



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

**Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique**  
**Département de Chimie**  
**Filière : Chimie**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie  
Option : **Chimie Appliquée**

THEME :

***Modélisation de la structure cristalline d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires***

Etudiant(e) : Nehal Mohammed

Encadrant(e) : Dr Tabti

Année Universitaire 2017-2018

## REMERCIEMENTS

---

Au nom de **Dieu** le tout puissant, et le salut sur le prophète Mohamed  
messager de Dieu, que la paix soit sur lui.

Je remercie tout d'abord ma famille qui m'a toujours soutenue et  
m'a toujours montré amour et respect, plus particulièrement mon  
père et ma mère.

je remercie chaleureusement **MR Tabti Charef**, Docteur à  
l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de m'encadrer, pour  
l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, et ses  
remarques pertinentes.

Il a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire,  
tant sur le plan scientifique que moral.

Il a été très attentive, à l'écoute de toutes mes sollicitations et  
questions, pendant tout le temps que j'ai consacré à ce travail.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance et mes sincères  
remerciements aux membres du jury d'accepter d'honorer de leur  
présence et de leur compétence, la soutenance de ce mémoire.

## DÉDICACE

---

*Je tiens à remercier le bon Dieu le tout puissant, qui avec son aide, on a pu accomplir notre mémoire.*

*Je dédie ce mémoire :*

*A celle, que le bon dieu dit : « Que le paradis est sous les pieds des mères » : ma mère.*

*A la personne qui m'a conduit vers la bonne voie, avec ses conseils, son amour, son très grand et tendre cœur : mon père.*

*A mon très cher et unique frère et sœur « khalid, toufik, abdelnour et Fatima » qui méritent tous le bonheur, la joie et la réussite du monde.*

*A tous mes tantes, oncles, cousins et cousines.*

*A mes adorables amis et collègues : Sara, aicha, Nesrine, chorta, Mouad, bendhiba et djamal*

*A tous mes  
professeurs de  
chimie. A toute ma  
promotion 2017-  
2018*

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>PARTIE I. Théorie de détermination de la structure par modélisation moléculaire</b>	
<b>I.1. Introduction</b> .....	6
<b>I.2. Théorie quantique</b> .....	6
<b>I.2.1. Equation de Schrodinger</b> .....	7
<b>I.2.2. Méthode de Hartree et Fock</b> .....	10
<b>I.2.3. Méthode Post-Hartree-Fock</b> .....	12
<b>I.3. Succès et limites de la DFT</b> .....	12
<b>I.4. Conclusion</b> .....	13
<b>PARTIE II. Théorie de détermination de la structure par diffraction des rayons X</b>	
<b>II.1. Introduction</b> .....	15
<b>II.2. Les différentes méthodes de diffraction des rayons x</b> .....	16
<b>II.3. Conditions générales de diffraction</b> .....	16
<b>II.3.1 Loi de Bragg</b> .....	16
<b>II.4. Mesures des intensités</b> .....	18
<b>II.4.1. Dispositif</b> .....	18
<b>II.4.2. La géométrie</b> .....	19

II.4.3. Choix d'un monocristal.....	20
II.4.4. Stockage des résultats de la collection de données .....	20
II.4.5. La détermination de la maille .....	21
II.5. Résolution structurelle .....	21
II.6. Affinement de la structure .....	22
II.6.1. Facteurs de fiabilité .....	22
II.6.2. L'estimation du facteur de variance de Goodness (GOOF).....	23

## **PARTIE II : Détermination de la structure du composé**

II.1. Introduction .....	24
II.2. Evolution de Shelx .....	25
II.3. Possibilité du programme Shelx-97 .....	26
II.4 Description de Shelx97 .....	26
II.4.1. Le fichier name.hkl .....	27
II.4.2. Le fichier name.ins .....	27
II.5. Les fonctions de Shelxs .....	28
II.5.1. Introduction .....	28
II.5.2. Utilisation de Shelxs .....	28
II.5.3. Chronologie des instructions dans le fichier name.ins.....	28
II.6. Les fonctions de SHELXL .....	28

II.6.1. Introduction .....	28
II.6.2. Utilisation de programme SHELXL .....	29
a. Exécution du programme .....	29
b. Fichier name.ins pour SHELXL.....	29
c. Affinement par SHELXL en fonction de $F^2$ .....	30
d. Traitement initial des intensités des réflexions .....	30
II .7. Détermination de la Structure de la molécule $C_{15}H_{14}N_2$ par Diffraction RX.....	30
II.8. Résolution structurele.....	33
II.8.1. Affinement structurele de la molécule .....	39

### **CHAPITRE III : Analyse structurale du composé $C_{18}H_{14}N_2$**

III.1. Introduction .....	41
III.2. Longueurs des liaisons chimique.....	41
III.3. Angles de valence .....	44
III.4. Empilement moléculaire cristalline .....	46
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>47</b>

### **ANNEXES**

## LA LISTE DES TABLEAUX

**Tab. II.1.** Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule .....32

**Table III.1** Valeurs des longueurs de liaisons (Å) dmacb obtenues par DRX, HF, DFT et calculs semi-empiriques ( 6-31G (d,p) base ) avec écart-type estimé entre parenthèses .....43

**Table. III. 2 :** géométrie optimisée de dmacb calculée au Hartree Fock, niveaux de théorie DFT utilisant l'ensemble de base 6-31G (d,p) (angle de liaison) avec écart-type estimé entre parenthèses .....45

## LA LISTE DES FIGURES

Figure I.1. conditions générales de diffraction .....	17
Figure I.2. Représentation et géométrie du diffractomètre automatique à 4-cercles .....	20
Figure II.1. Formule développée de la molécule dmacb.....	30
Figure II.2. Pics de la densité électronique.....	35
Figure II.3. Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule .....	37
Figure II.4. Structure de la molécule après la résolution .....	39
Figure II .5. Structure finale de la molécule dmacb après l'affinement.....	40
Figure III.1. Représentation des distances interatomiques .....	42
Figure. III.2. Représentation des angles de valence.....	44
Figure III.3. Empilement de la molécule dmacb dans la maille cristalline.....	46

## Introduction générale

L'optique non linéaire correspond aux phénomènes optiques impliquant des champs électriques intenses de l'ordre du champ inter atomique, alors que le traitement classique d'interaction lumière-matière suppose l'implication de champs électriques faibles donnant lieu à une relation linéaire entre le champ électrique de la lumière et les propriétés du système atomique du matériau. Un faisceau de lumière très intense peut générer une réponse non linéaire du milieu. Un des phénomènes optiques non linéaires concerne l'interaction entre une onde électromagnétique et un milieu non centrosymétrique (nous emploierons le terme de matériau non linéaire) pour donner naissance à une onde de fréquence différente.

Parmi les matériaux anisotropes qui donnent lieu à ces phénomènes optiques non linéaires, ceux du second ordre ont trouvé récemment un vaste domaine d'application comme convertisseurs de fréquence. Cela a permis, entre autre, le développement des sources lasers accordables sur des larges plages spectrales qui se basent sur le phénomène des doubleurs de fréquence

La première observation d'un phénomène optique non linéaire (ONL) a été faite par Franken en 1961 [1], juste après l'invention du laser. Il s'agissait du doublement de fréquence d'une onde après qu'elle ait traversé un cristal de quartz. Depuis lors, les propriétés ONL sont très étudiées pour leurs multiples applications en photonique (équivalent optique de l'électronique) [2], [3], [4].

Bien que les composés ferroélectriques tels que  $\text{LiNbO}_3$  [5], [6] constituent la quasi-totalité des matériaux disponibles commercialement, les systèmes moléculaires apparaissent très prometteurs du fait de leurs réponses ONL élevées [7] et de leur capacité à faire coexister plusieurs propriétés sur une même entité [8], [9] ce qui pourrait conduire à une commutation de l'une des propriétés par l'intermédiaire de l'autre et amener à de nouvelles applications [10], [11], [12], [13]. Avec le début du vingtième siècle, les lois des mécaniques classiques mises en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [14], telles que les électrons, les noyaux. Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits:

- ♣ la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes.
- ♣ l'essor formidable des moyens informatiques.

La chimie assistée par ordinateur (Computational Chemistry) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [15]. Les domaines de la chimie théorique sont de même très nombreux: chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger. L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de Modélisation Moléculaire. Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile voire impossible, pour la chimie expérimentale. Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années: des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calculs et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [16]. Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent:

- ♣ la méthode Hartree-Fock, connue aux chimistes.
- ♣ la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie ( $E$ ) et la fonction d'onde ( $\Psi$ ) d'un système /totale du système.

Notre étude a pour objet la détermination de la structure cristalline tridimensionnelle d'un composé organique de formule chimique  $C_{15}H_{14}N_2$  (DMACB). L'objectif principal de ce travail consiste à

étudier théoriquement et expérimentalement la propriété structurale. Par ce travail on souhaite contribuer à l'orientation de la recherche de nouveaux composés organique possédant des propriétés ONL qui reste aujourd'hui un sujet de recherche important.

Ce manuscrit est divisé en trois parties. Outre une introduction générale, la première partie est consacrée à la Théorie de détermination de la structure par modélisation moléculaire à partir de la chimie quantique et la théorie de détermination de la structure par diffraction des rayons X.

Dans la deuxième partie nous présentons les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X relatifs à la résolution structurale à la température ambiante et la comparaison de ces résultats avec théoriques. Les résultats de cette étude peuvent servir aux chimistes expérimentateurs, soit à confirmer certaines caractéristiques expérimentales d'optique non linéaire, soit à obtenir de nouvelles informations sur des propriétés non linéaires difficilement accessibles pour les chimistes ou les physiciens dans le domaine de l'optique non linéaire. Cette étude a permis d'aboutir à quelques conclusions que nous avons regroupées dans la dernière partie de ce mémoire, en même temps que quelques perspectives.

