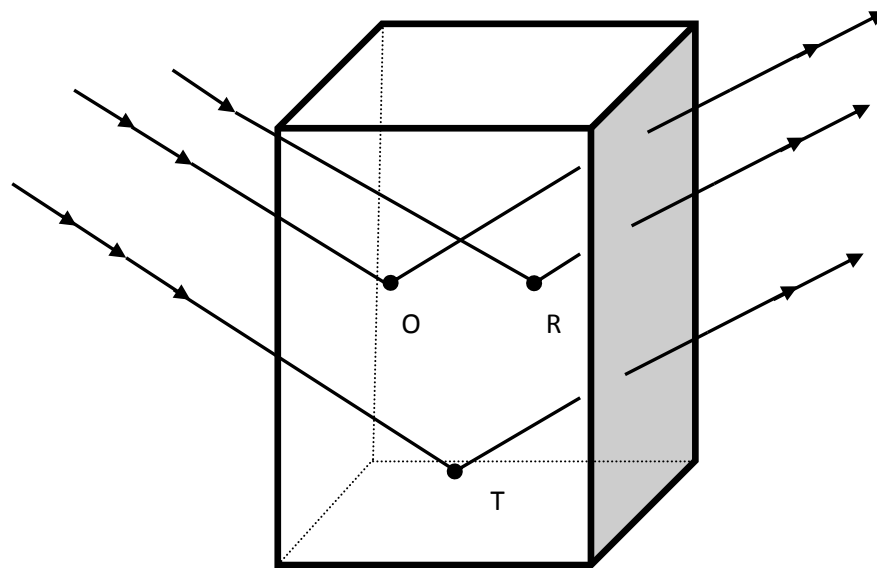


Figure I-5: Absorption des rayons X par la matière.

Amplitude diffusée par un atome : Facteur de diffusion atomique

Dans l'étude de diffraction des rayons X, on peut considérer en première approximation, que la matière est constituée d'atomes indépendantes et néglige l'influence des liaisons chimiques dans la répartition électronique (approximation des pseudo atomes rigides) qui présente une grande facilité d'utilisation lors du traitement des résultats expérimentaux, en particulier au cours des affinements des structures par la méthode des

moindres carrés. Le pseudo-atome est alors défini comme étant composé d'un noyau et de son nuage électronique.

La somme des amplitudes diffusées par tous les électrons d'un atome constitue l'amplitude diffusée par cet atome. On l'appelle *facteur de diffusion atomique*. Ce facteur dépend de la nature chimique des atomes, de l'angle de diffraction 2θ et de la longueur d'onde des rayons X.

Pour chaque pseudo-atome, la distribution électronique associée suit sans déformation le mouvement du noyau et elle est donnée, en un point \vec{r} , pour une position donnée des noyaux du système diffusant par :

$$\rho(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{k,l} \rho_k(\vec{r} - \vec{R}_{kl}) \quad (\text{I-11})$$

Où \vec{r} représente l'ensemble des coordonnées instantanées des noyaux et \vec{R}_{kl} est le vecteur de position du noyau k dans la maille l. Nous définissons alors, Le facteur de diffusion relatif au pseudo atome k par:

$$f_k(\vec{H}) = \int \rho_k(\vec{r}_k) e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}_k} dV \quad (\text{I-12})$$

$$\text{Avec : } \vec{r}_k = \vec{r} - \vec{R}_{KL}.$$

La variation des facteurs de diffusion, pour les atomes : carbone ; azote ; oxygène, (f_C, f_N, f_O) est représentée respectivement dans la figure (I-6) par des courbes en fonction de $\sin\theta/\lambda$ [6].

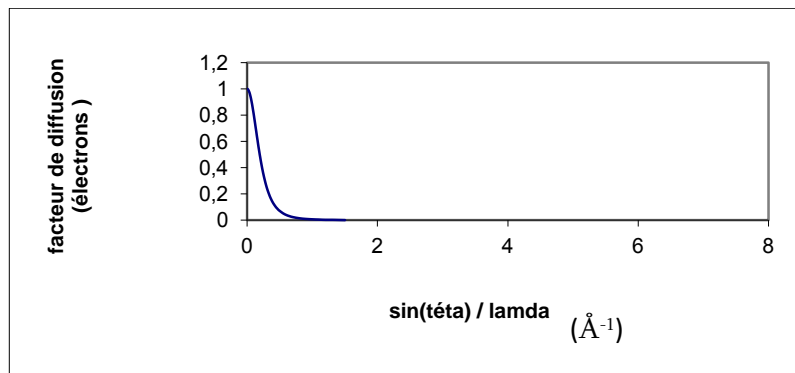
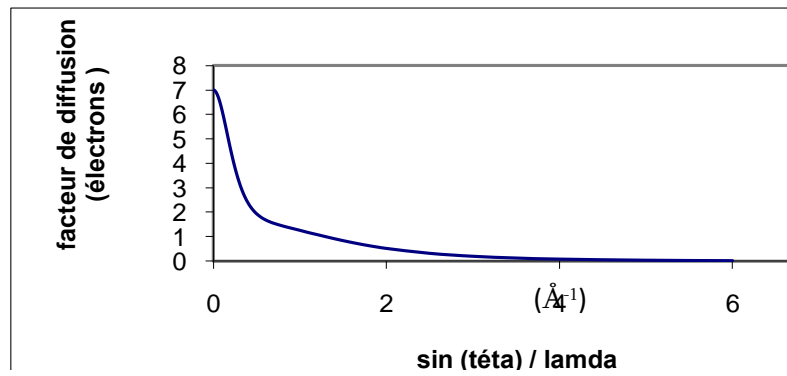
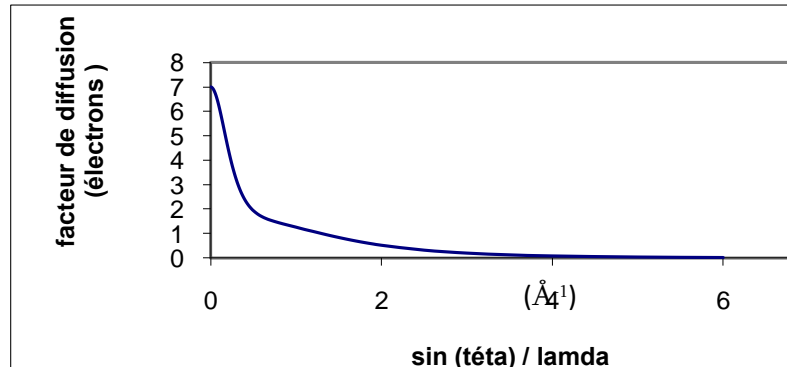


Figure I-6: Facteurs de diffusion des atomes C, N, O et H en fonction de $\sin\theta/\lambda$

Amplitude diffractée par le cristal : Facteur de structure

La résultante des ondes diffusées par tous les atomes de la maille dans la direction de la réflexion hkl est appelée le *facteur de structure* F_{hkl} . Ce dernier dépend à la fois de la position de chaque atome et de son facteur de diffusion. Comme, il représente le concept de la diffraction des rayons X.

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 soit:

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(i\varphi_j) \quad (\text{I-13})$$

où N est le nombre d'atomes dans la maille, f_j est le pouvoir de diffusion de l'atome j , donné par les tables internationales de cristallographie en fonction de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$, où λ est la longueur de la radiation X utilisée, φ_j est le déphasage entre les différents atomes de la maille, formulé par:

$$\varphi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{I-14})$$

où (x_j, y_j, z_j) sont les coordonnées de l'atome j du plan (hkl) .

Le facteur de structure s'écrit donc sous les formes:

$$F(\vec{H}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} dV \quad (\text{I-15})$$

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (\text{I-16})$$

où encore en séparant la partie réelle de la partie imaginaire:

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)} \quad (\text{I-17})$$

Avec :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j (\cos 2\pi(h x_j + k y_j + l z_j) + i \sin 2\pi(h x_j + k y_j + l z_j)) \quad (\text{I-18})$$

Le facteur de structure fait intervenir :

- les facteurs de diffusion atomique des atomes du motif,
- les facteurs de Debye qui dépendent de la température et de la nature des atomes de la maille.
- les positions relatives des atomes dans la maille.

Agitation thermique des atomes : Facteur de température

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 du cristal. Les vibrations de ces atomes autour de leurs positions d'équilibre au sein de la maille ont pour effet de diminuer le facteur de structure, c'est-à-dire, ils ont modifiés le pouvoir diffractant de l'atome (facteur de température des atomes).

Ainsi l'amplitude de diffusion atomique de l'atome en mouvement sera affaiblie par rapport à celle de l'atome au repos [2] (figure I-7).

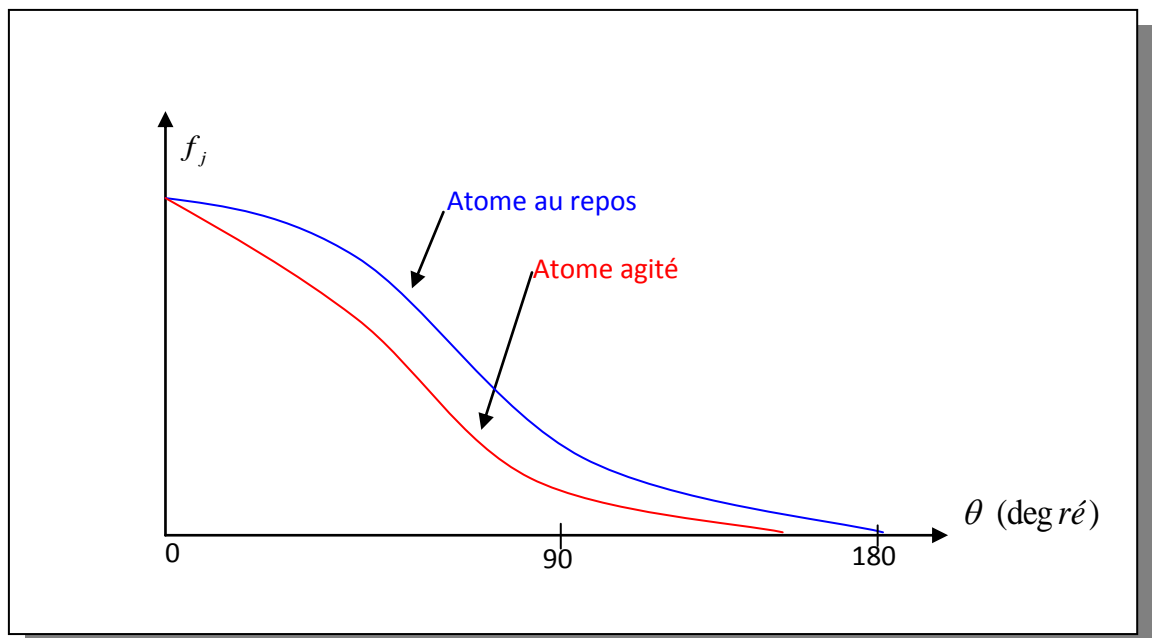


Figure I-7 : Facteur d'agitation thermique

Dans l'hypothèse harmonique du mouvement des noyaux (déplacements faibles),
Le facteur de température s'écrit sous la forme :

$$T_j = \langle e^{-\frac{1}{2} [(2\pi i \vec{H} \vec{U}_j)^2]} \rangle \quad (\text{I-19})$$

Où \vec{U}_j représente le vecteur de déplacement instantané de l'atome j par rapport à sa position d'équilibre. Donc le facteur de structure est exprimé sous la forme :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j \exp [i 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j)] T_j$$

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} U_1^2 & U_1 U_2 & U_1 U_3 \\ U_2 U_1 & U_2^2 & U_2 U_3 \\ U_3 U_1 & U_3 U_2 & U_3^2 \end{pmatrix} \quad (\text{I-20})$$

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

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{I-21})$$

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

$$\text{Le facteur de température s'écrit: } T_j = \exp \left(-2\pi U_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right) \quad (\text{I-22})$$

Si de plus U_j est le même pour l'ensemble des atomes de la maille du cristal alors ($U_j = U$),

l'agitation thermique est représentée par un facteur de température global B.

$$B = \exp \left(-2\pi^2 U \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right) \quad (\text{I-23})$$

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

MODELISATION MOLECULAIRE

INTRODUCTION

Initiée en 1926 par Thomas et Fermi, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C'est une méthode dite de premiers principes. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales: pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recouru à des approximations comme par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer. La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, les fondements sur lesquels repose la DFT, en discutant des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Les différentes implémentations possibles de la DFT seront décrites. Dans une deuxième partie, nous aborderons les concepts d'analyse topologique de la densité électronique, utilisés pour la caractérisation de la liaison chimique et de la nature des espèces atomiques.

La science des matériaux rencontre, avec l'introduction des modélisations moléculaires, une nouvelle évolution depuis le début des années 1980. Ces modélisations ne remplacent pas les méthodes expérimentales ou théoriques, précédemment développées, mais donnent un outil supplémentaire pour comprendre le comportement des matériaux. Elles se situent à la jonction entre la mécanique quantique et la mécanique des milieux continus. Les modélisations moléculaires décrivent les matériaux à l'échelle atomique en appliquant les équations de la mécanique newtonienne pour prédire le comportement macroscopique des matériaux à partir des interactions interatomiques. Selon leur degré de raffinement, ces modèles prédisent, entre autres, les phases cristallines, leur stabilité thermique et leur enthalpie de changement de phase ainsi que leur rhéologie (élasticité, déformation plastique) ou des mécanismes d'endommagement et de rupture ou des

phénomènes de diffusion. Cette diversité d'informations, couplée à une visualisation en trois dimensions, permet de mieux comprendre des phénomènes qui ne sont pas directement observables expérimentalement.

Définition de la Modélisation Moléculaire

MODELE: Représentation physique « modèle » simplifiée des interactions.

MOLECULE: Ensemble d'atomes interagissant par des liaisons covalentes ou non.

Les méthodes de chimie quantique utilisées dans ce travail sont les méthodes *ab initio*

L'équation de Schrödinger

Obtenir des prédictions pour des observables à partir de calculs *ab initio* passent par la détermination de la fonction d'onde du système étudié. Les concepts de la chimie quantique sont issus de la physique quantique appliquée aux systèmes moléculaires. Le but est de décrire un système composé de M noyaux et N électrons par une fonction de leurs coordonnées : la fonction d'onde.

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (\text{I-24})$$

Chaque coordonnée nucléaire R_A ou électronique x_i est, pour chaque particule, l'ensemble de ses coordonnées de position dans l'espace \mathbb{R}^3 auxquelles on ajoute une coordonnée dite de spin σ , pour décrire entièrement chaque particule. À l'échelle moléculaire, la physique ne répond plus aux lois de la mécanique newtonienne, et on doit utiliser les règles de la physique quantique.

Les grandeurs physiques observables sont obtenues à l'aide d'opérateurs que l'on applique à la fonction d'onde. Cette dernière, par définition, décrit entièrement un système de particules dans un état donné. Elle est solution de l'équation de Schrödinger pour ce système :

$$H\psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = E\psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (\text{I-25})$$

La fonction d'onde en elle-même n'a pas de signification physique, mais elle définit entièrement le système dans un état donné. On peut en déduire toutes les grandeurs

intrinsèques du système étudié. L'équation de Schrödinger est une équation aux valeurs propres de l'opérateur hamiltonien \widehat{H} . Pour un système moléculaire à M noyaux et N électrons il s'écrit :

$$H = -\sum_{A=1}^M \frac{\Delta_A}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta}{2} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I-26})$$

Z_p et M_p sont respectivement la charge nucléaire et la masse du noyau p, r_{pq} la distance entre les particules p et q. C'est une écriture plus compacte de $|r_p - r_q|$. Enfin, Δ_p^2 correspond à l'opérateur laplacien associé à la particule p défini en coordonnées cartésiennes comme :

$$\nabla_p^2 = \frac{\mathcal{G}^2}{\mathcal{G}x_p^2} + \frac{\mathcal{G}^2}{\mathcal{G}y_p^2} + \frac{\mathcal{G}^2}{\mathcal{G}z_p^2} \quad (\text{I-27})$$

Les deux premiers termes de l'équation (I-26) correspondent respectivement à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les trois derniers sont l'ensemble des interactions coulombiennes pour chaque couple de particules : électron-noyau, électron-électron, noyau-noyau. L'hamiltonien est donc une somme d'opérateurs de différents types. Dans les termes coulombiens, on reconnaît l'expression classique en fonction des charges et de l'inverse de leur distance. Par contre, les opérateurs d'énergie cinétique ne ressemblent pas à leur équivalent classique. Ils viennent en fait de l'expression de l'impulsion d'une particule en physique quantique ($p = \frac{\hbar}{i} \frac{\mathcal{G}}{\mathcal{G}r}$) L'absence de constante fondamentale de la physique ou de grandeurs comme la masse des électrons dans cette expression est due à l'utilisation d'unités atomiques. Elles ont été choisies pour que la majorité des grandeurs soient égales à 1.

L'approximation de Born-Oppenheimer:

L'opérateur hamiltonien tel qu'il est donné par l'expression (I-26) est la forme stationnaire, non relativiste, de l'opérateur d'énergie exacte d'un système moléculaire. On ne peut résoudre l'équation de Schrödinger avec un hamiltonien exact, sauf dans le cas des atomes hydrogénoïdes.

Cette difficulté est due aux termes croisés dans les doubles sommes. On se content donc d'approcher le mieux que l'on peut la solution exacte. L'équation de Schrödinger peut être simplifiée, par le biais de certaines approximations. La première, et la plus célèbre, est l'approximation de Born-Oppenheimer. On considère que la masse des noyaux est très grande par rapport à celle des électrons. Le plus léger des noyaux, celui d'hydrogène a une masse approximativement 1800 fois plus grande que celle d'un électron. On peut alors considérer que les électrons dans la molécule évoluent dans le champs de noyaux fixes. Le terme d'énergie cinétique nucléaire peut alors être négligé, et le terme d'interaction coulombienne entre noyaux considéré comme constant. L'opérateur hamiltonien se sépare ainsi en une partie électronique et une constante qui correspond directement à l'énergie des noyaux.

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_{nuc} \quad (\text{I-28})$$

avec

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I-29})$$

L'énergie totale est la somme

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}$$

avec E_{elec} l'énergie électronique valeur propre de l'hamiltonien électronique \hat{H}_{elec} . Ψ_{elec} est la fonction d'onde électronique fonction propre de \hat{H}_{elec} . Dans son expression, l'ensemble $\{RA\}$ des coordonnées nucléaires est un jeu de paramètres. On calcule donc une fonction d'onde, et une énergie associée, en fonction de la position des noyaux. La connaissance partielle de $E_{tot}(\{RA\})$, aussi appelée surface d'énergie potentielle, permet d'obtenir un grand nombre d'informations sur la molécule, telles que les structures d'équilibre et les modes et fréquences de vibration.

La résolution de l'équation de Schrödinger peut donc se limiter au problème électronique. Pour simplifier l'écriture on considérera implicitement que les grandeurs sont relatives aux électrons, sauf indication contraire. Pour l'instant, la fonction d'onde d'un système d'électrons dans un champ de noyaux semble juste utile par la valeur de l'énergie

du système qu'elle nous permet de connaître. Elle n'a effectivement aucune signification physique en elle-même, mais son carré est directement lié à la distribution de la densité électronique. Ainsi:

$$|\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (\text{I-30})$$

Représente la probabilité de trouver simultanément les électrons 1, 2, ..., N dans les éléments de volumes $dx_1 dx_2 \dots dx_N$

Les principes de résolution de l'équation sont plus ou moins les mêmes quel que soit le niveau de calcul. On fait, en général, des approximations qui rendent le calcul faisable, et on utilise certains procédés pour corriger les erreurs dues à ces approximations. Pour résoudre ce genre d'équation, on doit d'abord décider de la forme générale de la fonction d'onde.

A cette étape déjà, on fait des approximations. Nous allons voir maintenant, quelles sont les caractéristiques d'une fonction d'onde polyélectronique.

Le déterminant de Slater:

L'utilisation de l'algèbre linéaire est présente à différents niveaux en physique quantique. Il a déjà été fait mention d'opérateurs, de valeurs et de fonctions propres. On essaiera néanmoins de limiter le plus possible les détails mathématiques. Nous avons vu, qu'il est impossible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour un système à plus d'un électron, et qu'il est nécessaire de faire un certain nombre d'approximations. On applique en général toujours l'approximation orbitale.

Son principe est d'écrire la fonction d'onde polyélectronique à l'aide de fonctions d'onde monoélectroniques que l'on appelle orbitales moléculaires.

Les orbitales moléculaires.

Elles ont certaines propriétés que l'on va décrire brièvement. Ce sont d'abord des fonctions électroniques d'espace. En d'autres termes, elle ne dépendent que des coordonnées d'espace, le vecteur position r_i . Rappelons que pour un atome i , l'ensemble des coordonnées de x_i est l'union des composantes du vecteur position r_i et de la

coordonnée de spin qu'on note souvent σ_i . Comme la fonction d'onde globale, l'orbitale moléculaire $\Psi_i(r)$ n'a pas de signification physique mais $|\Psi_i(r)|^2 dr$ est la probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume dr centré sur r . Les orbitales moléculaires sont toujours normées de sorte que la probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace soit toujours 1. En général, pour décrire un système polyélectronique, l'ensemble d'orbitales moléculaires est également orthogonal. On va régulièrement utiliser une terminologie vectorielle sur des fonctions. Au même titre qu'un ensemble de vecteurs $\{v_i\}$ est orthonormé si tous les vecteurs vérifient $v_i \cdot v_j = \delta_{ij}$, on peut définir la même propriété pour un ensemble de fonctions. Le produit scalaire de deux orbitales est défini comme :

$$\int dr \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) \tag{I-31}$$

C'est la forme la plus générale. La forme conjuguée vient du fait qu'a priori la fonction d'onde peut être complexe. Par commodité et aussi pour faciliter toutes les manœuvres algébriques avec des matrices, on utilise les notations de Dirac. Ces notations sont communément appelées bra pour le vecteur \langle et ket pour $|$. À chaque fonction $a(x)$, est associé un vecteur noté $|a\rangle$. Le vecteur $\langle a|$ correspond à $a^*(x)$. Si on considère $|a\rangle$ comme une matrice colonne $\langle a|$, en est la matrice adjointe, donc une matrice ligne avec les éléments de matrice conjugués. On a donc :

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ b_N \end{pmatrix} \equiv \langle a|b\rangle = a \uparrow b = (a_1^* a_2^* \dots a_N^*) \Big| = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i \tag{I-32}$$

Le produit scalaire est défini naturellement en passant à la somme continue.

$$\int dx a^*(x) b(x) = \langle a|b\rangle \tag{I-33}$$

Cette façon d'écrire permet aussi d'utiliser des matrices d'opérateurs pour lesquelles on peut transposer les propriétés des structures algébriques telles que l'existence d'un élément neutre, les morphismes et les propriétés de commutativité.