# **PARTIE: I**

## **THEORIE DE DETERMINATION DE LA STRUCTURE**

## I. Théorie de détermination de la structure par modélisation moléculaire

### I.1. Introduction

Alors qu'à la fin du XIX semblait pouvoir bientôt répondre à toutes les questions, quelques expériences comme la radiation des corps noirs ou l'effet photoélectrique (et plus tard, en 1923, l'effet Compton)[17] étaient encore sources de phénomènes mal expliqués. Les déviations observées par rapport à la physique en place s'avérèrent fatales pour les tenants de la *fin de la physique* puisque un champ totalement novateur de la compréhension de la nature en a émergé: la mécanique quantique. Alors que la physique dite *classique* observe une continuité des grandeurs d'espace ou d'énergie, la mécanique quantique reflète le comportement discontinu de la nature à l'échelle des atomes. Une nouvelle physique a ainsi dû être développée pour tenir compte d'un monde où les électrons sont à la fois des ondes et des particules, où la position d'un atome en mouvement ne peut pas être parfaitement connue ou encore où les chats sont à la fois morts et vivants[18]. Ce chapitre présente une petite partie de cette nouvelle physique en s'attachant plus particulièrement aux outils théoriques permettant de décrire des systèmes chimiques.

### I.2. Théorie quantique

Pour rationaliser les phénomènes chimiques, il existe trois grandes familles de modèles théoriques: Les méthodes quantiques qui décrivent le système étudié par résolution (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron) de l'équation de Schrödinger. Parmi ces méthodes il faut distinguer celles de type Hartree-Fock (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique) qui seront employées ici. Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes post-Hartree-Fock soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contient la corrélation dynamique des électrons. Ces modèles nécessitent d'importants temps de calcul, ce qui limite leur domaine d'application actuellement à des systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes;

Les méthodes semi-empiriques où un traitement quantique est effectué, mais un Hamiltonien approché est utilisé, qui est paramétré de façon à reproduire des données expérimentales ou des résultats théoriques. Alors que les méthodes quantiques conduisent à une description

quantitative de la chimie des systèmes étudiés, les méthodes semi-empiriques fournissent une approche de caractère plus qualitatif. Les méthodes de mécanique moléculaire, qui décrivent les atomes comme des particules classiques (sans expliciter les électrons) et qui utilisent des champs de force paramétrisés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions. Cette technique offre l'avantage de pouvoir modéliser de grands systèmes tels que les protéines, mais le désagrément de n'être applicable que dans les conditions pour lesquelles la paramétrisation a été effectuée. En outre ces méthodes ne peuvent rendre compte des phénomènes impliquant des ruptures de liaisons.

### I.2.1. Equation de Schrödinger.

Dans l'interprétation standard de la mécanique quantique, l'état quantique, encore appelé fonction d'onde, est la description la plus complète d'un système physique. L'équation de Schrödinger [19] est une équation qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système physique dans le temps. Cette équation porte le nom de son père, Erwin Schrödinger [20], qui l'a découverte en 1926.

Pour une seule particule, un électron par exemple, elle s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

Ou

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \quad (1.2)$$

$\Psi(\vec{r}, t)$  Est la fonction d'onde de la particule à la position  $\vec{r}$  et au temps  $t$   $m$  sa masse

$\hat{H}$  Est l'opérateur Hamiltonien

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

$i$  Est l'unité imaginaire

$\hbar$  Est la constante de Planck [21] réduite ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ )

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

Dans le cas de plusieurs particules, comme dans un atome ou une molécule,  $\Psi$  sera fonction de leurs positions ( $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots$ ) et du temps  $t$ . Si  $V$  ne dépend pas du temps, l'équation de Schrödinger peut être simplifiée en séparant la variable de position de la variable de temps. Il sera alors possible d'écrire la fonction d'onde comme étant le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction temporelle.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\tau(t) \quad (1.3)$$

En remplaçant cette écriture dans l'équation (I.1) après avoir négligé la fonction temporelle, on aboutit à la très familière équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (I.4)$$

Où  $E$  est un scalaire, appelé *valeur propre* [22] de  $\hat{H}$ . C'est l'énergie totale du système. Cette forme est souvent suffisante en chimie théorique et elle sera utilisée dans le cadre de notre étude. Nous reviendrons cependant sur la forme dépendante du temps pour le cas particulier des calculs de susceptibilités **ONL**.

La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système.

*Citation de Schrödinger: "if we can solve this equation we know everything about the system"*

Rappelons maintenant succinctement quelques notions sur les opérateurs en chimie quantique. A chaque observable physique  $O$  correspond un opérateur ( $\hat{O}$ ), l'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$  par exemple est l'opérateur énergie. La seule valeur possible qui peut correspondre aux mesures physiques de l'observable  $H$  sera la valeur propre  $E$  (eq. (I.4)). Mais pour l'obtenir numériquement, la connaissance de la fonction d'onde (appelée fonction propre)  $\Psi$  sera requise. En général, pour retrouver un opérateur, il suffit simplement d'écrire l'expression de l'observable sous la forme "mécanique classique" et de remplacer la coordonnée position  $x$  par l'opérateur position  $\hat{x}$  et chaque moment linéaire par l'opérateur  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ . C'est ce qu'on retrouve par exemple dans le premier terme de l'hamiltonien de l'équation (I.2) correspondant à l'énergie cinétique. L'approximation de Born [23]-Oppenheimer [24], permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en se basant sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers et qu'ils bougent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux. Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique. L'équation de Schrödinger à  $n$  électrons de positions  $\vec{r}$  et à  $N$  noyaux de positions  $\vec{R}$  peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque la fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées

nucléaires. L'expression de l'hamiltonien électronique en unités atomiques sera alors la suivante :

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}(\vec{r})} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}}_{\hat{V}_{e-n}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{e-e}} \quad (1.5)$$

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

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

$$\sum_{I=1}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

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

La résolution exacte de l'équation (1.5) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes polyélectroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- ♣ Structures et énergies moléculaires
- ♣ Energies et structures des états de transition
- ♣ Fréquences de vibration
- ♣ Spectres IR et Raman
- ♣ Propriétés thermochimiques
- ♣ Energies de liaison
- ♣ Chemins réactionnels
- ♣ Orbitales moléculaires
- ♣ Charges atomiques
- ♣ Polarisabilités et hyperpolarisabilités

- ♣ Potentiels électrostatiques et densités électroniques
- ♣ etc.

### I.2.2. Méthode de Hartree et Fock.

Aujourd'hui, la méthode Hartree-Fock (HF) peut paraître grossière voire obsolète. Néanmoins, comme elle introduit des concepts importants en chimie quantique, nous trouvons nécessaire de la présenter dans le but d'introduire d'autres méthodes plus évoluées comme la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Pour résoudre l'équation aux valeurs propres (I.4), l'idée de Douglas Rayner Hartree [25] et de Vladimir Alexandrovitch Fock [26] consiste d'abord à approximer la fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de  $n$  spin-orbitales  $\psi_i$ . Ensuite, une deuxième approximation est faite au niveau de l'hamiltonien électronique qui est écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques appelés opérateurs de Fock  $\hat{f}(i)$ . Chacun de ces opérateurs  $\hat{f}(i)$  représente l'influence moyenne du champ électrostatique de tous les autres électrons.

Pour arriver à cet opérateur, l'hamiltonien d'un système à  $n$  électrons est d'abord décomposé en deux contributions. L'une dépend de l'énergie cinétique de chaque électron et du potentiel coulombien créé par les noyaux  $V_{ext}$ . Ce terme sera lui-même écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques sur tous les électrons appelés *opérateurs de cœur* notés  $\hat{h}_i$ . L'autre contribution est celle de l'interaction coulombienne électron-électron. C'est cette partie qui constitue la difficulté pour toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Il est impossible de calculer exactement ce terme.

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}}_{\sum_{i=1}^n \hat{h}_i} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{interaction\ e-e} \quad (I.18)$$

$$\hat{H}_{HF} = \sum_i \hat{f}(i) \quad (I.19)$$

$$\hat{f}(i) = \hat{h}_i + \sum_b [\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)] \quad (I.20)$$

et  $\hat{K}_j$  sont des opérateurs particuliers.  $\hat{J}_j$  est l'opérateur coulombien qui représente l'interaction de Coulomb pour un électron avec la distribution moyenne des charges des autres électrons. Lui est associée l'intégrale de Coulomb. Par exemple pour des intégrales à deux électrons, donc deux spin-orbitales occupées :

$$\hat{J}_j(x_1) \psi_i(x_1) = \left[ \int \frac{|\psi_j(x_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dx_2 \right] \psi_i(x_1) \quad (I.21)$$

$\hat{K}_j$  est l'opérateur d'échange. Sans signification physique, il est simplement la conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater. Lui est associée l'intégrale d'échange :

$$\hat{K}_j \psi_i(x_1) = \left[ \int \frac{\psi_j^*(x_2) \psi_i(x_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dx_2 \right] \psi_j(x_1) \quad (1.22)$$

En appliquant l'opérateur de Fock à l'orbitale atomique  $\psi_i$  on obtient l'énergie correspondante :

$$\langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \varepsilon_i \langle \psi(i) | \psi(i) \rangle \quad (1.23)$$

Pour avoir l'énergie électronique totale, il suffit de faire une sommation sur tous les électrons tout en moyennant sur toutes les combinaisons de spin-orbitales :

$$\sum_{i,j} \langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \sum_{i,j} \varepsilon_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (1.24)$$

Lorsque  $i = j$ ,  $\langle \psi(i) | \psi(i) \rangle = 1$  (caractéristique d'une fonction normalisée).