De façon générale, on considère que si l'ensemble des orbitales moléculaires est infini, on peut développer n'importe quelle fonction en combinaison linéaire d'éléments de $\{\Psi_i\}$:

$$\int(r) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i(r) \quad (\text{I-34})$$

Pour définir entièrement un électron, on a vu qu'il fallait décrire aussi son état de spin.

Pour un seul électron, l'espace des fonctions de spin, comporte seulement deux éléments, qui correspondent au deux états de spin possibles pour un électron. Ce sont les fonctions $\alpha(\sigma)$ et $\beta(\sigma)$.

Pour chaque orbitale moléculaire on définit deux spin-orbitales $\chi(x)$ qui contiennent toutes les informations pour un seul électron :

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\sigma) \\ \text{ou} \\ \psi(r)\beta(\sigma) \end{cases} \quad (\text{I-35})$$

Si l'ensemble des orbitales est orthonormé, les spin-orbitales le sont aussi :

$$\int dr \chi_i^*(x) \chi_j(x) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{I-36})$$

La méthode Hartree-Fock

L'approximation Hartree-Fock (HF) est peut-être grossière mais elle permet d'introduire d'importants concepts de la chimie quantique. De plus, elle constitue un point de départ pour beaucoup de méthodes plus sophistiquées.

Principe général

Si l'on regarde l'opérateur Hamiltonien électronique, on peut le séparer en deux contributions.

L'une ne dépend que de l'énergie cinétique de chaque électron et du potentiel coulombien créé par les noyaux que l'on appelle aussi potentiel externe. Cette contribution est écrite comme une somme sur tous les électrons d'opérateurs mono électroniques $h(x_i)$.

L'autre contribution est celle de l'interaction coulombienne électron-électron. C'est cette partie, construite à partir de la somme sur tous les couples d'électron de l'opérateur $1/r_{ij}$ qui constitue la difficulté et le défi de toutes les méthodes de chimie quantique. On ne peut pas calculer exactement le terme biélectronique et toutes les méthodes de chimie quantique défontières par leur façon de l'approcher.

On peut donc écrire l'hamiltonien sous cette forme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(\chi_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I-37})$$

Avec $h(x_i)$, souvent appelé opérateur de coeur :

$$h(x_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{z_A}{r_{iA}} \text{ ou } -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}(x_i) \quad (\text{I-38})$$

En prenant une fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater de spin-orbitales χ_i , on démontre facilement que :

$$\langle \psi | \sum_{i=1}^N h(x_i) | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | h(x) | \chi_i \rangle \quad (\text{I-39})$$

L'approximation Hartree-Fock consiste à écrire la contribution bi-électronique comme une somme d'opérateurs mono-électroniques. Chacun des N opérateurs mono-électroniques représente l'influence moyenne du champ électrostatique des N-1 autres électrons. On définit de la sorte l'opérateur mono électronique de Fock $f(i)$, dont les spin-orbitales sont fonctions propres, et l'hamiltonien de Fock qui en est simplement la somme sur toutes les spin-orbitales occupées :

$$\hat{H}_{HF} = \sum_i f(i) \text{ avec } f(i) = h(i) + \sum_b [J_B(i) - k_b(i)] \quad (\text{I-40})$$

$f(i)$ est en effet $f(\chi_i)$, mais on simplifiera dorénavant l'écriture pour toutes les fonctions des coordonnées de spin et d'espace de l'électron i . On intégrera souvent les fonctions sur tout l'espace des χ_i , elles seront donc souvent inuettes. On considérera en plus des intégrales à deux électrons, donc on les nommera simplement 1 et 2. Le compte des électrons correspondra au nombre de spin-orbitales occupées.

$J_b(1)$ et $K_b(1)$ sont des opérateurs particuliers qui sont définis par leur action sur une spinorbitale $\chi_a(1)$:

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (\text{I-41})$$

C'est l'opérateur coulombien, qui représente l'énergie d'interaction avec l'électron 2 dans la spinorbitale χ_b . La valeur moyenne de cet opérateur appliqué à une spin-orbitale χ_a porte le nom d'intégrale coulombienne, et peut se trouver sous ces formes :

$$J_{ab} = \langle \chi_a(1) | J_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_b^*(2) \chi_b(2) = [aa|bb] \quad (\text{I-42})$$

L'opérateur $K_b(1)$ est la conséquence de la forme antisymétrique du déterminant Slater et fait intervenir dans les spin-orbitales l'échange de deux électrons.

$$k_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (\text{I-43})$$

On qualifie cet opérateur ainsi que sa valeur moyenne sur une spin-orbitale χ_a , respectivement d'opérateur et d'intégrale d'échange

$$K_{ab} = \langle \chi_a(1) | k_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_b^*(2) \chi_a(2) = [ab|ba] \quad (\text{I-44})$$

L'hamiltonien Hartree-Fock est donc une somme d'opérateurs mon électroniques f et pour les quels chaque spin-orbitale est une fonction propre. On démontre facilement que la fonction d'onde déterminant de Slater est également une fonction propre de l'hamiltonien HF. On remarque également que les spin-orbitales interviennent dans les opérateurs de Fock, ce sont elles que l'on cherche à déterminer. La résolution des équations Hartree-Fock se fait de façon itérative en partant d'une fonction d'essai. Les spin-orbitales de cette fonction d'essai sont utilisées dans les opérateurs J_i et K_i . Les opérateurs de Fock ainsi obtenus permettent de trouver un nouvel ensemble de spin-orbitales avec leurs énergies. Ces nouvelles spin-orbitales sont réutilisées dans les opérateurs de Fock. On procède ainsi jusqu'à ce que l'énergie de l'étape N-1 et celle de l'étape N soient sensiblement égales (on fixe un critère de convergence). Cette technique porte le nom de Champ auto-cohérent

(mais on trouvera surtout l'appellation anglo-saxonne, Self-Consistent Field ou son sigle SCF). On a donc, un ensemble de spin-orbitales telles que :

$$\forall i, f \left| \chi_i \right\rangle = \varepsilon_i \left| \chi_i \right\rangle \text{ et } \sum_i^N \varepsilon_i = E_{HF} = \left\langle \psi \left| \hat{H}_{HF} \right| \psi \right\rangle \quad (\text{I-45})$$

ε_i est l'énergie HF de la spin-orbitale χ_i . Elle contient l'énergie d'interaction avec le champ effectif créé par les électrons dans les autres spin-orbitales. Koopmans dans son théorème [1] interprète ε_i comme l'opposée de l'énergie d'ionisation d'un électron dans χ_i .

$$\varepsilon_i \approx -EI(i) \quad (\text{I-46})$$

Pour être résolue, l'équation Hartree-Fock est projetée sur la base des fonctions atomiques. Le système d'équation obtenu, est réellement celui qui est résolu par les logiciels de calculs de structures électroniques. Ce sont les équations de Roothan [2]

La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT) constitue une alternative sérieuse aux méthodes post-Hartree-Fock. Depuis les travaux de Hohenberg, Kohn, Sham, Slater et d'autres dans les années 60, ce domaine de la chimie quantique a connu un essor spectaculaire et continue à se développer. Les articles les plus cités dans les publications parues en 2004 [3] dans le domaine de la chimie, sont sur des fonctionnelles de la densité. Cet engouement vient du fait que la DFT promet des résultats de très bonne qualité pour beaucoup de systèmes, pour un coût de calcul voisin de celui de la méthode Hartree-Fock. C'est une méthode incontournable pour l'étude de système de grande taille.

La grandeur fondamentale de la DFT est la densité électronique. La détermination de l'énergie passe par la résolution d'une équation qui dépend non plus de la fonction d'onde à $3N$ variables d'espace plus N variables de spin, mais de la densité électronique définie dans l'espace euclidien \mathbb{R}^3

Définitions essentielles

Il est nécessaire à présent de définir quelques notions que l'on va retrouver en DFT.

La densité électronique

La notion qui se rapproche le plus de la densité électronique dans ce qui a été vu est la probabilité de présence des électrons issue du carré de la fonction d'onde. Mais on peut définir à peu près autant de probabilités qu'il y a d'électrons. La probabilité de trouver un électron en un point r_1 n'a de sens que si l'on pose des conditions sur les autres électrons. La densité électronique est définie ainsi :

$$\rho(r) = \rho(r_1) = N \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (\text{I-47})$$

Comme la probabilité de trouver n'importe lequel des N électrons dans l'élément de volume dr , quelque soit son spin, et quelque soit la position et le spin des $N-1$ autres électrons. L'intégrale multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans dr_1 . Mais du fait de l'indiscernabilité des électrons, la densité électronique est N fois cette probabilité. On peut noter deux propriétés importantes de $\rho(r)$ qui découlent de la fonction d'onde qui la définit :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \quad (\text{I-48})$$

$$\text{et } \int \rho(r) dr = N$$

Enfin, selon les variables suivant les qu'on va choisir d'intégrer $|\Psi|^2$ on va pouvoir définir des fonctions à une ou plusieurs variables comme la densité de paires :

$$\rho_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_3 \dots dx_N \quad (\text{I-49})$$

$\rho_2(\chi_1, \chi_2)$, qui représente la probabilité de trouver simultanément un électron dans dr_1 avec un spin σ_1 et un autre électron dans dr_2 avec un spin σ_2 quelque soit la configuration des $N-2$ autres électrons. Il en va de même pour les densités de spin, les densités de paires parallèles et antiparallèles.

Les fonctions de trou

Pour illustrer l'échange et la corrélation électronique, on définit deux grandeurs qui représentent la diminution de la densité électronique autour d'un point r en fonction du spin. De manière générale le trou d'échange-corrélation permet de donner une relation entre la densité de paires $\rho_2(\chi_1, \chi_2)$, et la densité électronique. Si la probabilité de trouver l'électron 1 à une position d'espace et de spin donnée était indépendante de la position d'espace et de spin de l'électron 2, la densité de paires serait :

$$\rho_2(\chi_1, \chi_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\chi_1)\rho(\chi_2) \quad (\text{I-50})$$

En réalité, on doit introduire $h_{xc}(\chi_1; \chi_2)$, qui représente la baisse de la densité électronique due à la répulsion électronique. On parle de trou parce qu'on imagine une zone de l'espace autour d'un électron dans laquelle la probabilité d'en trouver un autre, quelque soit son spin, est moindre. La densité de paires en fonction de cette grandeur, s'écrit :

$$\rho_2(\chi_1, \chi_2) = \rho(\chi_1)\rho(\chi_2) + \rho(\chi_1)h_{xc}(\chi_1; \chi_2) \quad (\text{I-51})$$

en intégrant suivant les spins :

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho(r_1)\rho(r_2) + \rho(r_1)h_{xc}(r_1; r_2) \quad (\text{I-52})$$

On sépare en général le trou d'échange-corrélation en une composante appelée trou de Coulomb $h_c^{\sigma_1=\sigma_2}(r_1, r_2)$ et une autre appelé trou de Fermi $h_f^{\sigma_1\sigma_2}$. Le trou de Fermi est la conséquence directe du principe de Pauli. Il représente, au voisinage d'un électron de spin σ , la baisse dans la densité électronique de même spin. Le trou de Coulomb est dû à la répulsion de charge et ne dépend pas du spin des électrons. Par définition, les intégrales sur tout l'espace, des trous de Fermi et de Coulomb sont

$$\int h_f(r_1, r_2) dr_2 = -1$$

$$\text{et.} \int h_c(r_1, r_2) dr_2 = 0 \quad (\text{I-53})$$

La fonctionnelle

Une autre notion fondamentale est celle de la fonctionnelle. La valeur moyenne d'un opérateur est définie par rapport à une fonction d'onde, cette valeur, qui est un scalaire, correspond à une grandeur observable du système décrit par cette fonction d'onde. L'exemple le plus évident est celui de l'énergie :

$$E = \left\langle \psi \left| \hat{H} \right| \psi \right\rangle = \int \dots \int \psi^* \hat{H} \psi dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (\text{I-54})$$

E dépend donc de la fonction $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ entière, et non pas de sa valeur en un point particulier. Autrement dit, c'est une fonction dont la variable est elle-même une fonction. C'est ce qu'on appelle une fonctionnelle. Pour ne pas confondre les notations, on utilisera des crochets [] pour indiquer la variable d'une fonctionnelle :

$$E = E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (\text{I-55})$$

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, la fonction fondamentale étant $\rho(r)$ on manipulera souvent des $F[\rho]$.

Les premiers usages de la fonction ρ

Le modèle de Slater

La contribution de Slater à la DFT, bien que ce n'était pas son but, vient d'une tentative d'exprimer l'énergie d'échange Hartree-Fock d'une façon plus simple. Son expression en fonction du trou de Fermi est :

$$E_x = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) h_x(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{I-56})$$

Le modèle de Slater consiste en une sphère centrée sur le point r_1 de référence, à l'intérieur de laquelle $h_x = -\rho$. Le rayon r_s est définie de sorte que l'intégrale de h_x soit égale à -1 . Il est aussi appelé rayon de *Wigner-Seitz* et correspond à la distance moyenne entre deux électrons dans le système.

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r_1)^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{I-57})$$

Le potentiel électrostatique d'une charge sphérique étant inversement proportionnel à son rayon, on peut écrire, à une constante près, l'énergie d'échange comme une fonctionnelle de la densité.

$$E_x[\rho] \propto \int \rho(r_1)^{\frac{4}{3}} dr_1 \quad (\text{I-58})$$

La méthode χ_α (ou Hartree-Fock-Slater) qui a été très populaire auprès des physiciens, utilisait une expression de l'énergie d'échange avec un paramètre semi empirique α ajustable

$$E_{xc}[\rho] = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \alpha \int \rho(r_1)^{\frac{4}{3}} dr_1 \quad (\text{I-59})$$

Si l'on ajoute cette contribution au modèle de *Thomas-Fermi*, on obtient le modèle de *Thomas-Fermi-Dirac*. Malgré son insuccès chez les chimistes, ce fut le premier modèle dans lequel on cherche à tenir compte de phénomènes quantiques comme l'échange dans l'énergie totale d'un système décrite comme une pure fonctionnelle de la densité.

Les théorèmes fondateurs de la DFT

Les modèles de Thomas-Fermi et de Slater n'avaient pas pour but d'établir une méthode quantique entièrement fondée sur la densité, mais ils ont influencé les travaux fondateurs de la DFT.

La théorie de la fonctionnelle de la densité a réellement vu le jour avec les travaux de *Hohenberg* et *Kohn* en 1964 [4].

Les grandes familles de fonctionnelles

Le potentiel $V_S(r)$ est local, dans le sens où il dépend uniquement de la variable d'espace r . Par conséquent, le potentiel $V_{xc}(r)$ est également une fonction locale, par opposition à la contribution d'échange dans la méthode Hartree-Fock. En effet, l'action de

l'opérateur $K_b(x_1)$ sur la spin-orbitale $\chi_a(x_1)$ dépend de la valeur de χ_a dans tout l'espace. Cependant, le potentiel de *Kohn-Sham* n'est pas si simple et non local quand il s'agit de l'exprimer comme une fonctionnelle de la densité. La valeur de $V_S(r)$ dépendra de la densité au point r , mais également de la densité en tout point de l'espace. C'est pourtant l'approximation faite dans les premiers modèles de fonctionnelle d'échange-corrélation.

L'approximation locale

L'approximation locale (ou LDA pour *local density approximation*) consiste à utiliser des expressions de l'énergie d'échange-corrélation qui ont été démontrées exactes dans l'hypothèse fictive du gaz homogène d'électrons. C'est le cas du modèle de *Thomas-Fermi-Dirac* par exemple. L'approximation locale nous autorise à écrire la fonctionnelle E_{XC} sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (I-60)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule pour un gaz uniforme d'électron de densité $\rho(r)$. On peut séparer cette quantité en une partie d'échange et une partie de corrélation.

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (I-61)$$

La part d'échange ε_x possède à une constante près la même forme qu'avait trouvée *Slater* dans son approximation de l'énergie d'échange.

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I-62)$$

On retrouve la dépendance en $\rho^{4/3}$ pour e_x^{LDA} comme pour l'énergie d'échange de *Slater*. Ce genre de fonctionnelle locale d'échange est couramment appelé *l'échange de Slater*.

Pour la corrélation, il n'existe pas d'expression analytique, même dans l'approximation du gaz homogène. Il a fallu attendre les années 80 pour en obtenir une évaluation. On doit ces résultats à des simulations de type Monte-Carlo quantique sur le modèle du gaz homogène d'électrons effectués par *Ceperly et Alder* [5]. Une expression

analytique en a été déduite par interpolation par *Vosko, Wilk et Nusair* [6]. C'était la fonctionnelle locale la plus utilisée pour la corrélation jusqu'à 1992 avec l'apparition de la fonctionnelle de *Perdew et Wang* [7]. Dans un système moléculaire, l'approximation locale peut sembler inadaptée, étant donné que la densité électronique est loin d'être constante et homogène. Pourtant, des calculs obtenus avec des fonctionnelles LDA ont montré une efficacité comparable à HF et même parfois meilleure. Les performances sont particulièrement bonnes pour le calcul de propriétés moléculaires comme la structure d'équilibre, les fréquences harmoniques ou les moments multipolaires. Par contre, les données énergétiques comme les énergies de liaisons, ou d'ionisation sont assez mal reproduites. D'une manière générale, les phénomènes qui nécessitent de bien décrire les régions où ρ varie beaucoup, comme le voisinage des noyaux, ne peuvent être reproduits par des calculs LDA.

Pour aller vers une amélioration de ce modèle, la première idée a été d'ajouter une contribution non-locale sous la forme d'une correction dépendant du gradient de ρ

Les fonctionnelles hybrides

La contribution de l'échange est nettement plus grande que celle de la corrélation. Il est donc important d'avoir une expression plus précise pour l'échange. Par ailleurs, le problème de la méthode Hartree-Fock réside juste dans la description de la corrélation électronique. L'énergie d'échange d'un déterminant de *Slater* peut être calculée de façon exacte. On peut donc se demander pourquoi utiliser des fonctionnelles approchées pour cette contribution alors que l'on peut utiliser l'expression exacte de l'échange Hartree-Fock. On écrirait ainsi l'énergie E_{XC} :

$$E_{XC} = E_{\chi}^{HF} + E_C^{KS} \quad (\text{I-63})$$

L'expression de E_{χ}^{KS}

S'obtient simplement en remplaçant les spin-orbitales $\{\chi_i\}$ par les orbitales de *Kohn-Sham* $\{\varphi_i\}$. Malheureusement, cette approche ne donne pas les résultats escomptés. La dégradation, par rapport aux calculs effectués avec des fonctionnelles d'échanges GGA, est même spectaculaire.

Cet échec d'un échange totalement Hartree-Fock est notamment dû à la différence entre les définitions de l'énergie d'échange-corrélation en HF et dans le formalisme de *Kohn-Sham*.

$E_{XC}[\rho]$ contient $TC[\rho]$, la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif sans interactions, et pas uniquement E_{ncl} . On contourne ce problème en incluant partiellement l'échange Hartree-Fock.

Par analogie avec la thermodynamique et les processus adiabatiques, on peut passer de l'énergie du système fictif à l'énergie du système réel de façon continue à l'aide d'un paramètre λ qui varie de 0 à 1. La densité est considérée invariante par rapport à λ . Ce principe porte le nom de *connexion adiabatique*. On peut alors écrire :

$$E_{XC} = \frac{1}{2} \int_0^1 E_{nc}^{\lambda} d\lambda \quad (I-64)$$

Quand $\lambda = 1$, on est dans le cas du système réel et l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} peut être approchée à l'aide d'une fonctionnelle LDA ou GGA. Quand $\lambda = 0$, on est dans le système fictif sans interactions, et l'expression de $E_{ncl}^{\lambda=0}$ se limite à l'échange exact HF. On doit faire une approximation pour aller plus loin. En admettant que E_{ncl}^{λ} varie linéairement avec λ , l'intégrale (1.40) mène à :

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_{xc}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{xc}^{\lambda=1} \quad (I-65)$$

En utilisant dans cette relation une fonctionnelle d'échange-corrélation LDA pour $E_{xc}^{\lambda=1}$ et l'échange Hartree-Fock pour $E_{xc}^{\lambda=0}$, Becke a établi l'approche connue sous le nom de "*Half-and-Half*" [8]. Puis, l'étape suivante a été l'intervention de paramètres semi empiriques pour trouver la meilleure proportion d'échange HF.

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{xc}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91} \quad (I-66)$$

Les paramètres optimisés pour cette fonctionnelle sont $a = 0,20$; $b = 0,72$; $c = 0,81$. La fonctionnelle qui a le plus de succès, B3LYP [9], consiste simplement à remplacer la fonctionnelle de corrélation PW91 par la fonctionnelle LYP. Des variantes de ces

fonctionnelles ont été développées, avec des contributions de l'échange HF plus ou moins grandes, en fonction des propriétés que l'on cherche à calculer.

La DFT et les états excités

La DFT, à ses premières heures, était considérée comme une théorie de l'état fondamental.

Le principe de *Hohenberg-Kohn* a bien été défini pour la densité de ce dernier, à condition qu'il soit non dégénéré. L'un des conséquences de la méthode de *Kohn-Sham* était d'étendre le principe de *Hohenberg-Kohn* aux états dégénérés [10]. De la même façon, on peut étendre sa validité aux états excités de basse énergie. Cette extension de son domaine d'application a été évoquée par *Gunnarsson* [11], considérant que la DFT est applicable au plus bas état de chaque symétrie d'espace et de spin. Ainsi, on peut calculer par exemple la différence d'énergie entre les deux états électroniques 3B_1 et 1A_1 de NiO_2 en admettant qu'ils constituent deux «états fondamentaux», chacun dans une symétrie particulière. On prend pour cela des déterminants de *Kohn-Sham* correspondant aux symétries que l'on veut considérer (on parle en général de méthode SCF).

Cette technique est couramment utilisée et, même si elle n'a pas de justification formelle, est applicable même aux états excités de basse énergie d'une même représentation, pourvu qu'ils soient descriptibles avec un seul déterminant.

Si l'efficacité de la méthode Δ SCF est établie de façon empirique, la TDDFT (time-dependent DFT) a des fondements théoriques rationnels [12], puisqu'elle est issue de la mécanique quantique non stationnaire. L'avantage de la TDDFT est également qu'elle est implémentée dans de plus en plus de logiciels de calcul de structure électronique, et notamment dans Gaussian.

Les bases théoriques de la TDDFT sont relativement compliquées et nous n'entrerons pas dans les détails. On s'intéresse en fait à la forme de la réponse d'un système à une perturbation dépendante du temps. On utilise le fait que la fonction de réponse linéaire dépendant de la fréquence d'un système fini, en fonction d'une perturbation dépendante du temps possède des asymptotes verticales exactement aux énergies d'excitations du système non perturbé. Dans un système décrit par sa densité électronique,

la polarisabilité moyenne en fonction de la fréquence de la perturbation $\alpha(\omega)$ est reliée aux excitations électroniques par :

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (\text{I-67})$$

Où ω_i est l'énergie d'excitation pour une transition de l'état Ψ_0 à Ψ_i et la somme se fait sur tous les états excités. f_i représente la force d'oscillateur. Ainsi connaître la polarisabilité en fonction du temps de notre système dans l'état fondamental permet de connaître les énergies d'excitations.

CHAPITRE (II)
DISPOSITIF EXPERIMENTAL
ET TRAITEMENT DES DONNEES

Introduction :

L'étude de l'évolution de la structure des monocristaux a une température ambiante nécessite un diffractomètre automatique comprenant quatre partie principales: un générateur des rayons X, un dispositif de détection du rayonnement, un goniomètre a quatre cercles, un ordinateur pour orienter le goniomètre et accumuler les données (Figure II-1).

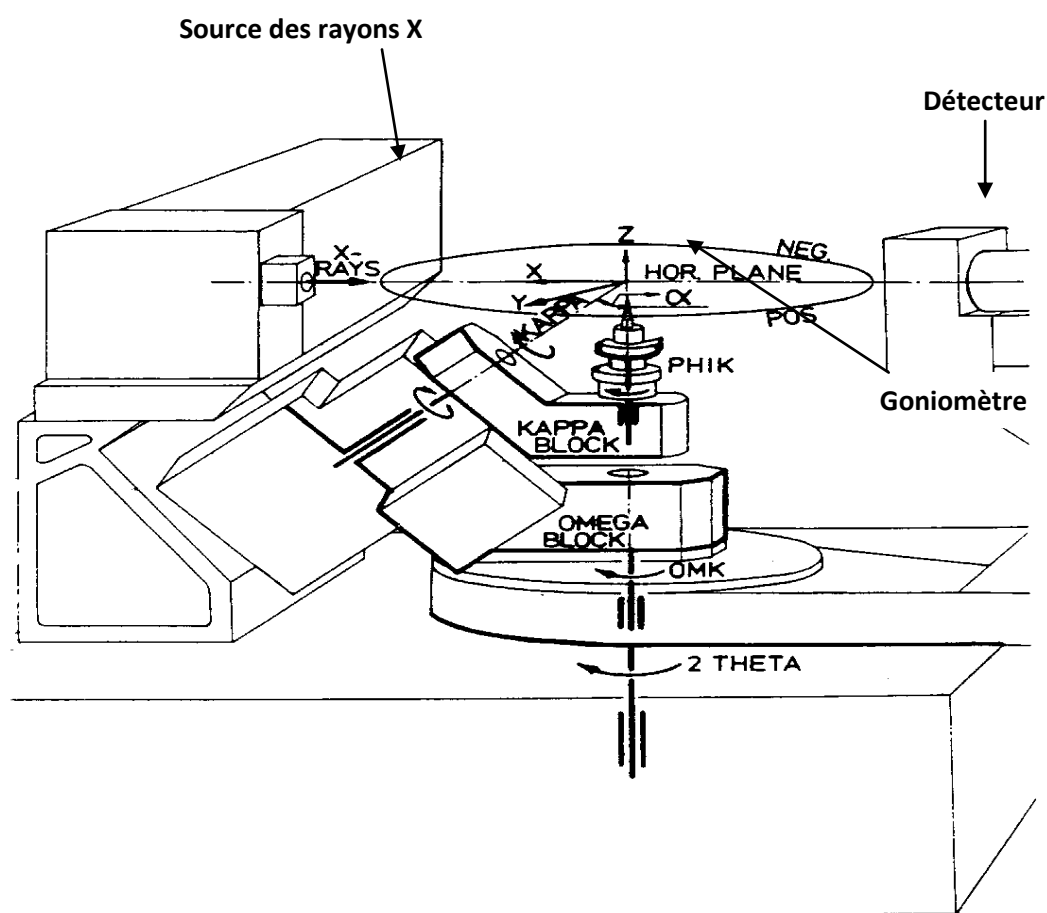


Figure II-1 : Schéma des différentes rotations dans un diffractomètre automatique (kappa, oméga, phi et 2 téta)

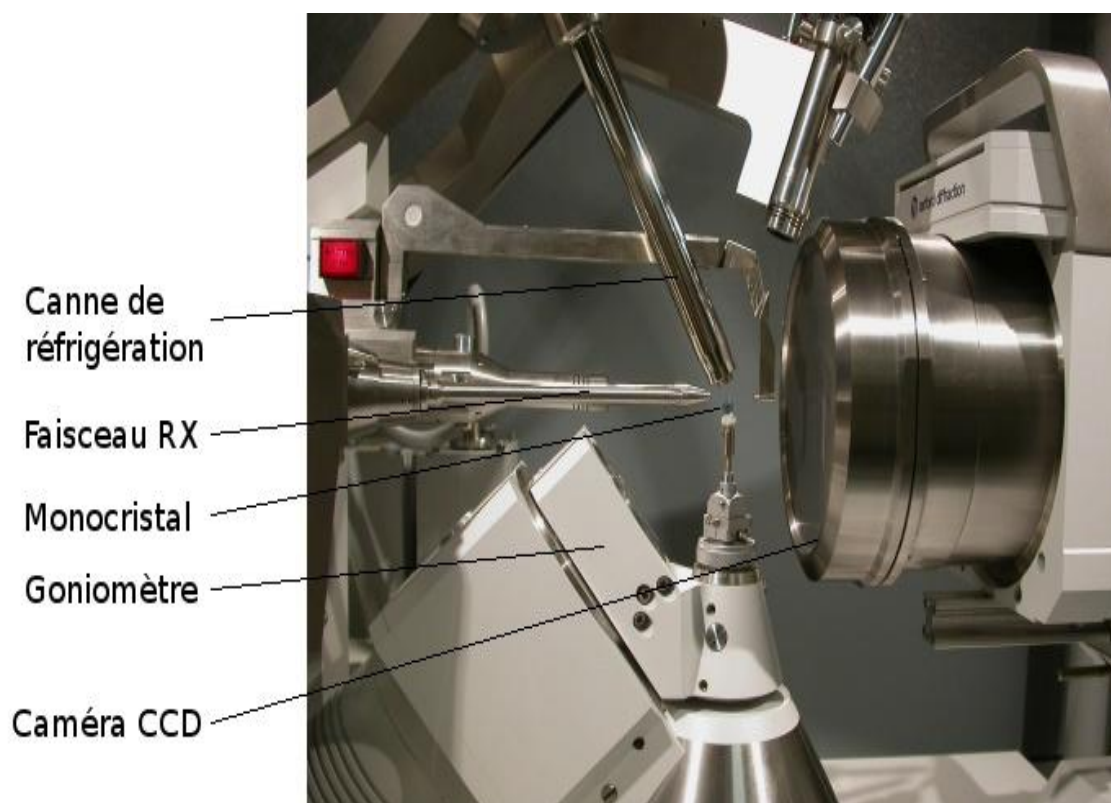


Figure II-2 : Diffractomètre automatique Kappa CCD

Le diffractomètre comporte un goniomètre (qui rassemble au barillet d'une perceuse) pour manipuler le monocristal dans le faisceau de rayons X sous tous les angles.

Les rayons X sortent par le tube en haut, le cristal au centre de la photo est trop petit pour être vu. Il est fixé à l'extrémité d'une fine aiguille de verre manipulée par la tête goniométrique et permet de tourner le cristal dans toutes les orientations selon trois axes successifs (un vertical, un à 45° et un horizontal) tout en le maintenant dans le faisceau de rayons X.

Une caméra vidéo permet de contrôler que le cristal est bien centré, un puits est tenu par une lame. Il sert à arrêter les rayons X directs qui n'ont pas interagit avec le cristal un système de refroidissement permet de refroidir le cristal qui est montrés sur la photographie (au centre) (Figure II-2).

Le détecteur rayons X qui est depuis quelques années une caméra CCD permettant de remplacer à la fois les plaques photos et les compteurs la source de rayons X et son monochromateur focaliseur qui est composé d'une multicouche miroir à rayons X l'informatique d'acquisition des données expérimentales.

DETECTION ET COMPTAGE :

Les faisceaux diffractés par le cristal sont détectés par un compteur à scintillation tournant autour d'un axe vertical (l'axe 2θ) pour recevoir les photons x diffractés. Un jeu de fentes permet de limiter la diffusion parasite à l'entrée du détecteur. La largeur des fentes est telle que tout le faisceau diffracté peut pénétrer dans le compteur.

Goniomètre à quatre cercles :

Le monocristal est placé sur la tête d'un goniomètre (figure II-2) qui autorise une orientation précise du cristal par rapport au faisceau incident. Donc, il doit ajuster au centre de l'appareil. Ce dispositif mécanique permettant quatre rotations autour de centre : trois concernent le cristal ω , χ , et φ ; une quatrième concerne le détecteur 2θ (figure II-1).

- **Cercle ϕ** : le support de l'échantillon tourne autour de son axe passant par l'échantillon.
- **Cercle χ** : le support de l'échantillon tourne dans le plan du cercle autour d'un axe horizontal passant par l'échantillon.
- **Cercle ω** : l'ensemble des cercles ω et χ autour d'un axe vertical.
- **Cercle 2θ** : le détecteur tourne autour du même axe vertical.

Ces différentes rotations sont nécessaires pour amener une famille de plans réticulaires d'un cristal d'orientation quelconque en position de réflexion sélective selon la loi de Bragg:

$$2 d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-1})$$

Il est à noter que la précision de la réalisation mécanique de cet appareil est telle que les quatre axes de rotation se croisent dans une sphère de diamètre inférieur à $10\mu\text{m}$.

Ordinateur

Un ordinateur de forte capacité permet de commander l'automatisme du goniomètre et d'accumuler les données sur un disque dur.

Une bibliothèque des divers programmes utilisés, enregistrés sur cassette permet d'étendre ses possibilités. Nous avons employé essentiellement deux programmes :

► **Peak Hunting** : c'est un programme extrêmement performant en rapidité d'exécution qu'en précision des résultats.

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

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

Choix de monocristal

C'est le monocristal qui constitue l'élément de base pour la résolution des structures, il permet en effet d'obtenir, sans ambiguïté, un grand nombre des rayons diffractés et de les mesurer, ce monocristal doit satisfaire aux conditions suivantes:

1. Un volume diffractant satisfaisant.
2. Un volume assez réduit pour minimiser les effets d'absorption.
3. Peut être le monocristal plongé dans la partie homogène du faisceau.
4. Doit être le plus homogène possible et de forme la plus isotrope (symétrique : sphérique, parallélépipédique, cylindrique) [4].

ENREGISTREMENT ET TRAITEMENT DES DONNEES

Données cristallographiques

Le présent travail est consacré à l'étude structurale de la molécule dans la phase orthorhombique. Le cristal *4-methoxy benzen carbothio amide (4-MBCA)* de formule chimique brute C_8H_9NOS , sa masse volumique ρ étant de $1,67 \text{ g/ cm}^3$ et le nombre de molécules par maille Z est de **8**.

L'expérience de diffraction des rayons X a été réalisée à basse température 173K.

Les paramètres cristallographiques de la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont représentées dans le tableau II-1.

Tableau II-1- Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales.

Température (K)	173
a (Å)	5.6545(2)
b (Å)	7.3966(2)
c (Å)	38.7497(13)
Z	8
α (degré)	90
β (degré)	90
γ (degré)	90
Groupe d'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Longueur d'onde (Å)	0.71069
Volume (Å³)	1620.67(9)
Densité (g.cm⁻³)	1,67

Le tableau II-2 donne un aperçu sur l'ensemble des réflexions mesurées.

Tableau II-2 : Présentation du nombre des réflexions mesurées.

Température (K°)	173
Nombre total de réflexions (hkl) mesurées 3656	$-7 \leq h \leq 7$ $0 \leq k \leq 9$ $0 \leq l \leq 50$
Deux thêtas max (°)	54 ,96

ENREGISTREMENT DES DONNEES

Traitement du Spectre Brut :

L'étude de la densité électronique a partir des données expérimentales de diffraction des rayons X exige en premier lieu un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction du matériau étudié suivi par un, traitement très minutieux approprié de ces intensités.

Les intensités diffractées vont devant être réduites en tenant compte des différentes erreurs qui ont pu affecter les mesures. Finalement les facteurs de structure donnée seront utilisés dans l'affinement de la structure.

Le paragraphe suivant est relatif au traitement des données brutes de l'enregistrement ou nous décrirons le formalisme utilisé par H BLESSING .on abordera successivement:

- La localisation des limites du pic de diffraction des rayons X et les évaluations de l'intensité nette intégrée.
- L'évaluation du facteur d'échelle de décroissance du faisceau incident et la moyenne des réflexions équivalentes.

➤ L'estimation des erreurs expérimentales et leur propagation. La réduction des données a été réalisée à partir des programmes informatiques mis au point par *M.R.H.Blessing (1989)* [1]. Ces programmes sont résumés dans le schéma ci-dessous.

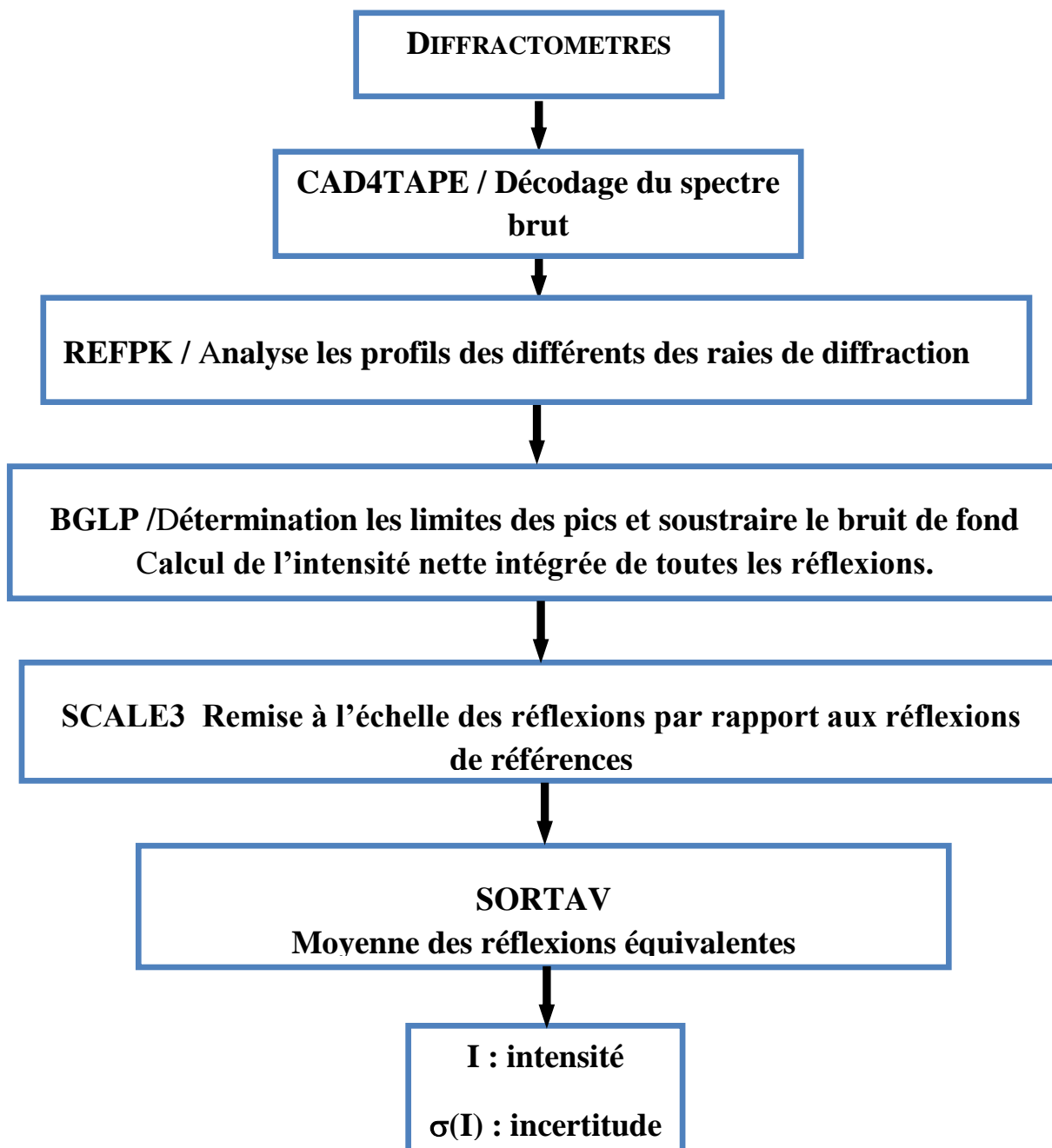


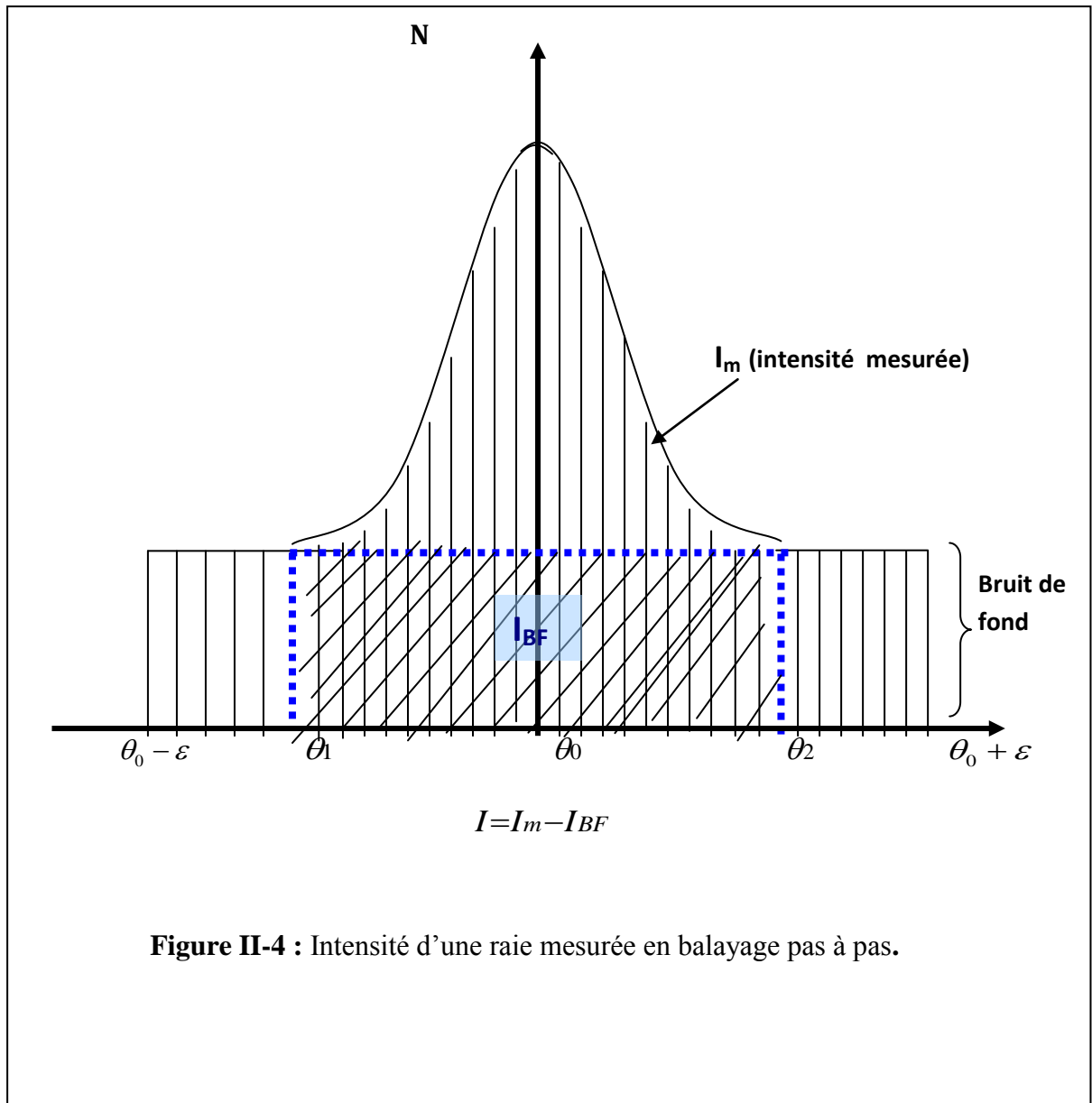
Figure II-3 : Programmes de Blessing

Limites du pic, soustraction de bruit de fond et intégration du pic

L'évaluation de l'intensité intégrée s'effectue en deux étapes :

La première étape consiste à la détermination des limites et des largeurs des réflexions possédant un bon rapport signal /bruit.

Dans la seconde étape, le fond continu, à l'extérieur des limites déterminé lors de la première étape, est estimé par l'ajustement d'une simple Ling droite de régression .par contre à l'intérieur de ces limites, la partie du pic au dessus du fond continu est intégrée par la méthode de trapèzes (Figure II-4)



CHAPITRE (III)
ETUDE STRUCTURALE

RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Principe:

Avec un monocristal, il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions hkl, et à partir de ces données on peut déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal mais aussi les positions atomiques. Cela peut être fait avec rapidité et précision et la diffraction des rayons X s'avère la technique de la détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste.