L'entité  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$  est le recouvrement (partage) électronique entre les orbitales  $i$  et  $j$  qu'on notera  $s_{ij}$

Nous introduisons également le terme :

$$F_{ij} = \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_j \rangle \quad (1.25)$$

En remplaçant (I.25) dans l'équation (I.24) on arrive alors aux équations de **C.C.J. Roothaan**[27] :

$$\sum_{i,j} F_{ij} = \sum_{i,j} \varepsilon_i s_{ij} \Rightarrow \sum_{i,j} (F_{ij} - \varepsilon_i s_{ij}) = 0 \quad (1.26)$$

L'équation (I.26) peut être exprimée par la notation matricielle suivante :

$$[F] - [\varepsilon][s] = 0 \quad (1.27)$$

Où :

$[F]$  Est la matrice de Fock constituée des éléments  $F_{ij}$ .

$[\varepsilon]$  Est la matrice constituée par les énergies  $\varepsilon_i$ .

$[s]$  Est la matrice de recouvrement orbitalaire dont les éléments sont  $s_{ij}$ .

Comme l'équation matricielle (I.27) représente un système d'équation non-linéaire, elle ne peut être résolue que par une méthode itérative. Chaque solution à l'itération  $m$  dépendra ainsi de celle à l'itération  $m - 1$ .

Le calcul se poursuivra jusqu'à ce que la différence entre celles-ci soit suffisamment faible. (i.e. jusqu'à ce que le champ électrostatique provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales ressenti par un électron soit stationnaire). C'est le critère de convergence.

Cette procédure est la méthode du champ auto-cohérent notée SCF (pour l'anglais *Self Consistent Field*).

L'énergie électronique totale pourra être obtenue en sommant toutes les énergies individuelles de chaque électron.

$$\langle \Psi | \hat{H}_{HF} | \Psi \rangle = E_{HF} = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (1.28)$$

La méthode HF possède deux variantes: l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais Restricted Hartree-Fock et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais Unrestricted Hartree-Fock [28], [29] Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites *fermées* contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites *ouvertes* et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin  $\alpha$  et  $\beta$ . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

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

### I.2.3. Méthodes -Hartree-Fock

Le problème principal de la méthode Hartree-Fock est qu'elle ne tient pas compte de la corrélation instantanée de deux électrons. Chaque électron est traité individuellement dans le potentiel moyen des autres électrons. Donc quoi que l'on fasse, l'énergie HF aura une limite inférieure qu'elle ne passera jamais et sera strictement supérieure à l'énergie exacte  $E_0$ . La différence d'énergie  $E_{HF} - E_0$  est appelée énergie de corrélation  $E_{corr}$

### I.3. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même

biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou vander Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TD-DFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités.

#### I. 4. Conclusion

Historiquement, la description de systèmes chimiques par la mécanique quantique a commencé par un formalisme très peu intuitif au début du XX<sup>ème</sup> siècle. En effet, la fonction d'onde est un concept difficile à concevoir pour le cerveau humain habitué à des espaces à trois, voire quatre dimensions (la fonction d'onde en possède  $4N$ ). Pourtant, c'est dans ce cadre à priori peu propice que s'est développée une théorie puissante: le formalisme Hartree-Fock. Les équations de Hartree-Fock, ou *ab initio*, négligent l'énergie de corrélation mais peuvent être résolue d'une manière exacte au prix d'une coûteuse méthode de calcul de l'énergie d'échange inter-électronique. Des variantes utilisant des paramètres expérimentaux, les méthodes semi-empiriques, permettent d'améliorer les résultats et d'alléger les calculs, mais malgré tout le concept de fonction d'onde reste difficile d'accès et les systèmes étudiés de taille moyenne voire petite (molécules organiques, complexes peu importants ou systèmes très symétriques). D'un autre côté, et malgré des tentatives infructueuses dans les années 20, une approche conceptuellement simple basée sur la densité électronique a été plus longue à émerger. En effet, il a fallu les théorèmes de Hohenberg et Kohn, en 1964, pour que la DFT prenne son essor. A titre de comparaison, les premières méthodes semi-empiriques ont été

prises au point à partir des années 60. La DFT stipule que la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental d'un système chimique revient à connaître l'équivalent de sa fonction d'onde et du potentiel de ses noyaux. Les équations de Kohn-Sham fournissent un outil de travail exact pour évaluer l'énergie d'un tel système chimique, mais l'exactitude en question est confrontée à un problème majeur: aucune expression exacte pour évaluer le potentiel d'échange-corrélation n'a été trouvée à ce jour. Néanmoins, des approximations satisfaisantes ont été proposées et permettent déjà d'obtenir des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes chimiques. L'approche locale ou "semi-locale" (le gradient de densité est techniquement estimé par l'exploration de la densité autour du point considéré) utilisée pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation permet de simplifier considérablement l'effort numérique par rapport au formalisme *ab initio*. Grâce à cette simplification dans la méthode de calcul, des systèmes bien plus importants peuvent être étudiés, et ce avec une précision parfois meilleure qu'avec les méthodes Hartree-Fock. Bien sûr, la DFT comporte encore des lacunes, notamment dans le cadre des états excités, mais elle a apporté une approche un champ très dynamique de la recherche actuelle en chimie théorique.

## II. Théorie de détermination de la structure par diffraction des rayons X

### II.1. Introduction

Les principales méthodes qui permettent de déterminer la géométrie d'une molécule sont les méthodes de diffraction et les méthodes spectroscopiques. Les informations que ces méthodes peuvent apporter concernant la structure moléculaire sont de deux sortes: qualitatives ( forme générale et symétrie d'une molécule) et/ou quantitatives (positions relatives de tous les atomes dans une molécule, angles et longueurs de liaison et angles de torsion). Les méthodes de diffraction sont basées sur le phénomène de diffraction dans lequel une partie des radiations change de direction sans transfert d'énergie. Ces radiations peuvent être de nature électromagnétique rayons X ou corpusculaire (des petites particules rapides comme les électrons ou les neutrons).

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. Cette méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés

Nous verrons plus loin que, l'analyse des cristaux aux rayons X fournit des cartes de la densité électronique, dans ces cristaux. Toutefois, ce n'est que très exceptionnellement que ces cartes ont une précision suffisante pour renseigner valablement sur les déformations de ces densités, consécutives à l'établissement des liens de valence: elles font apparaître les atomes de la structure comme des sphères de densité, un peu déformées par les mouvements atomiques; c'est en grande partie ces déformations provenant des mouvements qui masquent celles que doivent donner les sphères, qui sont les emplacements des noyaux, peuvent être trouvés avec des précisions mesurées par des écarts-type de l'ordre de 0,001 à 0,01 Å dans les analyses actuelles, sauf pour ce qui est de la position des noyaux d'hydrogène ou la précision est nettement moins bonne ,a partir des positions atomiques, on calcule aisément :

- ♣ Les distances inter atomiques.
- ♣ Les angles de valence entre liaisons.

Le carbone est l'élément central autour duquel s'est organisée la chimie de la vie, l'azote et l'hydrogène sont des éléments qui peuvent se lier au carbone pour former une molécule. La difficulté principale de l'utilisation des méthodes de diffraction des RX pour la détermination de structure des composés organiques est la localisation des atomes d'hydrogènes en raison de leur faible diffusion des intensités et parce que la densité électronique correspondante à un électron est asymétrique et n'est pas centré à la position du noyau .

## II.2. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir et selon la nature du matériau, différentes méthodes d'analyses sont possibles:

L'équation de Bragg [30] comporte trois paramètres  $d_{(hkl)}$ ,  $\theta$  et  $\lambda$  dont le premier est déterminé par la nature du cristal. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres restants  $\theta$  et  $\lambda$  peuvent être arbitrairement fixé, l'autre étant nécessairement variable; Le choix du paramètre variable déterminera deux groupes de méthodes de diffraction.

- ♣  $\theta$  fixé,  $\lambda$  variable: méthode de laüe[31].
- ♣  $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable: méthode des poudres et méthode du cristal tournant.

Les méthodes expérimentales classiques d'enregistrement sur films de la diffraction des rayons X par un monocristal, tels que: cristal tournant, weissenberg, précession pour déterminer des structures complexes ou affiner des structures déjà grossièrement établies [32-34] peuvent paraître dépassées devant les performances du diffractomètre automatique à monocristal (diffractomètre à quatre cercles).

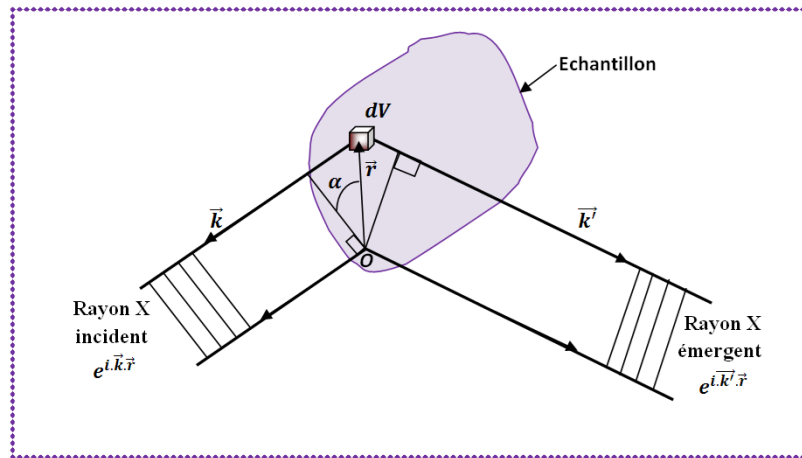
## II.3. Conditions générales de diffraction

Considérons un réseau dont les nœuds sont occupés par des atomes et envoyons sur ce cristal une onde (dans notre cas un faisceau de rayon X) dont la direction de propagation est donnée par le vecteur d'onde  $\vec{k}$  et dont la longueur d'onde est  $\lambda$ . Ce faisceau va exciter les électrons de chaque atome qui, en retombant dans leur état initial, vont émettre une onde secondaire qui est le vecteur d'onde  $\vec{k}'$ .