L'expérience de diffraction des rayons X nous donne des réflexions dont l'amplitude ($I = |F|^2$ l'intensité I est proportionnelle au carré de F) est en relation avec la fonction densité électronique par l'expression :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \exp[-i2\pi(h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z)] \quad (\text{III-1})$$

Où V est le volume de la maille élémentaire.

Le facteur de structure F_{hkl} est une grandeur complexe si on désigne par Φ_{hkl} la phase du facteur de structure, la densité électronique s'écrira :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \exp[\Phi_{hkl} - i2\pi(h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z)] \quad (\text{III-2})$$

Donc la connaissance du facteur de structure F en module et en phase est condition indispensable à la connaissance de $\rho(x, y, z)$ pour tout (x, y, z) de la maille. Les méthodes de résolution de la structure ont pour but la détermination des phases puis la construction de la distribution électronique $\rho(x, y, z)$. Les maxima de cette distribution correspondent bien évidemment aux positions de différents atomes dans la maille. [7] Les méthodes de résolution reposent sur une propriété remarquable de la série de Fourier : sa convergence.

Elles consistent à établir un modèle approximatif de la structure par repérage des atomes lourds.

À partir de cette hypothèse avec les données éventuellement disponibles : symétrie de groupe spatial, propriétés physico-chimiques des atomes et molécules de cristal ; on

calcule les facteurs de structure et on déduit leurs phases. On attribue ces phases aux facteurs de structure observés et on effectue les synthèses de fourrier successives .si le model de départ et correct ,il y a convergence et les coordonnées des atomes repérés sont affinées .le mécanisme de la résolution d'une structure ,pour tester la possibilité de l'hypothèse de départ ,vérifier s'il y a convergence et déterminer la limite de celle-ci ,on utilise une coefficient qui mesure l'erreur relative moyenne sur l'ensemble des facteurs de structure défini comme étant le facteur de réliabilité formulé par l'expression :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \left[\left| F_{obs}(\vec{H}) \right|_i - k \left| F_{cal}(\vec{H}) \right|_i \right]}{\sum_{i=1}^N \omega_i \left| F_{obs}(\vec{H}) \right|_i} \quad (\text{III-3})$$

1. Ou ω_i est la pondération affectée à la réflexion i. en général cette pondération est inversement proportionnelle à l'erreur commise sur l'estimation de l'intensité de la réflexion ($\omega_i = \frac{1}{\sigma^2}$) [8],ce facteur exprime l'écart entre les facteurs de structure observés et ceux calculés à partir des paramètres affinés .

Calcul des phases des facteurs de structure

Ces méthodes de calcul tentent d'apporter une valeur grossière de la phase pour chaque facteur de structure.

Le modèle approximatif ainsi obtenu sera ensuite affiné par la méthode de moindres carrés. On suppose que la formule chimique est connue, et que la maille élémentaire ainsi que le groupe d'espace ont été déterminés.

Chaque fois que l'on affecte des phases à des facteurs de structure on construit une distribution électronique, qui peut être complètement erronée .deux critères généraux permettent d'affirmer si cette distribution est raisonnable ou non:

1. La densité électronique est partout négative.
2. La densité électronique consiste à des pics discrets approximativement sphériques.

Si les amplitudes des facteurs de structure sont connues, ces critères sont suffisants pour déterminer les phases des facteurs de structure les plus importants.

On montre que la connaissance d'un ensemble des phases initiales pour un petit nombre de réflexion et par des équations itératives et adéquates, on arrive d'une part, à améliorer ces phases initiales et d'autre part, à déterminer des nouvelles phases.

Quand un nombre important de phases a été déterminé, on calcul la densité électronique dans laquelle on tente de déceler un arrangement qui représente soit la molécule, soit un fragment de la molécule.

AFFINEMENT DE LA STRUCURE

L'affinement a pour objet d'une part de trouver les meilleures positions des atomes après de compléter les atomes manquants dans la maille, et d'autre part d'ajuster les paramètres de chaque atome de sorte que le modèle de la structure reproduise au mieux les observations expérimentales, les paramètres atomiques sont essentiellement les trois coordonnées relatives à l'origine de la maille ainsi que les six paramètres représentant les déplacements anisotropies moyens, comme toutes les mesures d'intensité sont données à une échelle relative ,le facteur d'échelle est aussi un paramètre qui doit être ajuster lors de l'affinement [9], l'affinement permet aussi de repérer les atomes d'hydrogène, ces derniers trop légers n'apparaissent qu'après affinement .

L'affinement de la structure se fait par la méthode des moindres carrées qui est utilisée pour ajuster un modèle sur un ensemble d'observation .dans notre cas, nous faisons face à un système à p inconnues et n équations avec n supérieure à p , selon le principe de Legendre, la solution la plus adéquate est celle qui minimise la somme des carres des erreurs a savoir:

$$S = \sum_i \omega_i [|F_o|_i - k|F_c|_i]^2 \quad (\text{III-4})$$

Ou ω_i est la pondération affectée à la réflexion i , F_{Oj} , et F_{Cj} , sont les facteurs de structure observé et calculé respectivement; k étant un facteur permettant la mise des F_o , et F_c , à la même échelle; il est appelé facteur d'échelle .

Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structural de prendre comme pondération le rapport $1/\sigma^2(F)$ ou $\sigma(F)$ est l'erreur commise sur la valeur F | . |

On remarque que plus $\sigma(F)$ sera petite et plus le rapport $1/\sigma^2(F)$ sera grand, donc plus on donne de l'importance dans l'affinement à la réflexion considérée.

PAREMETRES DE DEPLACEMENT :

Quand on a étudié le pouvoir diffusant d'une atome, on a vu que le facteur de diffusion f_0 chute avec $\sin \theta / \lambda$ à cause de la taille fini de la tome, en pratique les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre, c'est ce que l'on appelle les mouvements thermiques, bien qu'il dépende non seulement de la température mais aussi de la masse de l'atome et de la force des liaisons.

Plus la température est élevée, plus l'amplitude de vibration est grande et plus la densité électronique s'étale dans un plus grand volume, ce qui provoque l'affaiblissement plus rapide du pouvoir diffusant de l'atome .le facteur de diffusion peut être corrigé de cet effet :

$$f = f_0 \exp\left(-B(\sin 2\theta) / \lambda^2\right) \quad (\text{III-5})$$

Le terme : $e\left(-B(\sin 2\theta) / \lambda^2\right)$ étant le facteur de correction .B et un paramètre ajustable, .cette correction permet d'affiner la densité électronique de chaque atome dans une sphère autour du noyau.

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

FACTEUR R

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

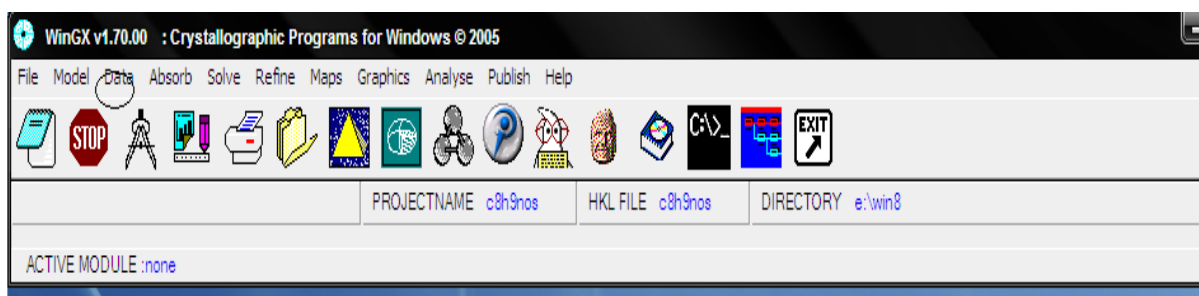
$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \left[\left| F_{obs}(\vec{H}) \right|_i - k \left| F_{cal}(\vec{H}) \right|_i \right]}{\sum_{i=1}^N \omega_i \left| F_{obs}(\vec{H}) \right|_i} \quad (\text{III-6})$$

Où ω_i est la pondération affectée à la réflexion i , $F_{obs}(\vec{H})$ et $F_{cal}(\vec{H})$ sont les facteurs de structures observés et calculés respectivement, k étant un facteur d'échelle permettant la mise des facteurs de structures observés et calculés à la même échelle.

Une bonne détermination de structure avec une faible valeur de R doit aussi présenter de faibles écarts types sur les positions atomiques et les longueurs de liaisons calculés à partir de ces positions .cela probablement le test le plus sûr de la qualité de l'affinement , Aujourd'hui, les structures déterminées à partir de cristaux de bonne qualité avec des diffractomètres modernes sont pour la plupart couramment affinées avec $R < 0.05$.

LOGICIEL WINGX :

La détermination structurale sera faite à l'aide du programme WINGX version 1.7 en fait WINGX et une interface Windows qui regroupe des logiciels nécessaires au traitement 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 de structure (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 : calcule les grandeurs géométriques (les distances; angles; polyèdres; ...).

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

Help : aide de logiciels.

Résolution de la structure de la molécule C 8 H 9 N O S.

Détermination du nombre de molécules dans la maille (z).

le nombre de molécule par maille (z) ,est par l'expression suivante :

$$z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}} \quad (\text{III-7})$$

$$z = \frac{\rho v}{M/N} \quad (\text{III-8})$$

M: masse moléculaire

V: volume de la maille

N: nombre d'Avogadro

ρ : masse volumique

soi $V=1620.67\text{\AA}^3$, et la masse moléculaire $M =167.22\text{g / mol}$

on trouve: $Z = 8$

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 WINGX

- **Par l'examen direct du fichier de réflexions HKL :**

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

- Rechercher les extinctions systématiques sur HKL dues aux modes de réseaux 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 a révélé la condition de réflexion suivante :

HKL : aucune condition

- Le groupe d'espace étant alors : P212121

Nous avons ainsi, six positions générales :

$x+1, +y, +z$

$x-1, +y, +z$

$x-1/2,-y+1/2,-z$

$-x+1/2+1,-y+1, +z-1/2$

$x+1/2,-y+1/2+1,-z$

$-x+1/2+1,-y+1, +z+1/2$

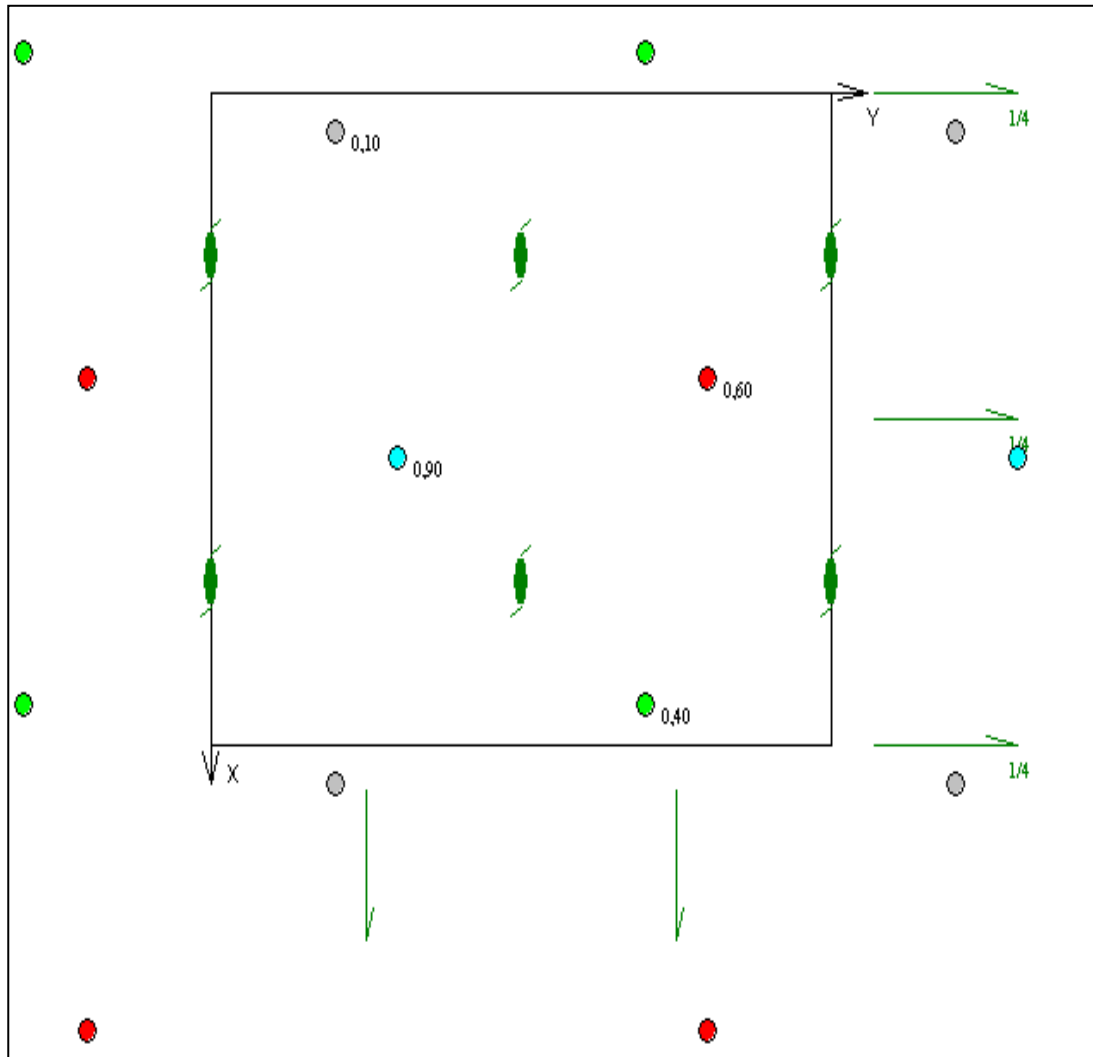
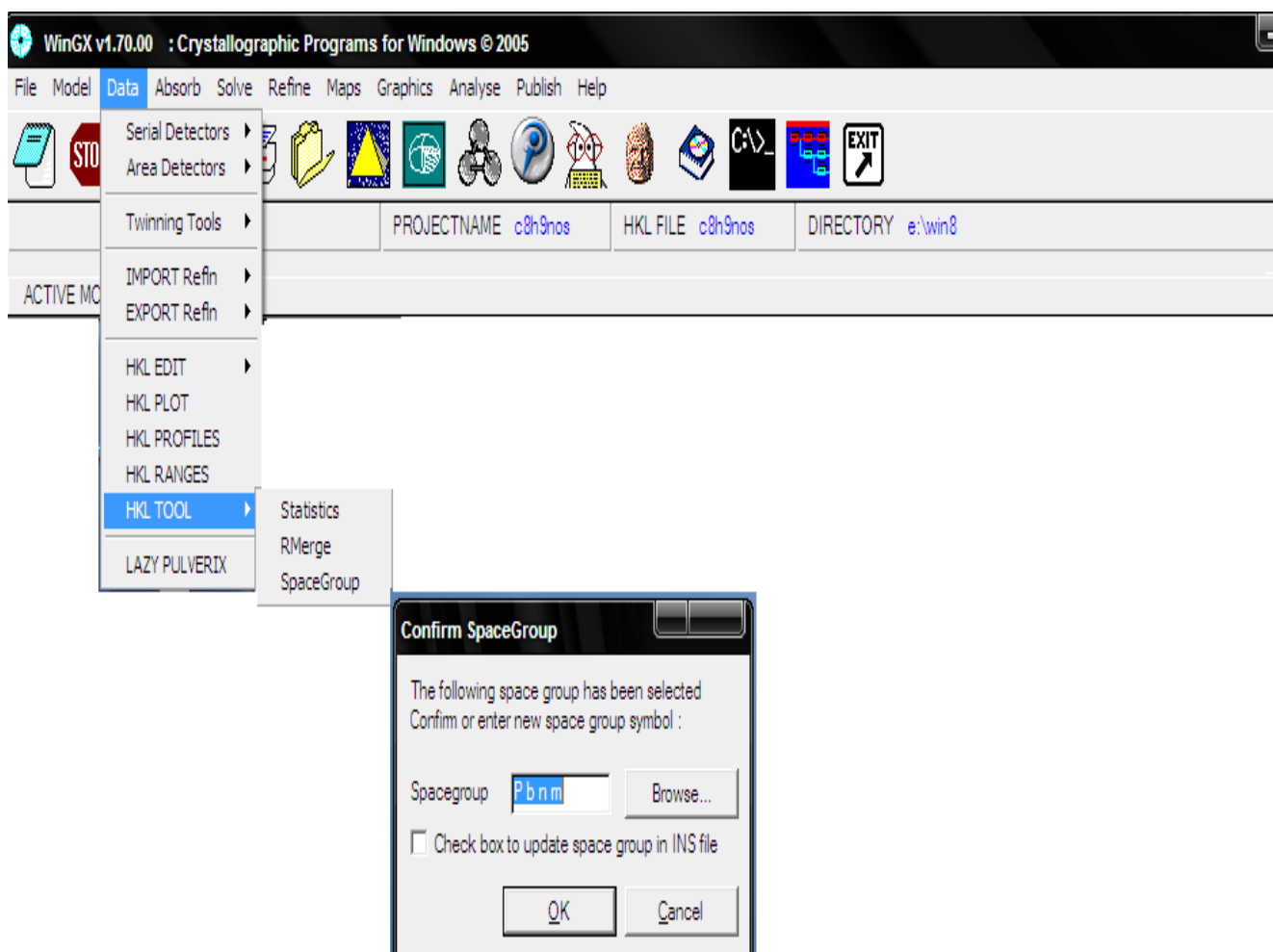


Figure III-1 : Présentation du groupe d'espace : P212121 dans un système cristallin orthorhombique

- **Par le logiciel WINGX :**

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



Stratégie des méthodes directes (programme SHELXS) :

L'exécution du programme SHELXS [11] pour la résolution de structure nécessite la préparation de deux fichiers. **ins** et **.hkl** avant d'entamer la résolution structurale ,il est nécessaire de créer un fichier d'instruction **filenam. 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 du composé C 8 H 9 N O S est le suivant:

```
Fichier C 8 H 9 N O S.ins  
TITL c8h9nos in P 21 21 21  
CELL 0.71073 5.6545 7.3966 38.7497 90.000 90.000 90.000  
ZERR 8 0.0002 0.0002 0.0013 0.000 0.000 0.000  
LATT -1  
SYMM 1/2-X,-Y,1/2+Z  
SYMM 1/2+X,1/2-Y,-Z  
SYMM -X,1/2+Y,1/2-Z  
SFAC C H N O S  
LIST3  
UNIT 8 9 1 1 1  
TREF  
HKLF4  
END
```

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

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

1. SOLVE
2. SHELXS -97
3. DIRECT

Nous remarquons que l'atome de soufre est identifié directement par le logiciel, parce que ce pic est caractérisé par des intensités plus importantes par rapport aux autres pics puisque ils sont considérés comme des atomes lourds.

A l'aide de la nature de la molécule proposée par le laboratoire ayant réalisé la synthèse du composé, et les résultats obtenus dans le fichier de sortie Shelx.lst (distances, longueurs des liaisons), nous avons pu identifier les autres atomes.

Nous prenons comme exemple, les pics Q₁₇ et Q₁₃ nous remarquons que les longueurs des liaisons Q₁₈—S et Q₁₈ —Q₁₆ sont égales à 1.67Å et 1.48Å, respectivement, et ces valeurs, en les comparant aux distances théoriques inter atomique, nous pouvons conclure que Q₁₈ et Q₁₆ sont des carbones.

La même démarche est suivie pour identifier le pic Q₃, c'est à dire, à partir de la valeur de la longueur de liaison Q₃ — Q₁₉ étant égale à 1.35Å et en se référant aux valeurs distances théoriques, nous pouvons ainsi conclure que Q₃ est un oxygène et que Q₁₉ est un carbone. L'élimination des pics parasites a été basé sur les distances et angles de liaisons ainsi que les valences des atomes. À titre d'exemples les pics Q₂₁ et Q₂₇ sont identifiés comme pics parasites, ainsi l'achèvement du processus d'identification et d'élimination des positions atomiques hors structure nous conduit au fichier final (C₈H₉NOS.res). (Voir annexe N°03- p102)

La figure II -3 présente la géométrie de la molécule de C₈H₉NOS après résolution obtenu avec le logiciel CAMERON, dans cette structure tous les atomes ont la même agitation thermique et la densité électronique autour de chaque noyau est sphérique

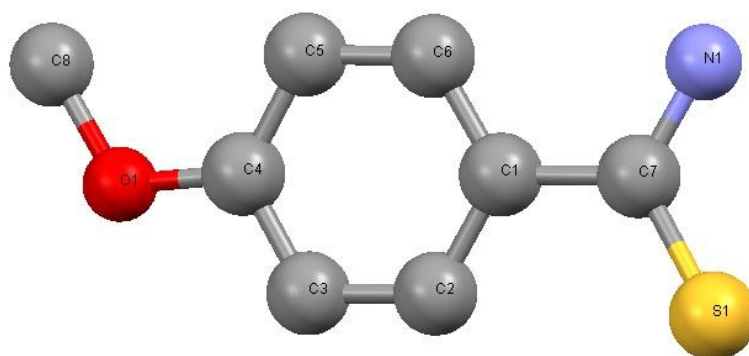


Figure III -3: Structure de la molécule après résolution et sans les atomes H

Affinement structurale de la molécule C₈H₉NOS

Le modèle structural obtenu par les méthodes directes est incomplet (dans le sens ou 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 aussi simple du composé C₈H₉NOS, la structure est résolue en utilisant le programme SHELXS .les coordonnées de tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) de la molécule sont ainsi obtenues.

Les facteurs de structures calculés avec ce model, donne une valeur de facteur résiduel R égal a 0,16, cette valeur assez basse, indique que le model est probablement correct.

L'affinement de structure se fait par la technique des moindres carrés, le principe varie les paramètres afin de minimiser la qualité suivante :

$$\Delta = \sum_i \omega_i \left[\left| F_{obs}(\vec{H}) \right| - k \left| F_{cal}(\vec{H}) \right| \right]^2 \quad (\text{III-9})$$

Pour cela en utilise le programme SHELXL-97 [13] 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 réliabilité **R** qui est dépendant des paramètres :

- ✓ Facteur d'échelle K
- ✓ Positions atomiques **x_i, y_i, z_i**
- ✓ Paramètres d'agitation thermique U_{ij}

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

dans la fenêtre WINGX cliquer sur :

SHELX-97



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

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

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

Nous avons ensuite procédé à l'affinement des positions atomiques x_i, y_i, z_i des atomes lourds du matériau à savoir le soufre ,l'oxygène et le carbone .

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 5%.

L'introduction du facteur de température propre à chaque type d'atome (S ,O,N ,C),

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} .

L'agitation thermique isotrope a permis de réduire la valeur de R jusqu'à :3 ,5%.ce résultat, nous amène ensuite à l'anisotropie par l'introduction des six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes .

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, l'instruction HFIX nous a permis de positionner tous les atomes d'hydrogènes sans 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 d'hydrogènes du fait que ce dernier est très pauvre en électrons.

Cela termine notre procédure d'affinement avec la convergence du paramètre R à la valeur finale de 0,05% ;

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau [III-1].

La figure III-4 montre la structure de la molécule après fixation des atomes hydrogène dans leurs position théoriques.

Tableau III -1: Paramètres de position (Å) et les coefficients d'agitation thermique isotropes U_{ISO} .

Atomes	X	Y	Z	U_{ISO}
S(1)	0.04372(3)	0.69793(3)	0.08883	0.038
O(1)	-0.16526(8)	0.37273(6)	-0.06955(1)	0.031
C(3)	0.95039(10)	0.79626(9)	0.24771(2)	0.027
H(3)	1.0709(12)	0.8514(10)	0.2352(2)	0.033
C(4)	0.96462(10)	0.79141(9)	0.28344(1)	0.029
H(4)	1.09303	0.84296	0.29475	0.034
N(1)	-0.38327(10)	0.56851(10)	0.08688(1)	0.039
H(1A)	-0.50243	0.51910	0.07681	0.046
H(1B)	-0.39185	0.59746	0.10833	0.046
C(2)	0.75942(10)	0.72030(8)	0.23008(1)	0.022
C(7)	0.57919(10)	0.64003(9)	0.24952(2)	0.027
H(7)	0.4493	0.5899	0.2383	0.033
C(1)	0.74728(10)	0.72011(8)	0.19182(1)	0.026
C(5)	0.74728(10)	0.70872(9)	0.30215(2)	0.027
C(6)	-0.4976(15)	0.63432(9)	0.28513(2)	0.029
H(6)	0.59179	0.5806	0.2977	0.035
C(8)	-0.16367(11)	0.75775(12)	0.35569(2)	0.052
H(8A)	0.98342	0.73823	0.37993	0.078
H(8B)	0.95957	0.88467	0.34829	0.078
H(8C)	1.00320	0.69397	0.35139	0.078

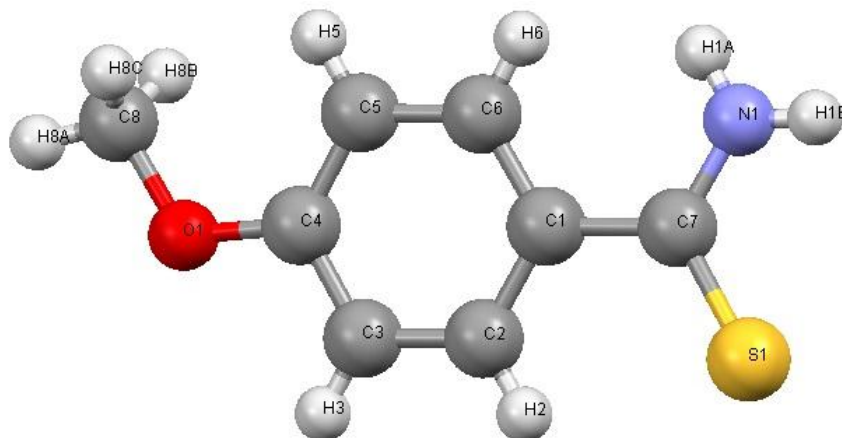


Figure III-4: Structure de la molécule C_8H_9NOS après l'affinement et avec les atomes d'hydrogène

Le tableau III-2 regroupe les paramètres d'agitation thermique anisotropes de différents atomes de la molécule C_8H_9NOS .

Tableau III-2: Paramètres d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^{-4}$ (\AA°)²) des différents atomes de la molécule C_8H_9NOS .

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S1	266(1)	621(1)	251(1)	-60(1)	10(1)	-130(1)
O1	351(2)	363(3)	228(2)	-53(2)	-2(2)	-44(2)
C3	211(2)	221(3)	267(2)	3(2)	-17(2)	-24(2)
N1	270(2)	609(4)	278(2)	-113(3)	57(2)	-121(3)
C6	263(3)	253(3)	303(3)	-6(2)	-42(2)	-33(2)
C4	251(3)	241(3)	241(3)	18(2)	43(2)	-28(2)
C7	205(3)	227(3)	317(3)	12(2)	2(2)	-26(2)
C2	185(2)	209(3)	255(3)	29(2)	-10(2)	9(2)
C8	459(4)	580(4)	263(3)	-72(3)	53(3)	-98(4)
C1	207(3)	251(3)	273(3)	26(2)	14(2)	19(2)
C5	276(3)	234(3)	237(3)	4(2)	-25(2)	23(2)

ANALYSE STRUCTURALE

INTRODUCTION:

La résolution de la structure conduit aux coordonnées des atomiques x_i, y_i, z_i mais le plus important pour nous les chimistes c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés structurales et thermiques pour notre molécule. C'est-à-dire, la conformation moléculaire (les longueurs et angles entre les atomes...), et les mouvements de ces atomes dans la molécule (les vibrations d'agitations thermiques...).

Longueur de liaison chimique:

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-5).

La longueur de la liaison AB est donnée par:

$$AB^2 = a^2 (\Delta X)^2 + b^2 (\Delta Y)^2 + c^2 (\Delta Z)^2 + 2 ab \Delta X \Delta Y \cos \gamma + 2 bc \Delta Y \Delta Z \cos \alpha + 2 ca \Delta Z \Delta X \cos \beta \quad (\text{III-10})$$

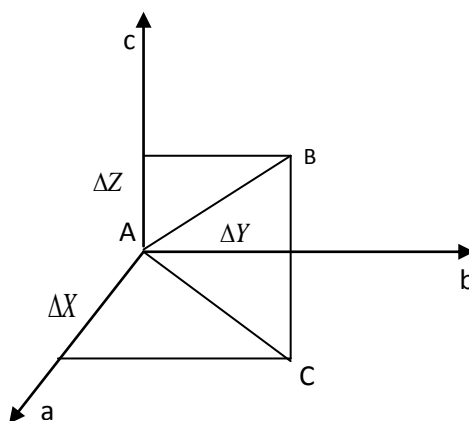


Figure III-5 : Distances interatomiques

Les distances interatomiques sont résumées dans les tableaux: (III-3-a) et (III-3-b), avec leurs erreurs.

Tableau (III -3-a) : Distances interatomiques pour les atomes non hydrogènes

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
S1	C1	1.673 (5)
O1	C8	1.427 (8)
O1	C5	1.363 (6)
C3	C4	1.383 (6)
C3	C2	1.406 (7)
N1	C1	1.318 (7)
C6	C7	1.383 (11)
C6	C5	1.388 (8)
C4	C5	1.349 (8)
C7	C2	1.394 (8)
C2	C1	1.481 (6)

Tableau (III -3-b) : Distances interatomiques pour les atomes H

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
C3	H3	0.929 ()
N1	H1A	0.859 (5)
N1	H1B	0.860 (4)
C6	H6	0.929 (68)
C4	H4	0.930 (65)
C7	H7	0.929 (6)
C8	H8A	0.959 (5)
C8	H8B	0.960 (7)
C8	H8C	0.959 (8)

La figure III-6 montre la structure de la molécule avec les différentes valeurs des liaisons

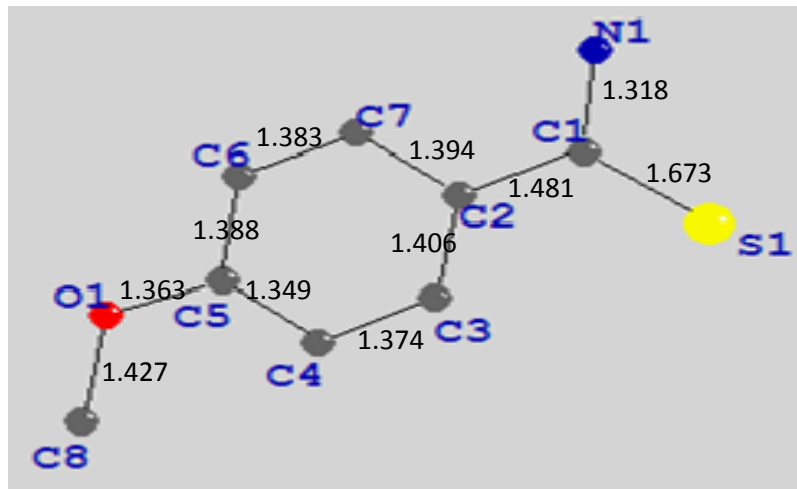


Figure III- 6 : Molécule avec les différentes longueurs des liaisons

Angle de valence

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (**Figure III-7**), le produit scalaire entre deux vecteurs \vec{AB} et \vec{AC} est donnée par:

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

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

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

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

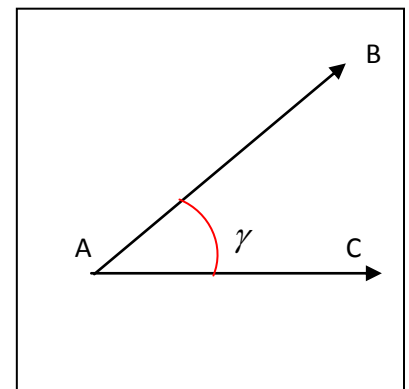


Figure III- 7: Angle d valence

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

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C}{AB \cdot AC} \tag{III-11}$$

Les valeurs des angles de valence et leurs erreurs sont données par le tableau (III -4).

Tableau III -4 : Valeurs des angles de valence

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
C8	O1	C5	117.25 (0.04)
C4	C3	C2	121.21 (0.04)
C7	C6	C5	119.62 (0.06)
C3	C4	C5	120.18 (0.04)
C6	C7	C2	121.23 (0.06)
C3	C2	C7	117.49 (0.05)
C3	C2	C1	121.81 (0.04)
C7	C2	C1	120.70 (0.04)
S1	C1	N1	120.11 (0.04)
S1	C1	C2	122.34 (0.03)
N1	C1	C2	117.55 (0.04)
O1	C5	C6	124.78 (0.05)
O1	C5	C4	115.51 (0.04)
C6	C5	C4	119.67 (0.05)

La figure III-8 montre la structure de la molécule avec les différentes valeurs des angles de valence.

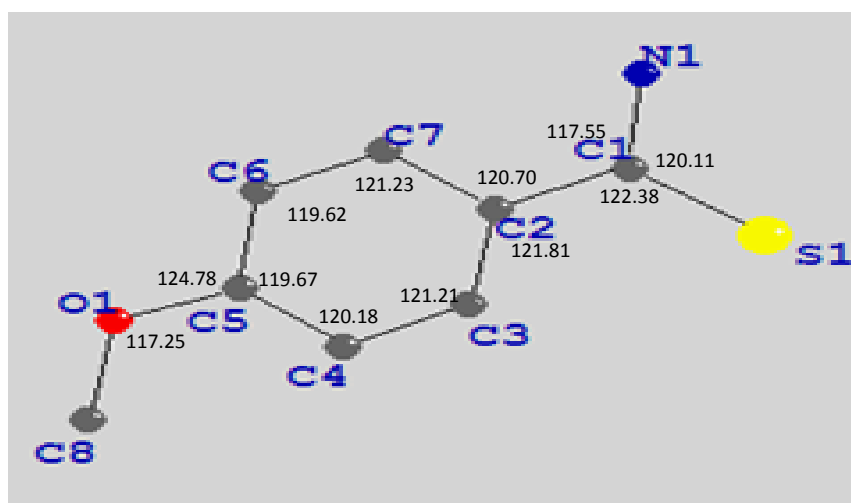


Figure III- 8: Molécule avec les différents angles de valence.

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 $AB \wedge BC$ et $CD \wedge BC$. On peut aussi utiliser la relation métrique dans le triangle AEF :

$$\cos \varphi = (AE^2 + EF^2 - AF^2) / 2.AE.AF \quad (\text{III-12})$$

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

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

$$AF^2 = AD^2 - DF^2 = l_{14}^2 - DF^2$$

$$DF = EB + BC + DH$$

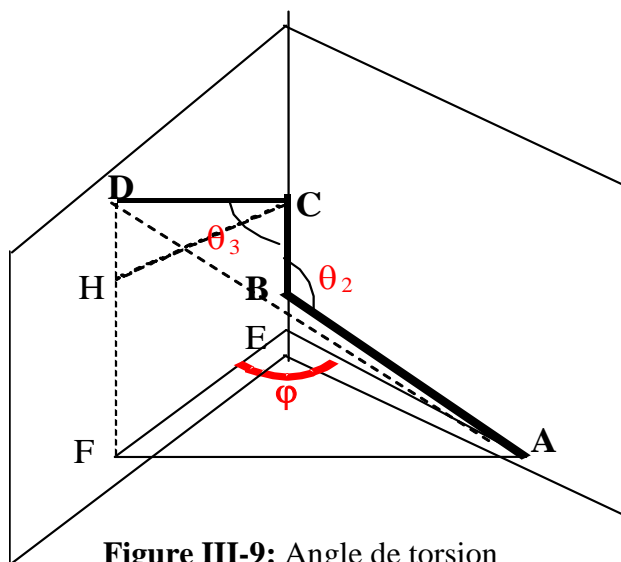


Figure III-9: Angle de torsion

$$\cos \varphi = \frac{l_{12}^2 + l_{23}^2 + l_{34}^2 - l_{41}^2 - 2l_{12}l_{23} \cos \theta_2 - 2l_{23}l_{34} \cos \theta_3 + 2l_{12}l_{34} \cos \theta_2 \cos \theta_3}{2l_{12}l_{34} \sin \theta_2 \sin \theta_3} \quad (\text{III-13})$$

On appelle angle de torsion, l'angle de rotation avec lequel la molécule tourne autour d'une liaison chimique (figure III-09). Les angles de torsion sont résumés dans le tableau III-5, avec leurs erreurs.

Le calcul des distances interatomiques, des angles de valence et de torsion a été effectué à l'aide du programme **SHELXL 97**.

Les Angles de torsion (degré) De la molécule **C₈H₉NOS** avec leurs erreurs affectées sont regroupés dans le tableau (III-5).

Tableau III-5: Angles de torsion (degré) de C₈H₉NOS avec leurs erreurs affectées entre parenthèses

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angle (°)
C8	O1	C5	C6	-3.91 (0.05)
C8	O1	C5	C4	178.28 (0.08)
C2	C3	C4	C5	-0.20 (0.08)
C4	C3	C2	C7	1.92 (0.08)
C4	C3	C2	C1	178.02 (0.05)
C5	C6	C7	C2	-0.28 (0.10)
C7	C6	C5	O1	-176.43 (0.06)
C7	C6	C5	C4	1.51 (0.09)
C3	C4	C5	O1	176.52 (0.05)
C3	C4	C5	C6	-1.55 (0.08)
C6	C7	C2	C3	-1.96 (0.09)
C6	C7	C2	C1	177.98 (0.05)
C3	C2	C1	S1	172.42 (0.07)
C3	C2	C1	N1	-8.05 (0.05)
C7	C2	C1	S1	-7.51 (0.04)

La figure suivante schématise les ellipsoïdes d'agitation thermique de notre molécule obtenus par le programme **ORTEP3** [14]. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de diamètre arbitraire. Nous pouvons remarquer sur cette figure que l'agitation thermique de l'atome C8 est plus importante que les autres atomes de la molécule.

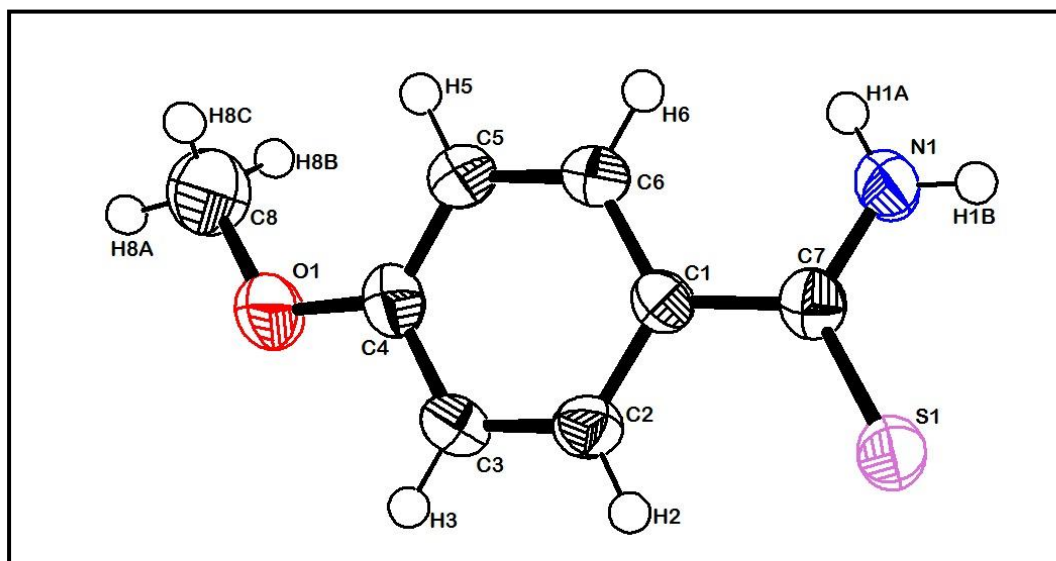


Figure III-10: Ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont représentés avec des sphères de diamètre arbitraire.

Liaison d'hydrogène

Les atomes H ont été placés pour les longueurs des liaisons C---H avec des valeurs 0,96Å, Toutes les erreurs en position de l'atome H produiront des erreurs fortement corrélées dans les populations dipolaire d'un hydrogène Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes sont au nombre Deux, la liaison hydrogène C3 – H_{2B}...S1 et C8 – H_{8A}...O1 responsable de l'empilement moléculaire. Les différentes liaisons hydrogène (Å) sont données dans le tableau (III-6).

Tableau III -6: Différentes liaisons hydrogène possibles

D–H...A	D–H (Å)	D–A (Å)	H...A (Å)	D–H...A (°)
C3 - H3 ...S1	0.930(.001)	3.101(.000)	2.697(.000)	107.08 (0.02)
C7 - H7 ...N1	0.930(.000)	2.836(.001)	2.535(.000)	99.16 (0.03)
N1 - H1A...S1	0.860(.001)	3.379(.001)	2.924(.000)	115.05 (0.03)
C7 - H7 ...O1	0.930(.000)	3.530(.001)	2.767(.000)	140.00 (0.03)

A: Accepteur, **D:** Donneur

La figure III-11 montre les différentes liaisons hydrogènes possibles (traits discontinus) responsables de l'empilement moléculaire dans la maille suivant les différentes directions de l'espace.

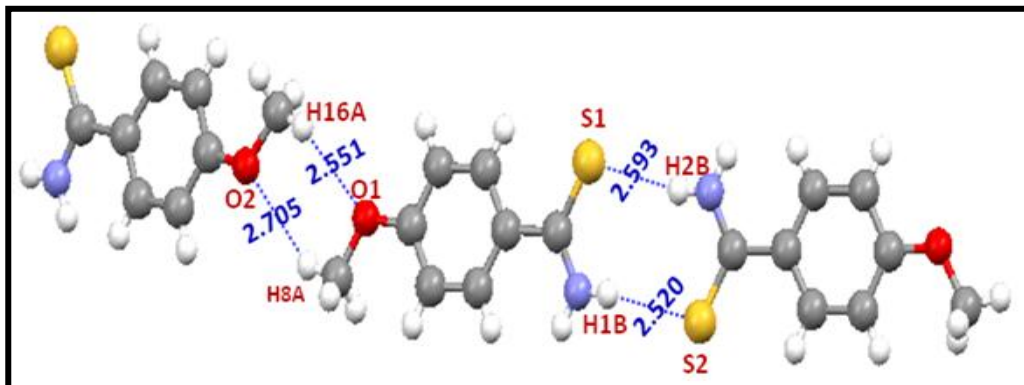


Figure III -11: Représentation des liaisons hydrogènes.

L'empilement moléculaire dans la maille est représenté sur la figure III -12. Le nombre de groupements formulaire est de 8 et il s'agit bien du groupe d'espace $P2_12_12_1$.

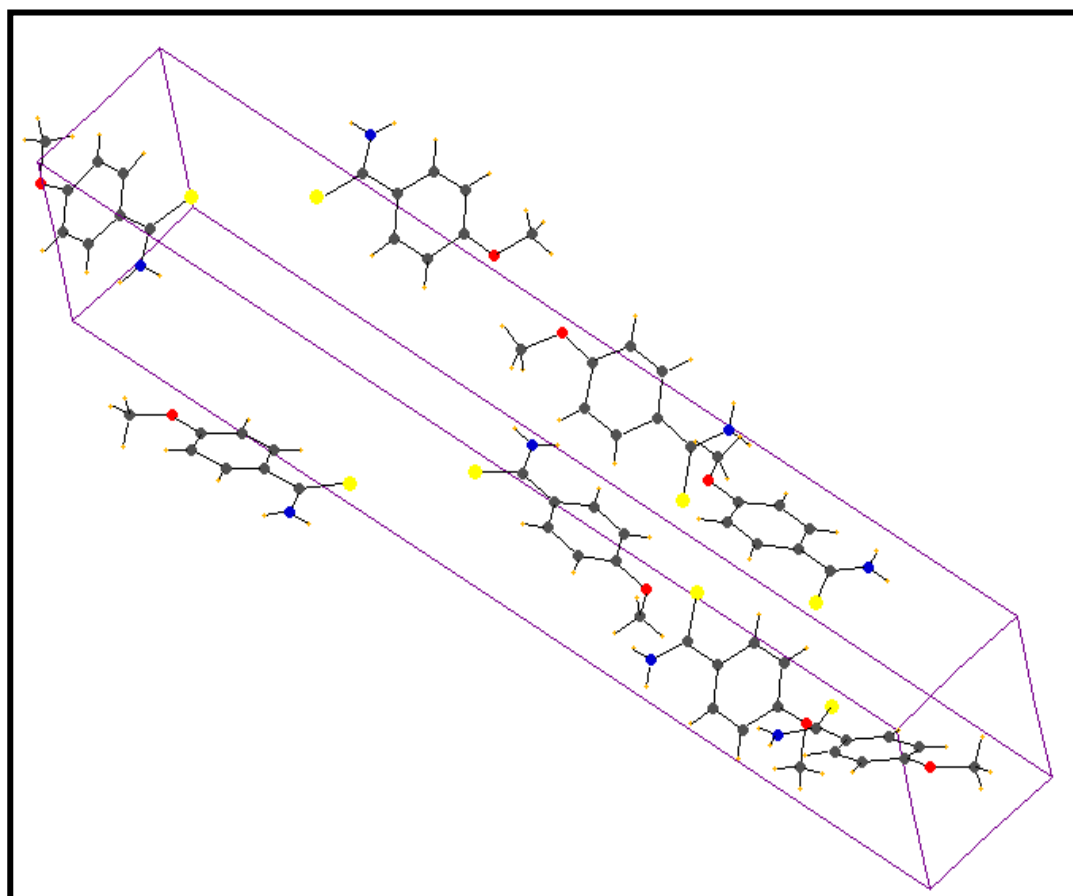


Figure III -12 : Empilement moléculaire dans la maille élémentaire

MODELISATION MOLECULAIRE

Pour avoir la structure du composé C_8H_9ONS par modélisation moléculaire, nous avons utilisé le logiciel Gaussian version 03. Gaussian 03 est utilisé par les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres travaux de recherche dans des domaines établis et émergents d'intérêt chimique.