### II. 3.1. Loi de Bragg

Toutes les réflexions de rayons X envisageables sont déterminées par l'ensemble des vecteurs  $\vec{G}$  du réseau réciproque. Sur la figure ci-dessous, la différence de phase entre les rayons diffusés par des volumes élémentaires situées à l'origine et en  $\vec{r}$  est égale à :

$$e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}}$$



**Figure I.1.** Conditions générales de diffraction

L'amplitude de l'onde diffusée par un élément de volume est proportionnelle à la densité électronique local  $n(\vec{r})$ . Or, vu que cette dernière est une fonction périodique, on peut la développer en une série de Fourier [35] comme mentionné précédemment. L'amplitude de l'onde diffusée dans la direction  $\vec{k}'$  est proportionnelle à l'intégrale étendue à tout le cristal de la quantité  $n(\vec{r}) dV$  multiplié par le facteur de phase. On obtient donc :

$$F = \int dV. n(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} = \int dV. n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\vec{r}} = \sum_G dV. n_G e^{-i(\vec{G}-\Delta\vec{k})\vec{r}} \quad (\text{II.1})$$

F est appelée amplitude diffusée. Cette intégrale n'est différente de zéro que si :

$$\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \quad (\text{II.2})$$

Donc uniquement lorsque le vecteur de diffusion  $\Delta\vec{k}$  appartient au réseau réciproque. Lors d'une diffusion élastique l'énergie du photon est conservée, la fréquence reste inchangée ( $E = h\nu$ ). Par conséquent le vecteur d'onde du rayon incident et du rayon diffracté. ( $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$ ) Ont des amplitudes égales.

On obtient donc le système de deux équations suivant:

$$\begin{cases} 1. \Delta \vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G} \Rightarrow \vec{k} + \vec{G} = \vec{k}' \\ 2. |\vec{k}|^2 = |\vec{k}'|^2 \Rightarrow (\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2 \Rightarrow 2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0 \end{cases} \quad (II.3)$$

C'est le résultat central de la théorie de diffusion élastique par un réseau périodique. Remarquons que si  $\vec{G}$  appartient au réseau réciproque,  $-\vec{G}$  fait également partie de ce même réseau. Par conséquent, on peut écrire l'expression ci-dessus sous la forme suivante :

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = -G^2 \quad (II.4)$$

Avec  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  et  $d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}$  on peut maintenant aisément reconstruire la loi de Bragg.

$$2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{2\pi}{d} \cdot \sin(\theta) = \left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 \Rightarrow 2d \cdot \sin(\theta) = \lambda \quad (II.5)$$

où  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et le plan du cristal. On peut généraliser l'expression ci-dessus en considérant le facteur entier  $n$  qui définit le vecteur  $\vec{G}$ . La loi de Bragg prend alors sa forme habituelle :

$$2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (II.6)$$

C'est le résultat central de la théorie de diffusion élastique par un réseau périodique. Remarquons que si  $\vec{G}$  appartient au réseau réciproque,  $-\vec{G}$  fait également partie de ce même réseau.

## II.4. Mesures des intensités

### II.4.1. Dispositif

Une résolution de structure sur un monocristal par diffraction X permet de déterminer les positions des atomes constituant un cristal, de décrire la géométrie moléculaire (conformation, polyèdre de coordination de chaque atome, distance et angle interatomiques) ainsi que les empilements des atomes et des molécules. Ces résultats sont obtenus avec une excellente précision ( $\sim 0.001 \text{ \AA}$ ). L'aboutissement de tels résultats ne peut se concevoir sans l'utilisation de moyens matériels sophistiqués et une logistique informatique performante.

L'instrument le plus précis pour la mesure des angles de diffraction et des intensités des rayons X diffractés est à l'heure actuelle le diffractomètre automatique à 4 cercles, où le diffractomètre automatique permet l'acquisition des intensités d'un maximum de réflexions, il paraît évident que le diffractomètre doit posséder un minimum de trois degrés de liberté parce que l'ensemble des réflexions diffractées par un cristal peut être enregistré sans manipulations particulières de l'opérateur.

L'avantage d'un diffractomètre automatique est de pouvoir mettre en position de diffraction les plans réticulaires d'un monocristal afin de mesurer les intensités diffractées. Ceci suppose la détermination de la géométrie du cristal et l'établissement d'une matrice d'orientation qui permet de relier cette géométrie à celle du goniomètre.

L'enregistrement des intensités diffractées s'effectue à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4 cercles lequel comprend:

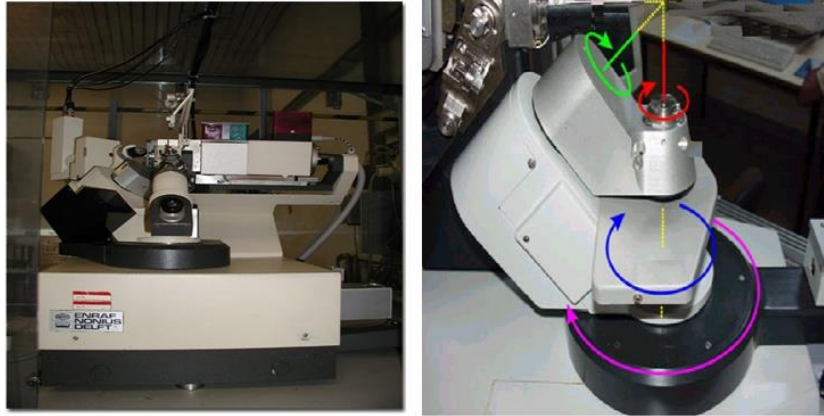
- ♣ Une source de rayons X: générateur haut tension, tube de rayons X monochromateur.
- ♣ Un goniomètre: composé d'un parti mécanique, les 4 cercles et leurs moteurs correspondants.
- ♣ Un système de détection.
- ♣ Un ordinateur de contrôle et de pilotage du diffractomètre.

#### II.4.2. La géométrie

Un diffractomètre à 4 cercles type ENRAF-NONIUS CAD4 typique complètement automatisé est montré schématiquement en figure (II.2). Le terme 4-cercle attribue au nombre des mouvements rationnels disponibles et dans l'instrument montre trois de ces mouvements,  $\varphi$ ,  $\omega$ ,  $\chi$  concernent 3 axes de rotation permettant la rotation du cristal pour un positionnement dans une direction quelconque [36] de l'espace et un quatrième  $2\theta$  au compteur qui peut ainsi former n'importe quel angle de 0 à 180 avec la direction d'incidence.

Une géométrie appelée EULERIENNE basée sur le fait que les 3 rotations,  $\varphi$ ,  $\omega$ ,  $\chi$  sont orthogonales et permettant la possibilité d'amener chaque nœud du réseau réciproque dans le plan équatorial de la sphère d'Ewald. Sur le cercle  $2\theta$  centré sur le cristal, le compteur tourne dans un plan horizontal pour intercepter le rayon diffracté, ainsi le recueil chaque rayon sauf si le cercle  $\chi$  s'interpose entre le cristal et le compteur.

Une autre géométrie suggérée par les cristallographes pour remédier cet inconvénient est la géométrie KAPPA. Elle n'est pas orthogonale et résultante de l'intersection des deux axes  $\chi$  et  $\omega$  qui font entre eux un angle  $\alpha = 50^\circ$  [37]



**Figure I.2.** Représentation et géométrie du diffractomètre automatique à 4-cercles.

### II.4.3. Choix d'un 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 de réflexions et de les mesurer. La meilleure façon de s'assurer du caractère monocristallin du cristal choisi consiste à l'examiner au microscope polarisant. Il doit être suffisamment gros pour que les intensités diffractées soient convenablement mesurées et suffisamment petit pour que l'absorption soit négligeable. Si l'on dispose des cristaux groupés en agrégats, on tentera d'en isoler un à l'aide d'une lame de rasoir ou d'une baguette de verre effilée. Donc un monocristal est choisi en fonction de sa dimension et de sa morphologie, il doit être relativement brillant et présente une forme régulière.

### II.4.4. Stockage des résultats de la collection de données

La démarche suivie lors de l'étude d'un monocristal avec le diffractomètre automatique à quatre cercles comporte les étapes suivantes .

L'ordinateur muni d'un ensemble de programme (Software Enarf-Nonius) CAD 4-express [38] qui gouvernent toute les actions du diffractomètre. Le logiciel permet entre.

- ♣ Pilotage du goniomètre automatiquement [39]
- ♣ Contrôler la bonne marche de l'appareil.

- ♣ Montage de l'échantillon sur la tête goniométrique du diffractomètre et centrage optique dans le faisceau.
- ♣ Contrôle des intensités et du profil des raies; plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus la qualité du cristal est meilleure.
- ♣ Recherche automatique de la maille et détermination de la matrice d'orientation à partir des 25 réflexions de base.
- ♣ Affinement des paramètres de la maille.
- ♣ Mesure automatique des intensités diffractées par un monocristal dont les caractéristiques sont connues.
- ♣ Après la détermination d'une maille acceptable l'utilisateur du CAD4
- ♣ Le transfert des données collectées vers un fichier CAD4.DAT . Ce fichier est créé pour ranger une liste spécifique des réflexions d'être mesurées successivement. Il contient deux lignes d'information pour chaque réflexion. Dans ce fichier aussi sont stockés l'ensemble des renseignements cristallographiques de base: les dimensions de la maille cristalline et les écarts types associés, la matrice d'orientation et la longueur d'onde utilisée.