A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, structures moléculaires, et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires issues de ces types de calcul de base. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les réactions en vertu d'un large éventail de conditions, y compris deux espèces stables et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme de courtes durées et des structures intermédiaires de transition.

L'objectif de notre contribution consiste en une étude conformationnelle de la molécule *4-Méthoxy benzen carbothio amide*. Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie libre, ces calculs sont de différents degrés de précision, il s'agit de calculs de type ab initio (HF- DFT) avec la base 6-31G.

Dans cette partie du travail nous avons suivi deux méthodes de calcul théorique : la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), et méthode Hartree – Fock (HF). En utilisant le logiciel Gaussian, pour déterminer la structure de la molécule C_8H_9NOS . Le fichier d'entrée qu'on a utilisé dans ce programme est donné dans la matrice suivante:

Matrice z du composé de formule chimique C₈H₉NOS

Méthode : HF

#opt HF/6-31G(d) geom.=connectivity Charge = 0 Multiplicity = 1						
N						
H	N	1.0000				
H	N	1.0000	H	109.47		
C	N	1.4700	H	109.47	H	-119.99
S	C	1.5664	N	120.22	H	--120.01
C	C	1.5400	N	119.88	S	-180.00
C	C	1.3948	C	120.00	N	-90.13
C	C	1.3951	C	119.99	N	89.84
C	C	1.3951	C	119.99	C	179.98
H	C	1.0996	C	120.00	C	00.00
C	C	1.3948	C	120.00	C	179.98
H	C	1.0997	C	119.98	C	00.00
C	C	1.3947	C	120.00	C	0.03
H	C	1.0996	C	119.98	C	179.95
H	C	1.0996	C	120.02	C	-179.95
O	C	1.4300	C	120.01	C	179.96
C	O	1.4300	C	109.50	C	89.94
H	C	1.0700	O	109.47	C	59.96
H	C	1.0700	O	109.47	C	179.96
H	C	1.0700	O	109.47	C	-60.03

Nous avons effectué les calculs avec la base standard 6-31G(d) du logiciel Gaussian. Nous rappelons que le choix de ces méthodes est basé sur l'efficacité dans le traitement de ce type de molécules.

La conformation du C₈H₉NOS a été calculée à partir de deux méthodes DFT (B3LYP) et HF avec la base de calcul 6-31G (d)

La structure optimisée par les méthodes (DFT- HF) qu'on va étudier sera illustrée respectivement dans les figures: **figure III -13, III -14.**

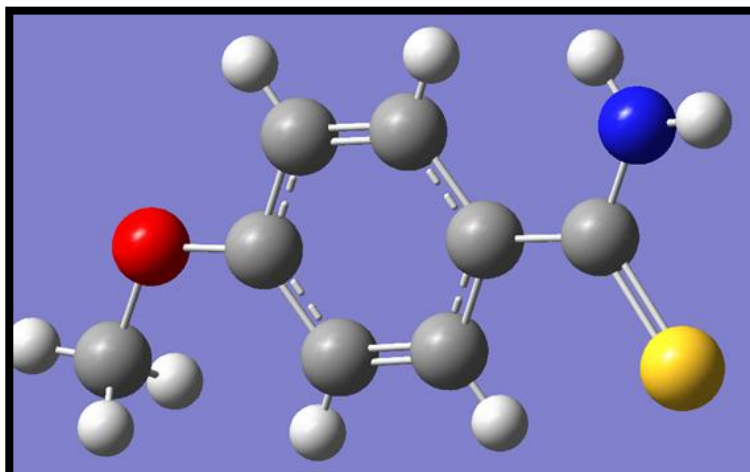


Figure III -13: Stéréochimie de la molécule C_8H_9NOS (méthode DFT).

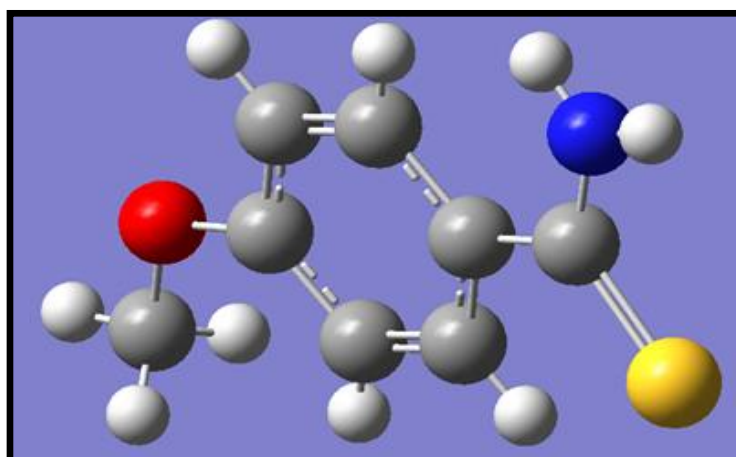


Figure III 14: Stéréochimie de la molécule C_8H_9NOS (méthode HF).

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X et ceux du calcul théorique sont regroupés dans les tableaux ci-après.

Tableau III- 7: Distances interatomiques de la molécule C₈H₉NOS.

Atomes		Distances (Å)		
Atome 1	Atome 2	DRX	DFT	HF
C1	C2	1.481	1.481	1.481
C2	C3	1.406	1.406	1.406
C3	C4	1.374	1.374	1.374
C4	C5	1.394	1.394	1.394
C5	C6	1.388	1.388	1.389
C6	C7	1.383	1.382	1.382
C7	C2	1.394	1.394	1.394
C1	N1	1.318	1.317	1.315
C1	S1	1.673	1.673	1.674
C5	O1	1.363	1.363	1.362
C8	O1	1.427	1.427	1.427

Tableau III- 8: Angles de valence de la molécule C₈H₉NOS.

Atomes			Angles de valence (°)		
Atome 1	Atome 2	Atome 3	DRX	D F T/ 6-31G	H F / 6-31G
C8	O1	C5	117.25	117.23	117.14
C3	C4	C5	120.18	120.21	120.11
C7	C6	C5	119.62	119.59	119.54
C4	C3	C2	121.21	121.13	121.27
C7	C2	C3	117.49	117.55	117.42
C7	C2	C1	120.70	120.66	120.69
C3	C2	C1	121.81	121.78	121.87
S1	C1	N1	120.11	120.11	120.10
S1	C1	C2	122.34	122.33	122.29
N1	C1	C2	117.55	117.54	117.60
O1	C5	C4	115.51	115.49	115.42
O1	C5	C6	124.78	124.78	124.80
C4	C5	C6	119.67	119.69	119.73
C6	C7	C2	121.23	120.78	121.34

Tableau III- 9: Angles de torsion de la molécule C₈H₉NOS.

Atomes				L'angle de torsion (°)		
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	DRX	D F T	H-F
C8	O1	C5	C4	178.28	-178.62	178.24
C8	O1	C5	C6	-3.70	1.13	-3.69
C2	C7	C6	C5	0.28	-0.93	0.25
C6	C7	C2	C3	-1.96	1.37	-1.94
C6	C7	C2	C1	177.98	-179.24	177.96
C5	C4	C3	H3	179.81	-177.49	179.83
C5	C4	C3	C2	-0.20	-0.31	-0.20
C3	C4	C5	O1	176.52	-179.44	176.61
C3	C4	C5	C6	-1.55	0.78	-1.55
C7	C6	C5	O1	-176.43	-179.91	-176.46
C7	C6	C5	C4	1.51	-0.16	1.52
C4	C3	C2	C7	1.92	-0.74	1.91
C4	C3	C2	C1	-178.02	179.88	-177.99
C7	C2	C1	S1	-7.51	-26.27	-7.46
C7	C2	C1	N1	172.01	154.93	172.01
C3	C2	C1	S1	172.42	153.07	172.44
C3	C2	C1	N1	-8.05	-25.71	-8.07
C5	C6	C7	C2	-0.28	-7.31	-1.54

Tableau III- 10: Longueurs des liaisons pour les atomes d'hydrogènes de la molécule C_8H_9NOS .

Atomes		Distances		
Atome 1	Atome 2	DRX	D F T	H F
N1	H _{1A}	0.859	0.860	0.859
N1	H _{1B}	0.860	0.860	0.860
C3	H3	0.929	0.930	0.929
C4	H4	0.930	0.930	0.930
C6	H6	0.929	0.929	0.929
C7	H7	0.929	0.930	0.929
C8	H _{8A}	0.959	0.960	0.959
C8	H _{8B}	0.960	0.959	0.959
C8	H _{8C}	0.959	0.960	0.960

Discussion des résultats :

Les résultats obtenus à la fin de l'analyse structurale (distances, angles de valence, angles de torsion).

L'examen des résultats obtenus par diffraction des Rayons X et ceux proposées par les méthodes théoriques (DFT –HF) effectuées récemment sur la molécule, montre un bon accord entre les résultats, la valeur moyenne des longueurs des liaisons dans le cycle benzénique obtenus par diffraction des rayons X est de 1.386\AA , c'est une valeur comparable à celle de la théorie (1.390\AA) ; (Voir annexe N°05- p104)

La liaison O1 —C8 est de 1.427\AA alors que celle de la théorie est de 1.420\AA pour les liaisons : S1=C1 et N1—C1 dont les valeurs obtenues par diffraction des rayons X sont de : 1.673\AA et 1.318\AA , Respectivement, par comparaison avec la théorie (S=C1 : 1.610\AA et

N1—C1: 1.318\AA). (Voir annexe N°05- p104).

En ce qui concerne les angles de valence nous remarquons que:

- A partir des résultats de la diffraction des rayons X, on constate que La moyenne de l'angle de valence dans le cycle benzénique est de l'ordre de: 121.21° . tandis que dans les valeurs théoriques on obtient les valeurs $121^\circ.27$, $121^\circ.13$)

- La valeur obtenue par la diffraction des rayons X de l'angle C1 - O1- C5 et de: $117^\circ.25$, alors que les valeurs de la théorie sont de $117^\circ.23$ (DFT) et $117^\circ.14$ (HF) .

- La valeur expérimentale de l'angle S1-C1 -N1 est : $120^\circ.11$

C'est une valeur comparable à celle de la théorie (DFT : $120^\circ.11$,HF : $120^\circ.10$)

- L'angle C2 -C1- N1 dans les résultats obtenues par diffraction des Rayons X est de : $117^\circ.55$,par comparaison avec : ($117^\circ.54$, $117^\circ.60$ les valeurs théoriques ,DFH ,HF respectivement) , nous ne remarquons aucune différence considérable .

Les différents calculs théoriques effectués sur la molécule isolée donnent des angles de torsions comparables à celle déterminée par l'expérience de diffraction des rayons X.

Finalement, on peut dire que: les angles de valences et de torsions ainsi que les liaisons ne montrent aucune anomalie, par ce que les différentes valeurs obtenues sont dans les normes.

Ces résultats montrent la stabilité de la structure retenue, témoignent de la qualité du spectre de diffraction des rayons X enregistrés et aussi l'efficacité du formalisme de traitement des données utilisées (formalisme de blessing)

Les différentes valeurs obtenues sont dans les normes, Ces résultats montrent la stabilité de la structure retenue, témoignent de la qualité du spectre de diffraction des rayons X enregistré et aussi l'efficacité du formalisme de traitement des données utilisée (formalisme de blessing).

CHAPITRE IV

ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE

INTRODUCTION :

Au cours de ces dernières années, l'étude de la densité électronique précise dans les composés organique a été l'objet d'une attention particulière de la part des chimistes. En effet, cette étude donne accès à certaines informations qu'on ne peut obtenir par d'autres techniques physiques. La connaissance de la distribution électronique est essentielle pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules qui les constituent.

Il est nécessaire lors d'une étude de densité électronique de connaître avec la plus grande précision possible les paramètres de position et de vibration des atomes, l'agitation thermique qui croît en fonction de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ est une cause supplémentaire de l'affaiblissement des intensités de Bragg, il est donc nécessaire pour les matériaux ayant une faible température debye de travailler à basse température.

Les atomes d'hydrogènes posent un problème particulier à cause de l'absence d'électrons de cœur. D'autre part, le nuage électronique d'un atome d'hydrogène engagé dans une molécule subit une contraction par rapport à l'atome isolé, correspondant à un facteur de diffusion plus étendu en fonction de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$.

La détermination de la distribution de la densité électronique sera faite à l'aide de programme MOPRO suite –version 0.8, nous avons données un aperçu sur ce programme ci après:

MOPRO

MoPro est un programme cristallographique dédié à :

- L'affinement des structures moléculaires (petites molécules et macromoléculaires biologiques) et de leur densité électronique à résolution subatomique ($d \sim 0,4 - 0,7\text{Å}$).
- L'affinement des structures à résolution atomique ($d - 0,7 - 1,5\text{Å}$) en utilisant un modèle multipolaire de l'atome transféré depuis une librairie de densité de charge.

SOURCE DU PROGRAMME:

Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux & Biologiques (CRM2) CNRS Université H. Poincaré Faculté des Sciences entrée 3B Bd des Aiguillettes Vandoeuvre les Nancy France.

Auteurs: Christian Guillot, Benoît Jelsch, Niels Hansen, Claude Lecomte et Virginie Pichon-Pesme.

Les domaines d'application sont :

- les molécules organiques, organométalliques et les cristaux des minéraux.
- les macromolécules biologiques (protéines, ADN, ARN).

Le programme permet l'application de restrictions et contraintes originales à la structure moléculaire et à la densité électronique. MoPro inclut des fonctionnalités d'analyse de la stéréochimie et de la dynamique moléculaire. En exportation, MOPro peut écrire notamment des fichiers de coordonnées en format CIF et PDB en vue de publication.

Le logiciel comprend une banque de données ELMAM2 qui décrit la densité électronique des fonctions chimiques communes.

MoPro Suite comprend :

MoProGUI interface graphique du logiciel (langage JAVA) Import2Mopro, MoPro (affinement cristallographique) & VMoPro (visualisation des propriétés moléculaires), MoProViewer (visualisation des molécules et interface graphique).

Import2MoPro

Programme interactif qui lit les fichiers moléculaires de type PDB, GIF, MOLLY & SHELXL.

VMoPro

Visualisation des propriétés moléculaires dérivées en vue 2D ou 3D.

- Densité Electronique Statique : densité totale ou de déformation, Densité Electronique Dynamique par Synthèse de Fourier déformation de la densité : [Fobs(mul) ? Fcalc(sph)], densité électronique résiduelle [Fobs - Fcalc] ou plus généralement : [m*Fo - n*Fc]

- Potentiel Electrostatique
- Gradient & Laplacien de la densité électronique. Points critiques
- Calculs d'Energie d'Interactions Moléculaires

Contexte d'utilisation du logiciel

MpPro est utilisé pour :

- Les structures cristallographiques de petites molécules et protéines. Toutefois, pour ce qui est des macromolécules, MoPro n'est pas encore mûr pour une utilisation en routine. Les auteurs sont ouverts à l'établissement de collaborations avec les biologistes pour approfondir ce point.

- Détermination de la densité électronique moléculaire.
- Calcul de propriétés moléculaires : potentiel électrostatique avec modèle d'atome multipolaire, moment dipolaire, énergies d'interaction électrostatique.

CARTES DE DENSITE DE DEFORMATION ELECTRONIQUE.

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

La densité électronique de déformation s'exprime par :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{ob}}(\vec{r}) - \rho_{\text{sph}}(\vec{r}) \quad (\text{IV-1})$$

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

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

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

Dans cette dernière expression la phase φ_{obs} est indéterminé, on fait alors l'hypothèse que $\varphi_{\text{obs}} = \varphi_{\text{sph}}$ Coppens [15] et on obtient alors :

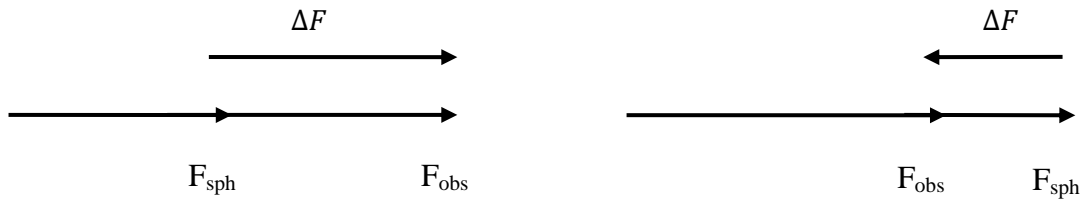
$$\Delta\rho_{\text{exp}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(|F_{\text{obs}}(\vec{H})| - |F_{\text{sph}}(\vec{H})| \right) e^{i\varphi_{\text{sph}}} e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad (\text{IV-3})$$

l'exactitude sur $\Delta\rho_{\text{exp}}(\vec{r})$ repose sur l'hypothèse de l'égalité $\varphi_{\text{obs}} = \varphi_{\text{sph}}$ l'ambiguïté précédente est habituellement connue sous le nom du problème de la phase [16].

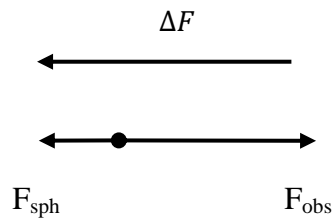
Dans le cas des cristaux non centrosymétriques, la phase peut avoir toute valeur comprise entre 0 et 2π et son estimation est très délicate, la figure IV-1 illustre bien ce problème. Le vecteur \overline{MB} est introduit dans l'expression de $\rho(\vec{r})$ au lieu du vecteur \overline{AB} représentant le vrai ΔF , une erreur de F_{sph} $\Delta\varphi$ électronique est donc commise correspondant à l'arc MA, si F_{sph} et F_{ob} sont de même ordre de grandeur.

Nous avons établi dans différentes sections de la molécule C₈H₉NOS des cartes de densité de déformation, pour toutes les cartes, le pas de compteur est de 0.05 e/ Å³, les densités électroniques positives sont représentées par des traits bleus continus, et les densités électroniques négatives sont représentées par des traits rouges discontinus.

INFLUENCE DE LA PHASE SUR LES FACTEURS DE STRUCTURES DE
MODULES ELEVES



INFLUENCE DE LA PHASE SUR LES FACTEURS DE STRUCTURES DE
FAIBLES MODULES



INFLUENCE DE LA PHASE SUR LES FACTEURS DE STRUCTURES DE
FAIBLES MODULES

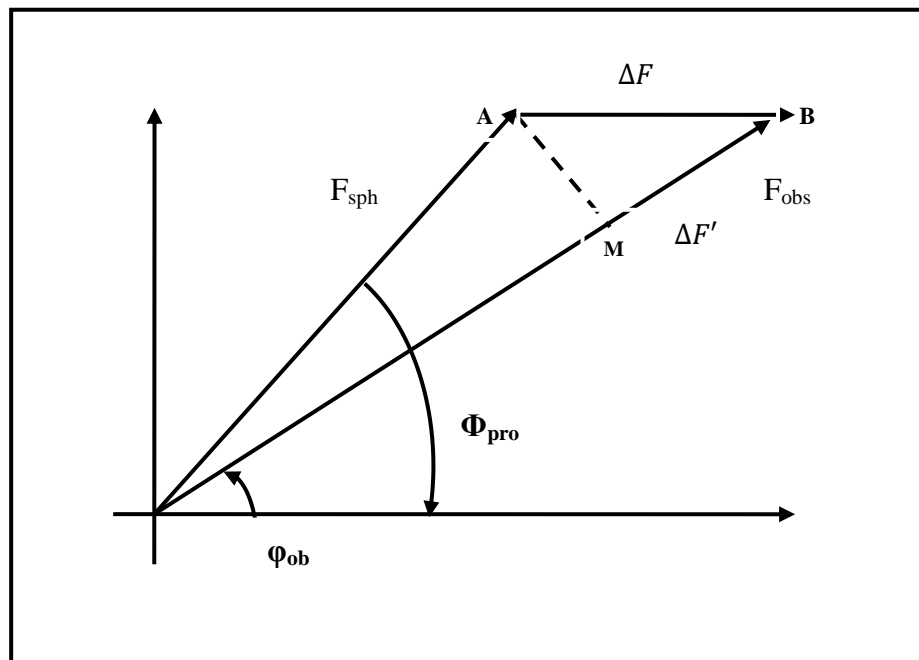


Figure IV-1: Influence de la phase sur les facteurs de structures

AFFINEMENT DE LA STRUCTURE**Affinement par le modèle des atomes sphériques****Affinement des paramètres structuraux**

Le modèle des atomes sphériques est le modèle de pseudo atome le plus connu et utilisé. Ce modèle suppose que les atomes formant le cristal ont la structure électronique d'atomes isolés, et centré sur les positions des noyaux. La densité électronique de l'atome isolé n'a pas en générale une distribution sphérique, mais on peut la rendre sphérique en moyennant sur toutes les directions de l'espace. On obtient alors une densité ρ qui ne dépend que du module de \vec{r} dans ces conditions, le facteur de diffusion atomique est donné par :

$$f_J(\vec{H}) = \int \rho_J(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} dv \quad (\text{IV-4})$$

Dans le cadre de ce modèle, nous avons procédé à l'affinement portant sur les réflexions de Bragg d'ordre élevé (High Order H O) caractérisé par un seuil en:

$$\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) \geq 0.75 \text{ \AA}^{-1} \text{ avec } I \geq 3\sigma(I). \quad (\text{IV-5})$$

Un tel affinement produira les meilleurs paramètres positionnels des atomes et la détermination de leurs paramètres d'agitation thermique.