#### II.4.5. La détermination de la maille

Avant tout enregistrement des données, l'utilisateur de CAD4 fait un petit travail divisé en 3 parties:

- ♣ Contrôler l'intensité et le profil des pics, plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus le cristal est bon.
- ♣ Après la certitude de la qualité du cristal, l'utilisateur doit faire ressortir la maille du réseau.
- ♣ Après la fixation de la maille acceptable, l'utilisateur lance l'enregistrement.

#### II.5. Résolution structurale

Les considérations qui ont conduit aux méthodes de résolution reposent en fait sur une évidence. Le facteur de structure est la transformée de Fourier de la densité électronique selon l'expression [40]

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (II.7)$$

Si un facteur de structure peut être une grandeur complexe ou réelle, positive ou négative, la densité électronique par contre est toujours réelle et positive. Cependant une grandeur d'intensité ne peut donner la phase. Il n'est donc pas possible de calculer directement la densité électronique. Tout le problème réside dans l'obtention de la phase de chaque facteur de structure. La résolution de ce problème est la détermination des phases se font essentiellement grâce à deux méthodes différentes

- ♣ La méthode de Patterson dite encore de l'atome lourd.
- ♣ Les méthodes directes.

## II.6. Affinement de la structure

Toutes les méthodes signalées précédemment conduisent à des hypothèses de structure plus ou moins proche de la réalité que l'on désire modifier pour rendre optimum l'accord entre les intensités mesurées et les intensités calculées. L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés la position atomique trouvée grossièrement par l'hypothèse de départ. Son évolution est vérifiée par les facteurs de reliabilité  $R_1$ ,  $\omega R_2$  ainsi que l'estimation du facteur de goodness GooF.

### II.6.1. Facteurs de reliabilité

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode de moindre carré, les positions atomiques données grossièrement par l'hypothèse de départ. Nous avons utilisé le programme. La quantité qui doit être minimisée au cours de l'affinement est :

$$\sum \omega (|F_{Obs}| - |F_{Cal}|)^2 \quad (II.8)$$

Où :

L'indice  $O$  ou  $C$  indique que le facteur de structure est observé ou calculé et  $\omega$  désigne le poids statistique que l'on attribue à l'observation .

- ♣ Pondération : Nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev [41]. La pondération attribuée à la réflexion mesurée dépend de la précision de la mesure et fournit un schéma fiable pour l'attribution directe des poids empiriques lors de l'affinement par moindres carrés quand les erreurs sont fonction de  $|F_{Obs}|$
- ♣ Facteurs d'accord: Les quantités minimisées au cours de l'affinement sont le résidu  $R_\omega$  (pondéré) et  $R$  (non pondéré) :

$$R_{\omega} = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{Obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (II.9)$$

$F_{Obs}$  : Facteur de structure observé ;  $F_{Cal}$ : Facteur de structure calculé,  $\omega$ : est le facteur de pondération attaché à la mesure  $F_{Obs}$  du facteur de structure donné par :

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2(F_{Obs}^2) + (a\rho)^2 + b\rho]} \quad (II.10)$$

(a et b sont des constantes).

Où

$$\rho = \frac{2F_{Cal}^2 + \text{Max}(F_{Obs,0})}{3} \quad (II.11)$$

Plus la concordance entre les  $F_{Obs}$  et les  $F_{Cal}$  est meilleure plus les valeurs de  $R_1$  et  $\omega R_2$  tendent vers zéro.

$$R = \frac{\sum (|F_O| - |F_C|)}{\sum |F_O|} \quad (II.12)$$

## II.6.2. L'estimation du facteur de variance de Goodness (GooF)

Afin de déterminer si l'affinement est significatif et de tester la pondération utilisée, le programme LSM (least-Squares-Full-Matrix) se sert d'un autre moyen dans le même ordre d'idée que le facteur R, pour renseigner sur l'écart existant entre le modèle calculé et la structure réelle, qui est le facteur GooF (Goodness of fit) défini par:

$$S = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{n-p} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (II.13)$$

n : nombre de réflexions dans l'affinement; p : nombre de paramètres dans l'affinement

Quand S tend vers 1 nous avons un bon affinement.

L'analyse des paramètres de déplacements atomique a été faite en utilisant le programme SHELXL en minimisant l'expression du facteur de confiance :

$$R_W = \left\{ \frac{\sum W (|U_{Obs}|^2 - |U_{Cal}|^2)^2}{\sum W U_{Obs}^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (II.14)$$

# **PARTIE: II**

## **DETERMINATION DE LA STRUCTURE**

Pendant les 15 dernières années, les techniques de résolution des structures sur des monocristaux ont considérablement évolué. Les avancées récentes (technologiques et informatiques) permettant maintenant de localiser des molécules plus complexes (protéines) et accélérer le temps d'exécution. Plusieurs méthodes et logiciels ont prouvé leur efficacité pour réussir dans les différentes étapes du processus de résolution structurale à partir des données de la diffraction X par les monocristaux.

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

## II.1. Introduction

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

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

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

La détermination structurale sera faite à l'aide du Programme **WINGX** écrit par Louis J. Farrugia ; département de chimie, université de Glasgow. Glasgow G128QQ, UK [42]. En fait, **WinGX** est une interface Windows qui regroupe l'ensemble des logiciels nécessaires

aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques entre autres le **SHELX**. La figure suivante montre la fenêtre de WinGX avec les différentes entrées possibles :



- ♣ **File** : éditeur de texte et de fichier.
- ♣ **Model** : logiciels d'analyse de la qualité des données (plot de Wilson).
- ♣ **Data** : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace...).
- ♣ **Absorb** : logiciels de correction d'absorption
- ♣ **Solve** : logiciels de résolution des structures (**SHELXS-97...**).
- ♣ **Refine** : logiciels d'affinement (**SHELXL-97...**).
- ♣ **Maps** : calcul de la synthèse de Fourier
- ♣ **Graphics** : logiciels de dessin
- ♣ **Analyse** : calcul géométriques des distances ; angles ; polyèdres,...)
- ♣ **Publish** : crée le fichier **DMACB.cif** nécessaire pour la publication dans Acta Cryst
- ♣ **Help** : aide des logiciels

**SHELX** est un logiciel pour la résolution, l'analyse et l'affinement des structures. Il utilise les données expérimentales de la diffraction des rayons X ou des neutrons, par les monocristaux, les cristaux maclés et les poudres cristallines. Les algorithmes et leurs améliorations sont bien sûr rigoureusement corrects et conformes avec les méthodes modernes de pratique cristallographique. **SHELX** est largement utilisé et peut aussi servir comme une interface à d'autres programmes.

## II.2. Evolution de SHELX

La première version de **SHELX** a été écrite à la fin des années 60, mais il a été distribué seulement en 1976. Une mise à jour a été effectuée après le développement des méthodes directes de détermination de structure [43-45]. La réécriture de la partie d'affinement par moindres carrés a été réalisée en 93. **SHELX-86** et **SHELXL-97** [46] sont maintenant utilisés

dans la détermination de plus de 50% de toutes les structures cristallines de petites molécules. Bien que **SHELX** ait été initialement proposé seulement pour les structures à petites molécules, des versions **SHELX-93** et **97** sont maintenant utilisées pour l'affinement des macromolécules (protéines).

### II.3. Possibilités du programme SHELX-97

SHELX-97 est un des logiciels récents; il comporte un ensemble de programme qui permettant:

- ♣ Contrôle du groupe d'espace.
- ♣ Interprétation de la fonction de Patterson.
- ♣ Utilisation des méthodes directes pour déterminer les phases.
- ♣ Calcul de  $F_{hkl}$ , synthèse de fourrier différence.
- ♣ Affinement des structures.
- ♣ Analyse géométrique des structures (distances, angles, angles de torsion).
- ♣ Affichage des différents résultats

### II.4. Description de SHELX97

- ♣ **SHELX-97**: comprend les cinq programmes exécutables suivants:
- ♣ **SHELXS**: Pour la résolution structurale par la fonction de Patterson et par les méthodes directes
- ♣ **SHELXL**: Pour l'affinement des structures (**SHELXH** pour l'affinement des trop larges structures).
- ♣ **CIFTAB**: Pour l'affichage des résultats dans le format CIF.
- ♣ **SHELXA**: Pour la correction d'absorption.
- ♣ **SHELXPRO**: Programme d'interface pour les protéines.

Parmi ces cinq programmes, seulement **SHELXS** et **SHELXL** ont une grande importance. Les deux programmes **SHELXS** et **SHELXL** pour leur exécution seulement deux fichiers d'entrée standards de sorte que des fichiers d'entrée peut être facilement transférés entre différents ordinateurs PC: Un fichier des réflexions name.hkl est un fichier qui contiennent les informations et les instructions nécessaires pour l'exécution des programmes. Après exécution il y a création de deux fichiers: name.res qui contient les résultats peut être édité ou

renommé à name.ins pour le prochain affinement de structure en utilisant **SHELXL**; name.lst où sont stockés les détails des différents cycles de l'affinement de la structure.

#### II.4.1. Le fichier name.hkl

Le fichier **name.hkl** se compose d'une ligne par réflexion écrit dans le format (I4, 2F8.14) pour  $h, k, l, F_o^2, \sigma(F_o^2)$  et (facultativement) le batch number (numéro séquentiel). Ce fichier doit être terminé par une ligne a:  $h = k = l = 0, F_o^2 = 0, \sigma(F_o^2) = 0$ . Le batch number sert à distinguer les groupes de réflexions mesurées indépendamment pour lesquelles des facteurs d'échelle sont différents. Ce fichier **name.hkl** est lu quand l'instruction **HKLF** est présente à la fin du fichier **name.ins**. En général le fichier **name.hkl** doit contenir toutes les réflexions mesurées sans rejet des absences systématiques ou des réflexions équivalentes.