La figure I-6 que nous avons rencontrée dans le premier chapitre montre que la contribution des électrons de valence à la diffraction diminue quand l'angle de diffraction de Bragg θ augmente (HO). Cette contribution devenant pratiquement nulle au delà d'une valeur de l'angle de Bragg a $\theta = 27^\circ$. La seule contribution restante est alors celle des électrons de cœur (couches saturés et proches du noyau). l'agitation thermique qui croit en fonction de θ est une cause supplémentaire de l'affaiblissement des intensités de Bragg. Pour les matériaux ayant une faible température de Debye de travailler à basse température.

Les atomes d'hydrogène posent un problème particulier à cause de l'absence d'électron de cœur. D'autre part, le nuage électronique d'un atome d'hydrogène engagé

dans une molécule subit une contraction par rapport à l'atome isolé .correspondant à un facteur de diffusion plus étendu en fonction de θ .

Les facteurs de diffusion atomiques de Doyle et Turner de type relativiste Hartree – Fock ont été utilisés pour les atomes lourds. Pour les atomes d'hydrogène, nous allons travailler avec les facteurs de diffusion données par Stewardt Davidson et Simpson qui ont été choisis.

Dans notre analyse de la structure électronique, les paramètres de position des atomes d'hydrogène ont été maintenus à leurs valeurs théoriques (1.08\AA); par contre pour les trios atomes lourds (C, N et O), les paramètres structuraux ont été tous affinés par la méthode des moindres carrés.

Au cours de cet affinement, nous avons commencé par la prise en compte des facteurs d'échelle puis des paramètres des positions et d'agitation thermique. A la fin de cette étape nous avons obtenu les facteurs de confiance données par le tableau suivant :

R	8.671
WR	19.868

AFFINEMENT KAPPA

Le formalisme Kappa ne tient pas compte du développement en harmonique sphériques [17]. La seule amélioration apportée par rapport au modèle des atomes sphériques isolés, est la prise en compte du changement des charges nettes atomiques et de l'extension ou de la contraction radiale de la distribution des électrons de valence. Cette variation des charges nettes atomiques est due au transfert d'électrons entre la couche de valence des atomes liés (transfert d'électrons qui affecte aussi la dépendance radial de la distribution électronique). La distribution électronique d'un atome est exprimée par:

$$\rho_{\text{atome}}(\vec{r}) = \rho_{\text{cœur}}(\vec{r}) + P_v \kappa^3 \rho_{v,cl}(\kappa \vec{r}) \quad (\text{IV-6})$$

L'affinement kappa a été réalisé en prenant toutes les réflexions dont l'intensité vérifie $I \geq 3\sigma(I)$.

Au terme de quelques cycles d'affinement des coefficients de contactions-dilatation K et des coefficients de population de valence en appliquant la méthode des moindres carrés , les facteurs de confiance se sont réduits aux valeurs données dans le tableau ci après .

R	1.504
WR	2.316

Les paramètres structuraux permettent de déduire la charge nette de l'atome définie par :

$$q = n - P_v \quad (\text{IV-7})$$

Où n est le nombre d'électrons de valence de l'atome neutre et isolé.

Les charges nettes des différents atomes sont présentées dans le tableau (IV-1).

Tableau IV-1: Charges nettes des différents atomes

Atomes	p_v	$q(\text{unité})$
S1	6.02561	-0,02561
N1	5.20579	-0,20579
O1	6.27479	-0,27479
C3	4.08979	-0,08979
C6	4.08979	-0,08979
C4	4.08979	-0,08979
C7	4.08979	-0,08979
C2	3.96724	0,30276
C8	3.76446	0,23554
C1	3.99097	0,00903
C5	3.97479	0,025221
H3	0.95579	0,04421
H1A	0.79879	0,20121
H1B	0.79879	0,20121
H6	0.95579	0,04421
H4	0.95579	0,04421
H8A	1.02579	-0,02579
H8B	1.02579	-0,02579
H8C	1.02579	-0,02579

AFFINEMENT MULTIPOLAIRE:

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

$$\rho_{\text{atome}}(\vec{r}) = \rho_{\text{coeur}}(\vec{r}) + P_v \kappa'^3 \rho_{\text{val}}(\kappa' \vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^{+l} \kappa'' R_l(\kappa'' \vec{r}) P_{lm} Y_{lm}(\frac{\vec{r}}{r}) \quad (\text{IV- 8})$$

Dans ce formalisme $\rho_{\text{coeur}}(\vec{r})$ représente la densité des électrons de cœur de l'atome qui est infiniment moins affecté par l'interaction entre atomes et que l'on peut considérer comme non perturbé $\rho_{\text{val}}(\vec{r})$ est la densité des électrons de valence, modifiée par κ' appelé paramètre de contraction/dilatation. Si ce dernier paramètre est supérieur à 1, il y a contraction de la couche de valence, s'il est inférieur à 1 il s'agit au contraire d'une dilatation. P_v représente la population de la couche de valence.

L'affinement multipolaire améliore les coefficients de réliabilité de plus de 50%, ce qui prouve la capacité de ce modèle à décrire la densité électronique dans ce genre de composé. Les valeurs de ces facteurs sont données ci après :

R(F)	0.0053
w R(F)	0.0197
S	0.102

Nous avons commencé l'affinement multipolaire par la prise en compte des paramètres de position et d'agitation thermique, de population de valence et des coefficients κ' . Nous avons libéré par la suite les coefficients multipolaires en alternance avec quelques cycles d'ajustement des positions et des autres paramètres. En fin d'affinement nous avons libéré les coefficients κ'' .

Les fonctions de type Slater ont été choisies pour décrire les fonctions radiales R_l de tous les atomes.

Nous avons développé la densité de valence jusqu'au niveau des octupoles ($I=$ pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène ; et jusqu'au niveau des dipôles pour les atomes d'hydrogène).

Après convergence de tous les paramètres, nous avons obtenus les facteurs de confiance donnés par le tableau IV.2. Nous remarquons que ces facteurs ont diminué par rapport à ceux obtenus avec raffinement à grands angles. Ces résultats confirment le choix de notre modèle et prouvent sa capacité à décrire la densité électronique dans ce type de composé.

Nous avons commencé l'affinement multipolaire par la prise en compte des paramètres de position et d'agitation thermique, de population de valence et des coefficients k obtenus au paragraphe précédent. Nous avons libéré par la suite les coefficients multipolaires (Tableau IV.3) en alternance avec quelques cycles d'ajustement des positions et des autres paramètres. En fin d'affinement, nous avons libéré les coefficients k' .

Tableau IV-2: Facteurs de confiance

R	0.041
WR	0.025

Les coefficients de population de valence ainsi que les coefficients de contraction-dilatation K à l'issu de cet affinement sont représentés dans le tableau suivant:

Atome	K'	K''
C1	1.006324	0.889218
C2	1.000586	0.922296
C3	0.998910	0.933240
C4	0.975431	0.984370
C5	1.009190	0.917270
C6	0.998915	0.943954
C7	1.053804	0.954382
C8	1.007584	0.733052
S1	1.002772	1.039677
O1	0.989890	1.029880
N1	0.996030	0.870200

Les coefficients de population de valence sont rassemblés avec les valeurs des paramètres multipolaires à la fin de raffinement dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Population de valence et paramètres multipolaires affinés pour chaque atome.

D = dipôle, Q = quadripôle, O = octupôle

atomes	P _v	d1	d2	d 3	q1	q2	q3	q4	q5	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7
S1	6.02561	0.018	0.054	-0.004	0.026	0.020	0.020	-0.024	0.002	-0.022	0.002	0.014	-0.021	-0.021	0.001	-0.012
O1	6.27479	-0.068	0	0	0.028	0	0	0.041	0	0	-0.023	0	0	0	-0.084	0
N1	5.20579	-0.019	0	0	-0.019	0	0	-0.019	0	0	0.027	0	0	0	0.210	0
C1	3.99097	-0.008	-0.014	0.001	-0.007	-0.015	-0.008	0.012	-0.009	-0.006	-0.002	-0.004	0.014	-0.009	0.019	-0.022
C2	3.96724	0.095	0	0	-0.148	0	0	-0.093	0	0	0.031	0	0	0	-0.321	0
C3	4.08979	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272	0
C4	4.08979	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272	0
C5	3.97479	0.095	0	0	-0.148	0	0	-0.093	0	0	0.031	0	0	0	-0.321	0
C6	4.08979	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272	0
C7	4.08979	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272	0
C8	3.76446	0.053	0.003	0.035	-0.012	0.011	-0.007	0.002	-0.016	0.081	0.013	-0.037	-0.005	-0.022	0.107	-0.007
H _{1A}	0.79879	0	0	0.135	0.071	0	0	0	0	/	/	/	/	/	/	/
H _{1B}	0.79879	0	0	0.135	0.071	0	0	0	0	/	/	/	/	/	/	/
H3	0.95579															
H4	0.95579	0	0	0.145	0.068	0	0	0	0	/	/	/	/	/	/	/
H6	0.95579	0	0	0.145	0.068	0	0	0	0	/	/	/	/	/	/	/
H7	0.95579	0	0	0.145	0.068	0	0	0	0	/	/	/	/	/	/	/
H _{8A}	1.02579	0	0	0.136	0.076	0	0	0	0	/	/	/	/	/	/	
H _{8B}	1.02579	0	0	0.136	0.076	0	0	0	0	/	/	/	/	/	/	/
H _{8C}	1.02579	0	0	0.136	0.076	0	0	0	0	/	/	/	/	/	/	

Tableau IV-4: Valeurs des paramètres intervenant dans l'expression de la fonction radiale

l	0 Monopole 2	1 dipôle	2 quadripôle	3 Octupole
$n_l(\text{C, N, O})$	2	2	2	3
$\xi_l(\text{C})$	2.8	2.8	2.8	2.8
$\xi_l(\text{N})$	5.06	5.06	5.06	5.06
$\xi_l(\text{O})$	4.0	4.0	4.0	4.0
$n_l(\text{H})$	2	2	0	0
$\xi_l(\text{H})$	2.0	2.0	2.0	2.0

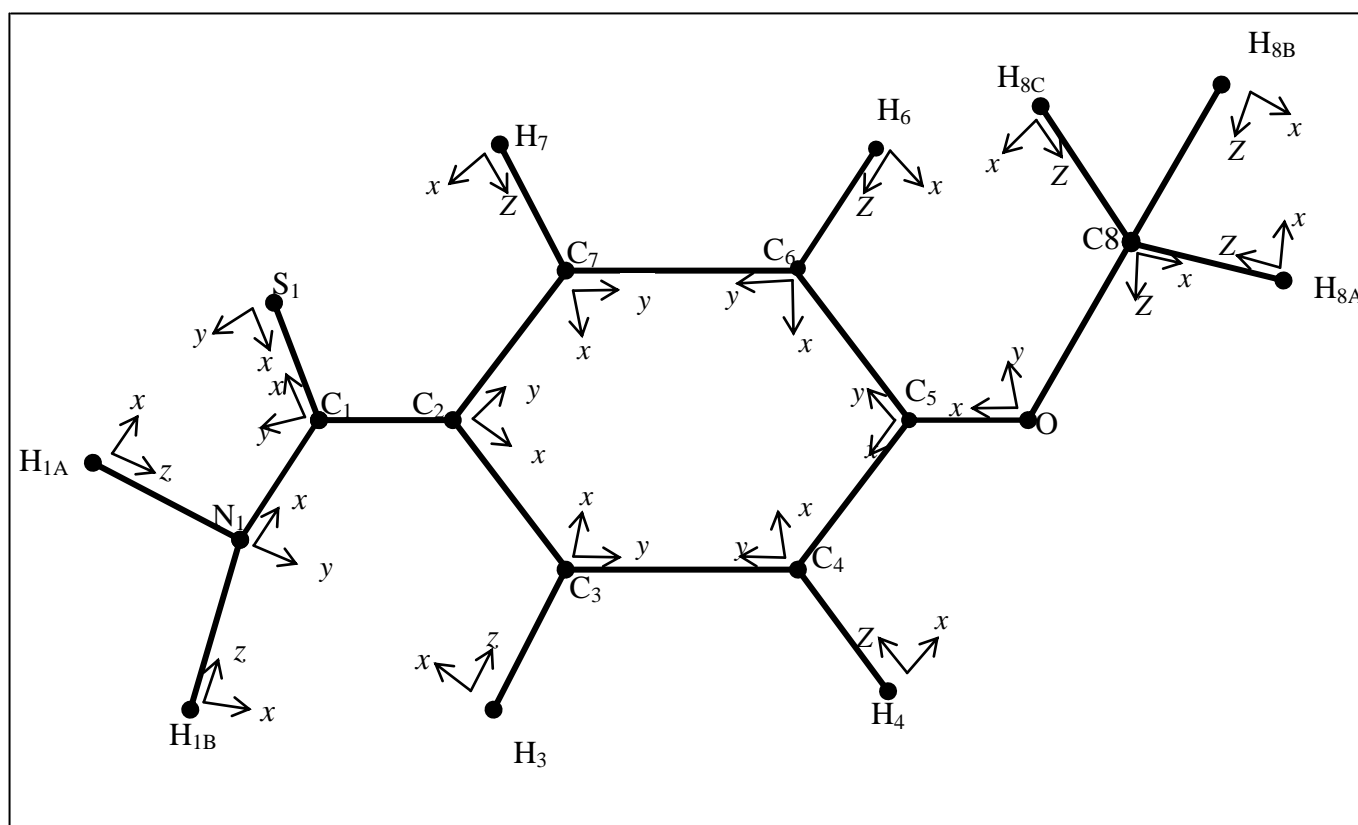


Figure IV-2: Représentation des repères locaux des différents atomes de la molécule C₈H₉NOS.

DENSITE DE DEFORMATION DYNAMIQUE

La densité électronique de déformation dynamique $\Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r})$ est calculée à partir des paramètres obtenus par l'affinement multipolaire, Elle est définie par:

$$\Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(|F_{\text{mul}}(\vec{H})| e^{i\varphi_{\text{mul}}} - |F_{\text{sph}}(\vec{H})| e^{i\varphi_{\text{sph}}} \right) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}} \quad (\text{IV-9})$$

Où $F_{\text{mul}}(\vec{H})$ et φ_{mul} sont le module et la phase du facteur de structure, calculé par le modèle multipolaire.

Cette expression permet de filtrer le bruit de fond correspondant aux différentes erreurs expérimentales, et donc de décrire plus correctement la distribution de charge autour des différents atomes, Si l'on pose:

$$|F_{\text{mul}}| = |F_{\text{sph}}| + \Delta|F| \quad \text{et} \quad \varphi_{\text{mul}} = \varphi_{\text{sph}} + \Delta\varphi \quad (\text{IV-10})$$

$\Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r})$ devient alors :

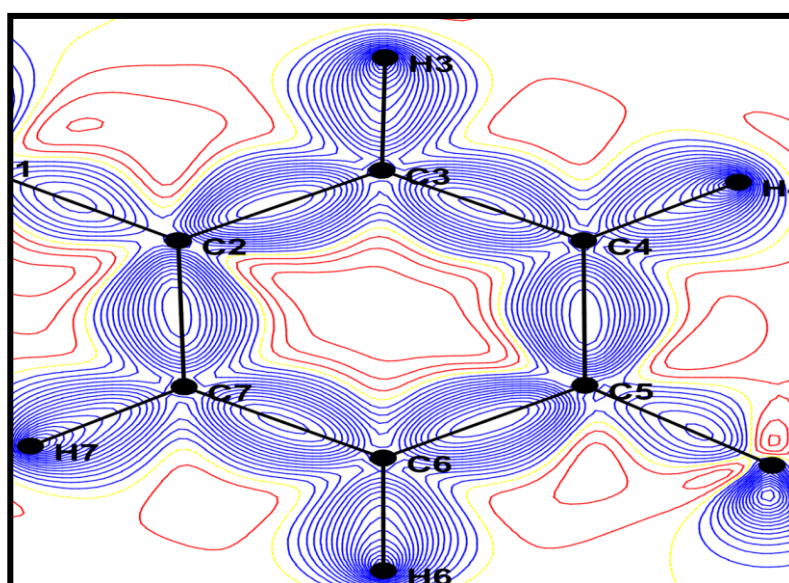
$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left((|F_{\text{sph}}| + \Delta|F|) e^{i\varphi_{\text{mul}}} - |F_{\text{sph}}| e^{i\varphi_{\text{sph}}} \right) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}} \\ \Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} (\Delta|F| e^{i\varphi_{\text{mul}}} e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}}) + \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} (|F_{\text{sph}}| (e^{i\varphi_{\text{mul}}} - e^{i\varphi_{\text{sph}}})) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}} \\ \Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} (\Delta|F| e^{i\varphi_{\text{mul}}} e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}}) + \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} (|F_{\text{sph}}| 2 \cdot \sin\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right) \left(e^{i(\Delta\varphi + \varphi_{\text{sph}} + \frac{\pi}{2})} \right)) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}} \\ \Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) &= \Delta\rho_{\Delta F}(\vec{r}) + \Delta\rho_{\text{phi}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

Le premier terme $\Delta\rho_{\Delta F}(\vec{r})$ est dû à la différence des facteurs de structure affectés de la même phase φ_{mul} ou φ_{sph} il correspond à la densité de déformation calculée lorsqu'on utilise les phases obtenues par un affinement du type sphérique. Le deuxième terme $\Delta\rho_{\text{phi}}(\vec{r})$ est dû à la différence de phases entre le modèle multipolaire et le modèle sphérique.

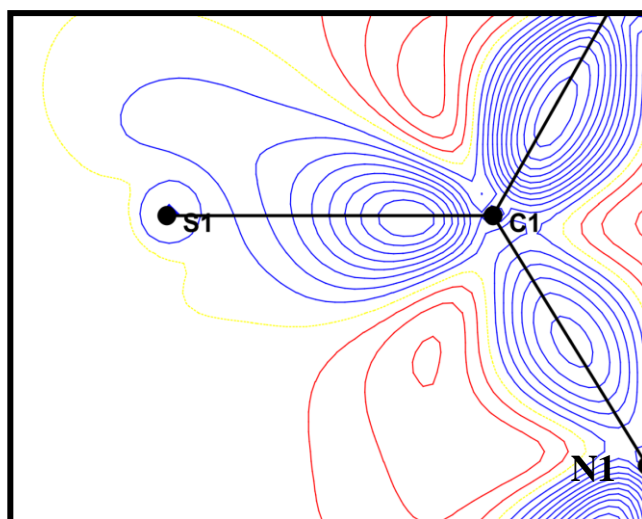
Densité électronique dans le plan du cycle benzénique :

La figure ci-dessous représente la répartition de la densité électronique dynamique dans le plan du cycle benzénique obtenue par l'affinement multipolaire basant sur le formalisme de Hansen – Coppens. Les différents pics de densité sont bien localiser sur les liaisons chimiques de la molécule C_8H_9NOS . Ceci témoigne de la qualité des données enregistrées et la performance du modèle d'affinement utilisé pour ce type de composés.

Dans le plan formé par les atomes N1, C1 et S1, la densité électronique le long de la liaison C1 – S1 est un peu déformée. Cette déformation est due peut être à l'agitation thermique de l'atome S1.



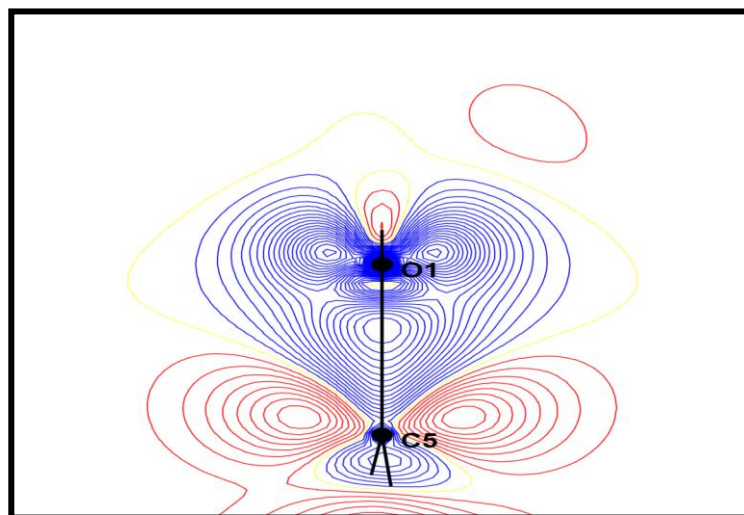
Carte de densité expérimentale dans le plan du cycle benzénique



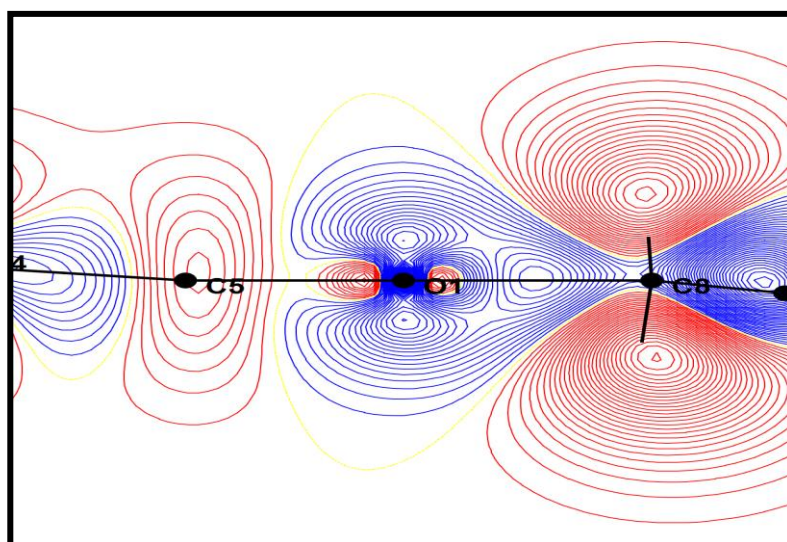
Carte de densité expérimentale dans le plan formé par les trois atomes S1, C1 et N1.

Densité électronique autour de l'atome O :

Les deux figures ci-après montrent la distribution de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène. Le doublet électronique libre de l'atome O est bien localisé. D'autre part les liaisons O1 – C5 et O1 – C8 sont riches en électrons comme on peut l'observer sur les figures ci-dessous.



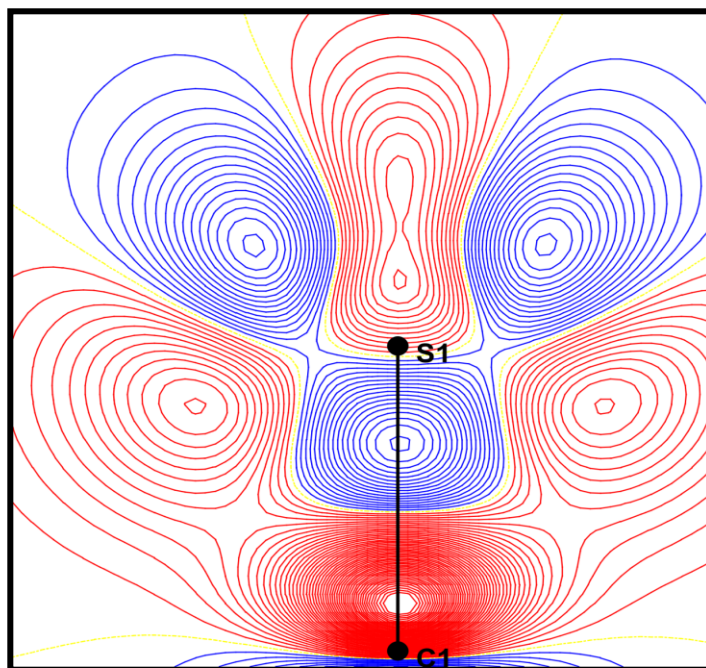
Carte de répartition de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène



Carte de densité expérimentale dans le plan C8, O1, C5.

Densité électronique autour de l'atome S :

La densité électronique de déformation autour de l'atome du soufre (S) montre deux paires libres avec une hybridation sp^3 et est en bon accord avec les résultats trouvés précédemment dans la littérature. La figure suivante montre la distribution de la densité électronique autour de l'atome S dans la molécule C_8H_9NOS .



Carte de distribution de la densité électronique de déformation autour de l'atome de soufre

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but l'étude structurale et la détermination de la densité électronique du composé C_8H_9NOS (4-Methoxy benzen carbothio amide) dans la phase orthorhombique. La technique expérimentale que nous avons utilisée est la diffraction des rayons X par un monocristal (4-Methoxy benzen carbothio amide).

Nous avons montré que l'étude de la structure 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.

Avant chaque enregistrement, le choix du cristal utilisé est d'une grande importance pour obtenir des intensités correctes. Par la suite, ces intensités diffractées obtenues seront traitées soigneusement à l'aide de différents programmes.

Ainsi, nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités. En tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures, nous avons abouti aux modules des facteurs de structure. Ces facteurs interviennent dans cette étude et dans l'analyse de la densité électronique.

Les facteurs de structure aux grands angles, obtenus par diffraction des rayons X, ont permis de localiser le cœur des atomes lourds et de déterminer leurs paramètres d'agitation thermiques par affinement des moindres carrés à l'aide du programme MOPRO . (Affinement « modèles des atomes sphériques »).

Aussi, nous avons effectué l'affinement Kappa qui est en assez bon accord sur l'évaluation des signes des charges nettes atomiques.

Au stade de l'analyse structurale, nous avons utilisé le programme SHELXL pour calculer les distances interatomiques et les angles de valences et de torsions entre les différents atomes de la molécule. L'examen des valeurs des distances interatomiques ainsi que les angles de valences et de torsions montre qu'elles sont en bon accord avec celles obtenues par les calculs théoriques (méthodes de DFT et HF).

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

Dans notre étude, nous avons confirmé à l'aide du programme ORTEP que l'agitation thermique des atomes d'hydrogènes est nettement plus importante que celle des autres atomes et ceci explique la difficulté de localisation des paramètres de positions de ces atomes avec les données des rayons X.

Nous avons pu voir que la détermination de la densité des charges à partir de la diffraction des rayons X exige tout d'abord un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction du matériau étudié.

L'étude où l'obtention des cartes de la densité électroniques est soumise à la connaissance avec la plus grande précision possible des paramètres structuraux des atomes de la molécule. Les cartes de densité de déformation expérimentale nous ont permis d'illustrer la répartition des charges électroniques des atomes et sur le long des liaisons chimiques de la molécule. Nous avons remarqués que les doublets libres des atomes d'oxygènes et de soufres sont bien résolus. D'après ces cartes, nous pouvons dire que les résultats obtenus par les affinements Kappa et multipolaire sont acceptables.

En perspective, le potentiel électrostatique moléculaire et le moment dipolaire peuvent être obtenus à partir de la densité de charges. Leur détermination permet de localiser les groupements donneur et accepteur et aussi la direction du transfert de charges au sein de la molécule.

REFERENCES:

REFERENCES

- [1] R. H. Blessing, *Crystal. Rev.* 1. 3-58 (1987).
- [2] R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* 22, 396-397 (1989).
- [3] J. L. Martin, A. George, *Traité des matériaux*, Presses polytechniques et universitaires Romandes, (1998).
- [4] Zachariasen W. H. *Theory of X-ray diffraction in crystals* Dover publication, New York 1967.
- [5] Ouahes R. *Eléments de radiocristallographie*, office de publications universitaires. Alger 1995.
- [6] Giacobozzo C. Monaco H.L, Viterbo. D Scordari F, Gille .G. Catti, M; *Fundamentals of Crystallography*, IUCr, OXFORD Sciences Publication, 1998.
- [7] *International tables for X-ray crystallography*, Vol. (C) (1999).
- [8] *Cristallographie ; cours et exercices*. N. Bettahar et F. Hamzaoui (Edition EL-BAYAN (2001).
- [9] *Clegg-wi crystal structure determination* oxford sciences publications; 1998.
- [10] Zachariasen W.H. *Acta Cryst.* 23, 558,1967.
- [11] SHELXL93 - Sheldrick, G.M. (1993) SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany.
- [12] Sheldrick, G. M. (1997). SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). University of Göttingen, Germany.
- [13] Eberhart J. P. *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Paris, 1997.
- [14] Johnson, C. K.: ORTEP III. Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, (1997).
- [15] F. L. Hirschfield, *Theor. Chim Acta* 44,129 (1997).
- [16] M. Souhassou, C. Lecomte, R. H. Blessing, A. Aubry, M. M. Rohmer, R. Wiest ,M Benrad & M. Marraud, *Acta Cryst B*47 (1991).
- [17] Jeffery, G. A. Ciriwickshank D.W.J, *Molecular structure determination by X-ray crystal analysis: Modern methods and their accuracy*, quart. Rev. Chem. Soc. 1953, 7,335,376.
- [18] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 76, 6062, 1979.
- [19] O. Gunnarsson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, vol. 13, 4274, 1976.
- [20] M. E. Casida, dans *Recent Advances in Density Functional Methods*, Part I, D. P. Chong (éd.), World Scienti_c, Singapore, 1995.

REFERANCES:

- [21] M.S .Lehmann et F.K. Larsen, Acta Cryst , 7,488 (1974).
- [22] F. Hamzaoui. Thèse de Doctorat de l'Universitaire des sciences et Technologies de LILLE (1995).
- [23] Johanson .CK Ortep 3 raport ORN 1, 3794, eak national laboratory, tenness(1997).
- [24] P. Coppens, Acta Cryst, B 30, pp225-261. (1974)
- [25] J.M Savariault et M S Lehmann, Journal of the Amirican chemical society. 102,1298-1303 (1980).
- [26] Jelsch, C., Guillot B., Lagoutte, A. & Lecomte C. J. Applied Crystallography 38, 38-54 (2005). Advances in protein and small-molecules charge-density refinement methods using MoPro.

MEMOIRES ET THESES NON CITES DANS LE TEXTE:

- [27] V. NAZAB. Thèse de Doctorat soutenu à l'Université de Bordeaux. N° d'ordre : 2105. (1999).
- [28] C. TABTI. Thèse De Magister de l'Université de Mostaganem. (2000).
- [29] A. Laamyem, Thèse soutenue à l'université des Sciences et Techniques de Lille (1984) N° d'ordre : 1.
- [30] M. Drissi, Mémoire de Magister de l'université de Mostaganem (2007).
- [31] A. Benkadari, Mémoire de Magister de l'université de Mostaganem (2010).
- [32] S. KHRIFI, Thèse de Doctorat de l'Université des sciences et Technologies de LILLE (1996). N°d'ordre : 1693.

ANNEXE-1- PROGRAMMES DE BLESSING

Présentation de la chaîne des programmes utilisés dans le traitement des données

Ces programmes ont été testés sur les domaines enregistrés pour l'étude de composé M-NPH. L'enregistrement brut réalisé sur le diffractomètre CAD4 doit être à l'aide des programmes suivants :

1- CAD4TAPE

Ce programme décode les données de l'enregistrement et crée le fichier.REW, ce dernier étant en langage binaire ce qui permet un gain de temps appréciable lors de lecture par les autres programmes exécutables. Le fichier.REW contient les informations relatives aux différentes réflexions.

2- REFPK

Ce programme examine et analyse les profils des réflexions. Son exécution nécessite le fichier.REW donné par le CAD4TAPE et nécessite également les données du fichier REFPK.DAT que l'utilisateur doit fournir.

3- BGLP

Lancement de REFPK donne naissance au fichier BGLP.DAT. Ce dernier contient des paramètres permettant au BGLP de calculer les limites ainsi que les positions des centres de toutes les réflexions. Ce programme ajuste une ligne droite au fond continu lequel est retranché par la suite. Il corrige également l'intensité mesurée du phénomène de Lorentz-polarisation et calcule l'intensité nette intégrée.

4- SORTAV

Ce programme calcule la moyenne des réflexions équivalentes. Pour le lancer, l'utilisateur doit posséder le fichier.BGLP et doit également remplir le fichier SORTAV.DAT qui contient essentiellement les conditions de réflexions et comme le groupe de symétrie.

5- SCALE3

Le programme SCALE3 a permis de corriger les intensités des réflexions de référence de leur décroissance au cours du temps. On peut ainsi connaître la valeur de l'intensité d'une réflexion mesurée à l'instant t s'il n'y avait pas eu de décroissance.

ANNEXE-2- PROGRAMME MOPRO

Le système comprend un ensemble de programmes de calcul dont le cœur est *MOPO*. *MOPRO* est un programme pour l'affinement d'un modèle multipolaire de la densité des électrons contre des intensités de Bragg mesurées par diffraction des rayons X. Il s'agit d'une version améliorée du programme décrit par Hansen & Coppens (1978).

- PARAMETRES VARIABLES DANS MOPRO :

Les paramètres suivants peuvent être affiner dans le programme MOPRO:

- Paramètres positionnels et thermiques (anisotropiques ou harmoniques) ;
- Paramètres de population ;
- Paramètres de contraction et dilatation κ' et κ'' ;
- Facteur d'échelle, facteur de température isotopique globale.

- Fichiers de programme :

MOPRO est fourni avec une série d'autres programmes:

- **MOPRO-Inp** : contenant des paramètres affiné .

(facteur d'échelle, positions atomiques, paramètres thermiques des tomes) .

- **MOPRO-par** : ce fichier contient l'ensemble des paramètres de positions atomique agitation thermique.

- **MOPRO-tab** : ce fichier, donne les modèles de table de diffusion atomique (sphérique et multipolaire) nécessaire au calcul du facteur de structure théorique.
- **MOPRO.out** : c'est un fichier de sortie, contient des résultats d'affinements.
- **C8H9NOS.HKL** : spectre de diffraction des rayons X.

ANNEXE-3-

FICHER. RES										
TITL	c8h9nos in P 21 21 21									
CELL	0.71073	5.6545	7.3966	38.7497	90.000	90.000	90.000	} Paramètres angulaires et longueurs		
ZERR	8	0.0002	0.0002	0.0013	0.000	0.000	0.000			
LATT	-1									
SYMM	1/2-X,-Y,1/2+Z									
SYMM	1/2+X,1/2-Y,-Z									
SYMM	-X,1/2+Y,1/2-Z									
} Positions Equivalentes										
SFAC	C	H	N	O	S					
UNIT	8	9	1	1	1					
OMIT	6.00	180.00								
L.S.	4									
FMAP	2									
PLAN	20									
WGHT	0.100000									
FVAR	0.31551									
S1	5	0.543710	0.697893	0.088832	11.00000	0.02664	0.06208	=	} Positions Atomiques et Parameters d'Agitation Thermique	
		0.02510	-0.00603	0.00104	-0.01302					
S2	5	1.002530	0.660793	0.170333	11.00000	0.02321	0.07588	=		
		0.02727	-0.00800	-0.00052	-0.00720					
N2	3	1.439545	0.767886	0.174709	11.00000	0.02683	0.06313	=		
		0.02428	-0.00386	0.00200	-0.01190					
AFIX	91									
H2A	2	1.565569	0.797626	0.185761	11.00000	-1.20000				
H2B	2	1.438628	0.769217	0.152517	11.00000	-1.20000				
AFIX	0									
O1	4	0.334786	0.372729	-0.069562	11.00000	0.03509	0.03627	=		
		0.02280	-0.00527	-0.00022	-0.00438					
O2	4	1.282828	0.692812	0.337036	11.00000	0.04091	0.04880	=		
		0.02239	0.00137	0.00093	-0.00584					
C11	1	1.450354	0.796229	0.247704	11.00000	0.02553	0.02919	=		
		0.02716	-0.00010	0.00161	-0.00537					
HKLF	4									
REM	c8h9nos in P 21 21 21									
REM	R1 = 0.0053 for 1687 Fo > 4sig(Fo) and 0.0306 for all 3656 data									
REM	214 parameters refined using 0 restraints									
END										

ANNEXE-4-

MOPRO.PAR													
MOPRO6.2 25/02/2012 19:33:12 C:/Documents and Settings/Administrateur/Bureau/mopro													
data bank 75/MOPRO10													
! reflection file : C:/Documents and Settings/Administrateur/Bureau/mopro data bank													
75/C8H9NOS.hkl													
								Facteur de réalisabilité					
! RF factor = 0.036 %		RI factor = 0.041%											
! wR2F factor = 0.013 %		wR2I factor = 0.052 %											
! g.o.f. = 0.699 Nref= 3656 Nfree= 0 0.07<sinT/l< 0.65													
WSIG 1.00000 ! weighting scheme													
! SPACE GROUP P ?													
CELL	5.6550	7.3970	38.7500	90.000	90.000	90.000	0.71100						
ZERR	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000						
SYMM	4 P												
X, Y, Z													
1/2-X, -Y, 1/2+Z													
1/2+X, 1/2-Y, -Z													
-X, 1/2+Y, 1/2-Z													
SCALE	1	0.917057								Facteur d'échelle			
FMULT	1.00000												
SOLVT	0.00000 50.00000												
EXTIN	0.00000	GAUSSIAN	ISOT	TYP1	! G*10^4								
DUMMY	0												
KAPPA	15												
1.002772	1.039677	! # 1	S1	MOL	1	1x							
1.005256	0.926076	! # 2	S2	MOL	1	1x							
0.996030	0.870200	! # 3	N2	MOL	1	2x							
1.173160	1.394920	! # 4	H2A	MOL	1	4x							
1.000586	0.922296	! # 11	C2	MOL	1	1x							
1.009378	0.693056	! # 12	C8	MOL	1	1x							
1.150270	1.184010	! # 13	H8A	MOL	1	6x							
1.006324	0.889218	! # 14	C1	MOL	1	1x							
1.007584	0.733052	! # 15	C16	MOL	1	1x							
ATOMS	40												
ATOM	1	S1	MOL	1	0.543769	0.697952	0.088828	1.0000	1 S				
XY	C1	N1								HEX K1	V0	M0	Q0
UANI	0.026292	0.061796	0.024911	-0.013068	0.000988	-0.005993							
	6.02561	0.	0.018	0.054	-0.004	0.026	0.020	0.020	-0.024	0.002			
	-0.022	0.002	0.014	-0.021	-0.003	0.001	-0.012						
	-0.013	0.007	0.005	-0.032	-0.030	-0.049	0.006	0.002	0.019				
ATOM	40	H16C	MOL	1	1.639555	0.693942	0.346268	1.0000	1 H				
ZX	C16	O1								QUA K13	V0	M0	Q0
UIISO	0.077708												
	1.02579	0.	0.	0.	0.136	0.076	0.	0.	0.				
ANHAR	0	3	! number_of_anharmonic_atoms max_order										
	! 1	! atom number											
	! 0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00				
	! 0.00E+00	0.00E+00											
STOP													

Valeurs de Kappa

Paramètres atomiques
positionnels, thermiques, monopoles, dipôles quadrupôle et hexadécupôle)

ANNEXE-5-

1 – 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

العمل المقدم في إطار هذه الرسالة، مخصص لتحديد توزيع الكثافة الإلكترونية للمركب C_8H_9NOS ، بعد تحديد بنية بلورات الكريستال الأحادي بالاعتماد على بيانات للأشعة السينية، التي يجب التنبيه إلى أنها تشترط تسجيل ذو نوعية رفيعة لطيف المركب متبوعا بمعالجة دقيقة لجعل هذه الشدات قابلة للاستعمال، لقد استعملنا برنامج BLESSING لتخفيض حدة هذه الشدات، أخذين بعين الاعتبار مختلف الأخطاء التجريبية التي يمكنها أن تحيد بالقيم والقياسات المتوصل إليها، وقد قُسم هذا العمل إلى أربعة مراحل: **المرحلة الأولى**: تم التطرق فيها إلى طريقة توليد الأشعة السينية، وطبيعتها، ومقارنة خصائصها مع باقي الأشعة، كما تم التعرّيج على طرق الحسابات النظرية المطبقة في الفيزياء والكيمياء النظريتين (DFT, HF). **والمرحلة الثانية**: تمت فيها معالجة ظروف وعناد إجراء التجربة، عن طريق ذكر العناد والبرامج المستعملة في مثل هذه التجارب للأشعة السينية، والخاصة بـ (كيفية تحديد كمية الأشعة المنعكسة- كيفية الكشف عن هذه الأشعة ومراقبتها، بالإضافة إلى كيفية معالجة المعطيات بصفة عامة) أما في **المرحلة الثالثة**: فهي عبارة عن تحليل بنيوي للمركب C_8H_9NOS ، والتي تم فيها ذكر وتفصيل أطوال كل الروابط، ومقارنتها بالقيم النظرية، وبنفس الطريقة تمت عملية المقارنة بين قيم زوايا التآرجح وزوايا اللي النظرية والتجريبية، وفيما يخص **المرحلة الرابعة**: فخصصت لتحليل انتشار الكثافة الإلكترونية على مستوى كل المركب، وخاصة الأزواج الحرة لكل من ذرتي الأكسجين والكبريت، التي تم تحديدها بكل دقة، واستنتاج مدى تأثيرها على الخصائص الكيميائية لهذا المركب، وقد تم تدعيم هذا التفصيل بخرائط للكثافة الإلكترونية للمركب في حالة إجهاد، وهذا على مختلف المستويات.

Résumé

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire concerne la détermination de la distribution de la densité électronique du composé de formule chimique C_8H_9NOS à partir d'un spectre de diffraction des rayons X haute résolution sur monocristal de ce composé. Cette détermination exige tout d'abord un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction des matériaux étudiés, suivi d'un traitement approprié de ces intensités. Nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités en tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures, pour obtenir à la fin les meilleurs facteurs de structure qui ont été utilisés dans l'analyse de la densité électronique. ce travail est constitué essentiellement de quatre parties distinctes : La première partie consacrée à l'étude de la nature des rayons X et la procédure de production ainsi que l'interaction de ces rayonnements avec la matière (loi de Bragg). On a également cité les différentes méthodes de calcul théorique tel que (DFT-HF), La deuxième partie présente le dispositif expérimental et les étapes qu'on a entamé pour enregistrer et traiter le spectre de diffraction des rayons X pour la résolution et l'affinement de structure cristalline. La troisième partie développe la détermination de la structure cristalline, qui se fait en deux étapes: la résolution puis l'affinement de la structure et l'analyse structurale de la molécule. Au cours de la résolution et l'affinement de la structure on a utilisé les deux programmes suivants [SHELX] et [SHELXL]. La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions x_j, y_j, z_j , mais le plus intéressant pour nous les chimistes, c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres, cet effet, on décrit la structure par ses longueurs de liaisons et angles de valences ainsi que les angles de torsion. La dernière partie réservée à l'analyse de la distribution de la densité électronique sur les différents plans de la molécule. Nous utilisons les paramètres structuraux, positionnels et thermiques obtenus par l'affinement pour établir les cartes de la densité électronique dans le plan de la molécule C_8H_9NOS .

Abstract

The work presented in the context of this thesis concerns the determination of the distribution of electron density of compound chemical formula C_8H_9NOS from a spectrum of high-resolution X-ray diffraction on single crystal of this compound, this determination requires first a record of high quality diffraction spectrum of materials studied, followed by appropriate treatment of these intensities. we used the formalism of blessing for reducing these intensities taking into account the different experimental errors that may affect measurements, ultimately provide the best structure factors that were used in the analysis of electron density that work essentially consists of four distinct parts: The first part devoted to the study of the nature of X R and the production process and the interaction of radiation with matter (Bragg law), was cited as the deferential theoretical calculation methods such as DFT (-HF), Part II presents the experimental device and the steps we have begun to record and cover the spectrum of X-ray diffraction for solving and refinement of crystal structure, The third part of the determination of the crystal structure which involves two steps: the resolution and the structure refinement and structural analysis of the molecule. during the resolution and the structure refinement were used respectively the following two programs [Shels] and [SHELXL] respectively, the resolution of the structure leads to coordinate positions x_j, y_j, z_j , but the most interesting for we chemists is the arrangement of atoms with each other, for this purpose, we describe the structure of these bond lengths and valence angles and torsion angles, the last part reserved for analysis of distribution of electron density on the molecule different plans, we use the structural parameters, positional and thermal refinement obtained to draw the maps of electron density in the plane of the molecule C_8H_9NOS .