#### II.4.2. Le fichier name.ins

C'est un fichier d'instructions dans lequel sont respectées les conditions suivantes:

- ♣ Toutes les instructions dans débutent avec un mot de quatre caractères (ou moins).
- ♣ Les chiffres et toute autre information suivant un format libre.
- ♣ L'instruction désirée peut être écrite en majuscule ou en minuscule.
- ♣ Des interlignes peuvent être ajoutés pour améliorer la lisibilité
- ♣ Les instructions **TITL**, **CELL**, **ZERR**, **LATT**, **SYMM**, **SFAC** et **UNIT** doivent être données dans cet ordre; et toutes les instructions complémentaires doivent être insérées entre **UNIT** et la dernière instruction, qui est toujours **HKLF**.

```
                                Fichier.ins
TITL
CELL
ZERR  1
LATT  1
SFAC  C H N
UNIT
HKLF  4
END
```

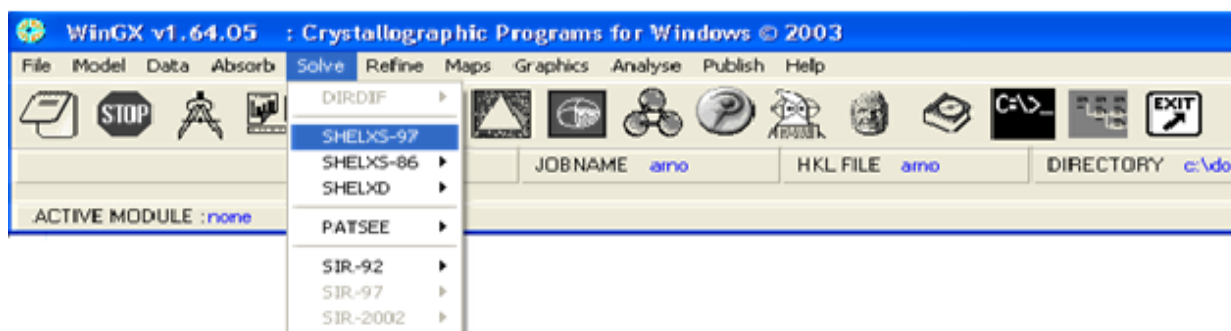
## II.5. Les fonctions de SHELXS

### II.5.1.Introduction

**SHELXS** est principalement conçu pour la résolution des structures cristallines de petites molécules (1-200 atomes seulement), mais il peut être également utilisé pour les macromolécules. Il est général et efficace pour tous les groupes d'espace.

### II.5.2.Utilisation de SHELXS

Avant d'exécuter **SHELXS** il faut préalablement préparer le fichier name.ins. La méthode d'exécuter **SHELXS** et les conventions pour les noms des fichiers naturellement changera pour chaque système d'exploitation. **SHELXS** peut être exécuté au moyen de la commande: **shelxs.name**; Où name définit le nom de fichier qui correspond à une structure cristalline particulière, par exemple, **shelxs.dmacb**. Par conséquent les fichiers **name.ins** et **name.hkl** deviendront respectivement **dmacb.ins** et **dmacb.hkl**.



### III.5.3.Chronologie des instructions dans le fichier name.ins

Deux types de fichiers peuvent être exécutés par **SHELXS**, l'un pour les méthodes directes et l'autre pour la méthode de Patterson. La structure du fichier **name.ins** est semblable (à quelques détails près) pour les deux types de fichiers.

## II.6. Les fonctions de SHELXL

### II.6.1.Introduction

**SHELXL** est un programme pour l'affinement des structures cristallines, il est principalement destiné pour des données de diffraction X des structures cristallines de petites molécules, bien qu'il peut être également utilisé pour l'affinement des macromolécules. Il est très général et est valable pour tous les groupes d'espace et type de composés (inorganique,

organométallique, organique, ...). Le programme peut aussi traiter les problèmes de maillage, de désordre et de structure absolue.

## II.6.2. Utilisation du programme SHELXL

### a. Exécution du programme

De même que pour **SHELXS**, **SHELXL** nécessite pour son exécution les deux fichiers **name.ins** et **name.hkl**. **SHELXL** est normalement exécutable sur n'importe quel système informatique au moyen de la commande: **Shelxl.name**. Lors de son exécution, **SHELXL** calcul automatiquement l'intensité moyenne des réflexions équivalentes et éliminé les absences systématiques. Les résultats de l'affinement sont reportés dans deux fichiers **name.lst** et **name.res** créés automatiquement par **SHELXL**. Dans le fichier **name.lst** on retrouve les résultats des différents cycles d'affinement (Fourier différence, les distances interatomiques, les angles de liaisons et les facteurs de reliabilités). Ce fichier peut être édité, examiné et imprimé facilement. Alors que dans le fichier **name.res** on retrouve seulement les instructions du fichier **name.ins** ainsi que le résultat d'affinement des coordonnées atomiques avec le facteur d'échelle et le chemin de pondération. Ce fichier peut être édité, renommées et mis à jour pour servir à un des affinements ultérieurs.

### b. Fichier name.ins pour SHELXL

Le fichier **name.ins** de **SHELXL** est semblable à celui de **SHELXS** mais comporte d'autre instructions telles que:

- ♣ **L.S**: Pour définir le nombre des cycles d'affinement.
- ♣ **BOND**: Pour le calcul des distances interatomiques et les angles des liaisons.
- ♣ **FMAP 2**: Pour le calcul de la synthèse de la densité électronique différence.
- ♣ **PLAN n**: Pour faire ressortir les n premiers pics intenses de la synthèse de fourrier différence.
- ♣ **OMIT**: Permet d'éliminer des réflexions données de faible intensité.
- ♣ **ACTA**: Pour créer les fichiers **name.fcf** et **name.cif**.

Les instructions citées sont essentielles et nécessaires pour l'exécution du premier affinement.

### c. Affinement par SHELXL en fonction de $F^2$

Traditionnellement la plupart des structures cristallines ont été affinées en fonction de  $F$ .

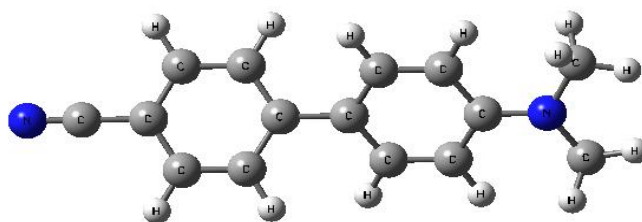
Pour un monocristal de bonne qualité les paramètres géométriques obtenus par l'affinement basé sur toutes les valeurs  $F_{Obs}^2$  sont identiques à ceux obtenus par l'affinement en fonction de  $F$  où les valeurs de  $F_{Obs}$  telle que  $F_{Obs} < 3\sigma(F_{Obs})$  sont négligées [47].

### d. Traitement initial des intensités des réflexions

SHELXL rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Les réflexions restantes et moyennées sont contrôlées par l'instruction **MERG**. Habituellement l'instruction **MERG 2** utilisée par défaut convient à des structures de petites molécules; les intensités des réflexions équivalentes sont moyennées et les indices convertis en équivalents par symétrie.

## II.7. Détermination de la Structure de la molécule $C_{15}H_{14}N_2$ par Diffraction RX

La molécule de formule chimique  $C_{15}H_{14}N_2$  connue sous l'acronyme «dmacb» est synthétisée au Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) de l'Université d'Oran. La figure III.1 donne un aperçu de la formule générale du produit en question.



**Figure. II.1.** formule développée de la molécule dmacb

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

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

M: Masse moléculaire;

V: Volume de la maille;

N: Nombre d'Avogadro;

$\rho$ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

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

Avec

- ♣  $C_{15}H_{14}N_2$
- ♣  $a = 9.5 \text{ \AA}$
- ♣  $b = 16.43 \text{ \AA}$
- ♣  $c = 8.95 \text{ \AA}$
- ♣  $\alpha = 90^\circ$
- ♣  $\beta = 122.04^\circ$
- ♣  $\gamma = 90^\circ$

**On trouve:  $Z = 4$**

- ♣  $V = 1182.53 \text{ \AA}^3$
- ♣  $\rho = 1.249 \text{ g/cm}^3$
- ♣  $M = 222 \text{ g/mole}$

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

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

---

LES PARAMETRES DE LA MOLECULE	
Température (k°)	293
Formule chimique	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
Z	4
Groupe d'espace	<i>Cc</i>
Longueur d'onde (Å)	0.7107
DONNEES D'ENREGISTREMENT	
Nombre de réflexions mesurées	
H <sub>max</sub>	11
K <sub>max</sub>	12
L <sub>max</sub>	15
H <sub>min</sub>	-11
K <sub>min</sub>	-12
L <sub>min</sub>	-15
2-Thé <sub>max</sub>	55.00

---

## II.8. Résolution structurale

La résolution structurale de la molécule **dmacb** est effectuée en utilisant le programme **SHELXS** avec les paramètres de contrôles suivants :

```
FICHER dmacb.INS
TITL dmacb in C
CELL 0.71073 9.5000 16.4300 8.9500 90.000 122.040 90.000
ZERR 4 2.0000 2.0000 2.0000 0.000 2.000 0.000
LATT -7
SYMM +X,-Y,1/2+Z
SFAC C H N
UNIT 60 56 8
TEMP 20
SIZE 0.1 0.1 0.1
TREF 50
HKLF 4
END
```

A la fin de cette étape, nous avons pu trouver les différents atomes par simple examinations des pics générés au fichier de sortie en s'inspirant de la formule développée proposée précédemment. Le résultat obtenu après la première exécution du **SHELXS** avec le paramètre de contrôle **OMIT 6** est le suivant :

## FICHER dmacb.RES

TITL dmacb in C c  
 CELL 0.71073 9.5000 16.4300 8.9500 90.000 122.040 90.000  
 ZERR 4 2.0000 2.0000 2.0000 0.000 2.000 0.000  
 LATT -7  
 SYMM +X,-Y,1/2+Z  
 SFAC C H N  
 UNIT 60 56 8  
 OMIT 4.00 180.00

L.S. 4  
 BOND  
 FMAP 2  
 PLAN 20

## MOLE 1

Q1	1	0.3970	0.8749	0.3323	11.000000	0.05	277.51
Q2	1	0.6826	0.8756	0.8957	11.000000	0.05	261.42
Q3	1	0.4393	0.8292	0.6193	11.000000	0.05	253.13
Q4	1	0.1158	0.8752	-0.2279	11.000000	0.05	252.74
Q5	1	0.6430	0.9216	0.6161	11.000000	0.05	251.08
Q6	1	0.2736	0.9496	0.0467	11.000000	0.05	250.36
Q7	1	0.2369	0.8007	0.0513	11.000000	0.05	248.82
Q8	1	0.3705	0.9487	0.2362	11.000000	0.05	236.60
Q9	1	0.7715	0.8752	1.0791	11.000000	0.05	233.96
Q10	1	0.4931	0.8751	0.5208	11.000000	0.05	233.82
Q11	1	0.3264	0.8011	0.2310	11.000000	0.05	229.25
Q12	1	0.5313	0.8276	0.7994	11.000000	0.05	215.31
Q13	1	0.7300	0.9224	0.8014	11.000000	0.05	213.39
Q14	1	0.7020	0.8409	1.1769	11.000000	0.05	183.64
Q15	1	0.9395	0.9108	1.1786	11.000000	0.05	183.23
Q16	1	0.2122	0.8749	-0.0403	11.000000	0.05	134.72
Q17	1	0.0386	0.8744	-0.3802	11.000000	0.05	107.23
Q18	1	-0.0429	0.8748	-0.5498	11.000000	0.05	53.89
Q19	1	0.8354	0.9096	0.9819	11.000000	0.05	43.68
Q20	1	0.5788	0.8787	0.6777	11.000000	0.05	42.42
Q21	1	0.5971	0.8399	0.9836	11.000000	0.05	42.22
Q22	1	0.4059	0.8022	0.3936	11.000000	0.05	33.92
Q23	1	1.0152	0.9083	1.3328	11.000000	0.05	31.46
Q24	1	0.5051	0.8302	0.7099	11.000000	0.05	31.09
Q25	1	0.7365	0.8843	0.9843	11.000000	0.05	30.96

## MOLE 2

HKLF 4  
 END

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

fichier dmacb.res, nous observons la présence d'autres positions étrangères à la molécule. La (figure II.2. ) montre le squelette de la molécule obtenue avec le programme Cameron.

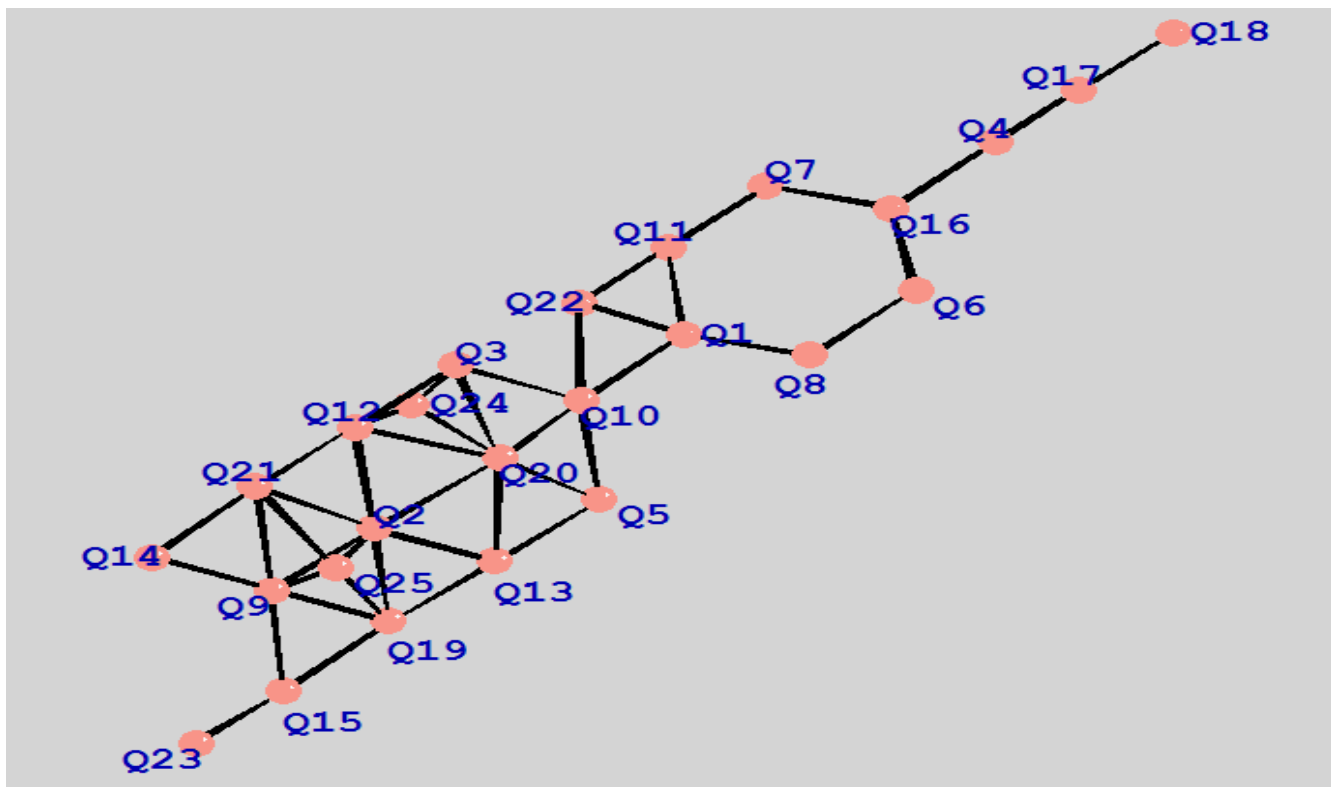


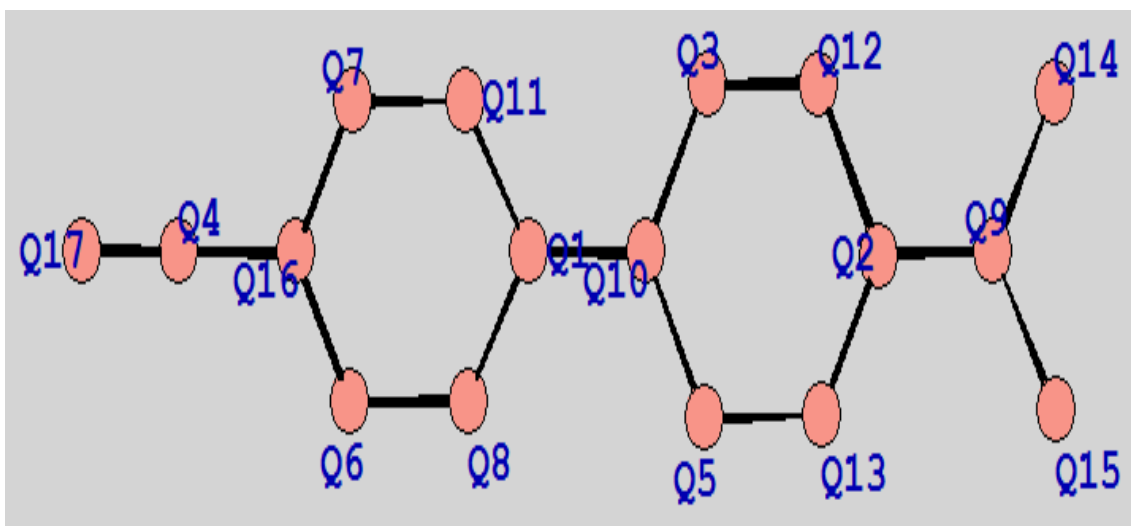
Figure II.2. Pics de la densité électronique

L'élimination des pics parasites a été basée sur les distances et les angles de liaisons. A titre d'exemple, les pics Q22 et Q24 sont identifiés comme des pics parasites. Ainsi l'achèvement du processus d'identification et d'élimination des positions atomiques hors structure nous conduit au fichier final « dmacb.res » indiquant tous les atomes constituant une structure cohérente avec la formule chimique brute.

La forme de la molécule obtenue est proche de celle élaborée par le laboratoire, sauf que nous sommes en présence des positions parasites étrangères à la molécule. Ces dernières sont supprimées pour obtenir la molécule nette. Nous procédons ensuite à l'identification des pics. Chaque pic intense représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute comme le montre le fichier:

## FICHER dmachb.RES

```
TITL dmachb in C c
CELL 0.71073 9.5000 16.4300 8.9500 90.000 122.040 90.000
ZERR 4 0.2000 0.2000 0.1500 0.000 0.200 0.000
LATT -7
SYMM +X,-Y,1/2+Z
SFAC C H N
UNIT 60 56 8
OMIT 4.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
Q1 1 0.3970 0.8749 0.3323 11.000000 0.05 277.51
Q2 1 0.6826 0.8756 0.8957 11.000000 0.05 261.42
Q3 1 0.4393 0.8292 0.6193 11.000000 0.05 253.13
Q4 1 0.1158 0.8752 -0.2279 11.000000 0.05 252.74
Q5 1 0.6430 0.9216 0.6161 11.000000 0.05 251.08
Q6 1 0.2736 0.9496 0.0467 11.000000 0.05 250.36
Q7 1 0.2369 0.8007 0.0513 11.000000 0.05 248.82
Q8 1 0.3705 0.9487 0.2362 11.000000 0.05 236.60
Q9 1 0.7715 0.8752 1.0791 11.000000 0.05 233.96
Q10 1 0.4931 0.8751 0.5208 11.000000 0.05 233.82
Q11 1 0.3264 0.8011 0.2310 11.000000 0.05 229.25
Q12 1 0.5313 0.8276 0.7994 11.000000 0.05 215.31
Q13 1 0.7300 0.9224 0.8014 11.000000 0.05 213.39
Q14 1 0.7020 0.8409 1.1769 11.000000 0.05 183.64
Q15 1 0.9395 0.9108 1.1786 11.000000 0.05 183.23
Q16 1 0.2122 0.8749 -0.0403 11.000000 0.05 134.72
Q17 1 0.0386 0.8744 -0.3802 11.000000 0.05 107.23
HKLF 4
END
```



**Figure II.3.** Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule

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

Le fichier final obtenu ainsi que le schéma de la molécule (**Figure .II.4**) sont donnés ci-dessous

```

FICHER dmacb.RES
TITL dmacb in C c
CELL 0.71073 9.5000 16.4300 8.9500 90.000 122.040 90.000
ZERR 4.00 0.2000 0.2000 0.1500 0.000 0.200 0.000
LATT -7
SYMM X, - Y, 1/2 + Z
SFAC C H N
UNIT 60 56 8
MERG 2
OMIT 4.00 180.00
HFIX 43 -1.20 C003 C005 C006 C007 C008 C011 C012 C013
HFIX 33 -1.50 C015
HFIX 33 -1.50 C014
FMAP 2
PLAN 20
BOND
WGHT 0.20000
L.S. 4
FVAR 0.13762
MOLE 1
C001 1 0.393524 0.874875 0.324836 11.00000 0.01719
C002 1 0.682093 0.875540 0.899448 11.00000 0.01268
C003 1 0.442698 0.828963 0.619205 11.00000 0.01658
C004 1 0.116308 0.875167 -0.228419 11.00000 0.02503
C005 1 0.640319 0.921806 0.618085 11.00000 0.01649
C006 1 0.276295 0.949660 0.050129 11.00000 0.01421
C007 1 0.236725 0.800946 0.051368 11.00000 0.01456
C008 1 0.368206 0.948245 0.233412 11.00000 0.00895
N009 3 0.771919 0.875183 1.081399 11.00000 0.00999
C010 1 0.493763 0.875108 0.524419 11.00000 0.00983
C011 1 0.328557 0.801657 0.232373 11.00000 0.00883
C012 1 0.530041 0.829224 0.801906 11.00000 0.00891
C013 1 0.734425 0.921066 0.801977 11.00000 0.00921
C014 1 0.700836 0.841552 1.175794 11.00000 0.01084
C015 1 0.938249 0.909286 1.175206 11.00000 0.01144
C016 1 0.209569 0.875100 -0.044699 11.00000 0.00914
N017 3 0.039870 0.875195 -0.380831 11.00000 0.01964
HKLF 4
END

```

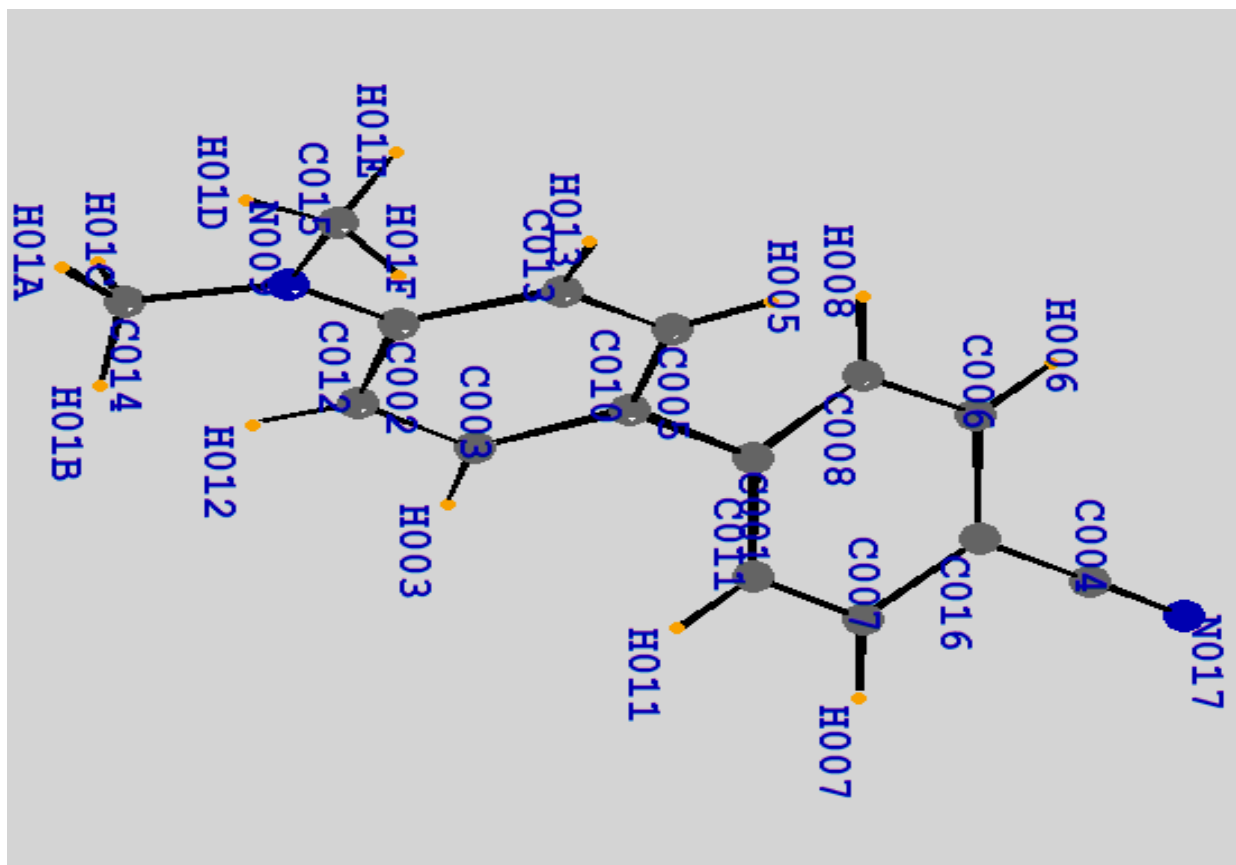


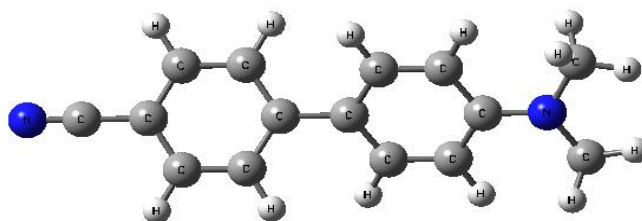
Figure .II.4 .Structure de la molécule après la résolution

### II.8.1. Affinement structural de la molécule

Les intensités de **5729 réflexions** ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation à l'aide du programme **SCALPACK**, sont réduites en 3811 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé **C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>** en se basant sur les méthodes directes. Les extinctions systématiques observées ont conduit au groupe d'espace *Cc*. La résolution de la structure a été menée par les méthodes directes du programme **SHELX S-97**. Des séries de Fourier-différences ont été utilisées pour placer les atomes manquants. A l'aide d'un programme de moindre carrés **SHELXL-97**, l'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope

donne aux facteurs de reliabilité pondéré  $\omega R_2$  la valeur de 0.3359 et non pondéré  $R_1$  la valeur de 0.1284.

Les atomes d'hydrogène sont positionnés par des séries de Fourier-différences, leurs positions atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropes ont été affinés pour donner des valeurs finales de reliabilité ainsi que l'estimé de la variance (G.O.F) suivante :  $\omega R_2 = 0.1316$  ;  $R_1 = 0.0523$ ; G.O.F = 0.935.



**Figure II.5.** Structure finale de la molécule dmacb après l'affinement.

# **PARTIE: III**

## **ANALYSE STRUCTURALE DU COMPOSÉ $C_{15}H_{14}N_2$**

### III.1. Introduction

La détermination de structures géométriques moléculaires est d'une importance primordiale lors de l'étude de toutes les propriétés physico-chimiques, ces structures géométriques sont optimisées aux niveaux HF et la DFT. Le choix de la méthode de calcul est l'outil le plus important pour reproduire des résultats expérimentaux ou encore pour offrir des données satisfaisantes à l'application mais le choix de la base d'orbitales atomiques et aussi un autre outil d'une importance à ne pas négliger. Une base mal adaptée à un type de calcul peut aboutir à des résultats désastreux. Une base d'OA infinie est la solution idéale pour tout calcul mais l'accès à de telle base est quasi-impossible. Seules les bases d'OA finies sont accessibles. La grande majorité des optimisations de géométrie réalisées avec GAUSSIAN03 utilise la base d'orbitale atomique 6-31G décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe). L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds c'est à dire d pour les orbitales p, f pour les orbitales d, etc. (Ce qui permet une bonne adaptation à l'environnement de l'atome).

Dans cette partie du travail nous avons fait un calcul théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de déterminer les optimisations de la molécule dmach en utilisant les fonctionnelles B3LYP, B3PW91 avec la base étendue (6-31G) généralement bien adaptées pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons [48]

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

### III.2. Longueurs des liaisons chimiques

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  $a\Delta x$ ,  $b\Delta y$ ,  $c\Delta z$ .

La longueur de la liaison AB est donnée par :

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

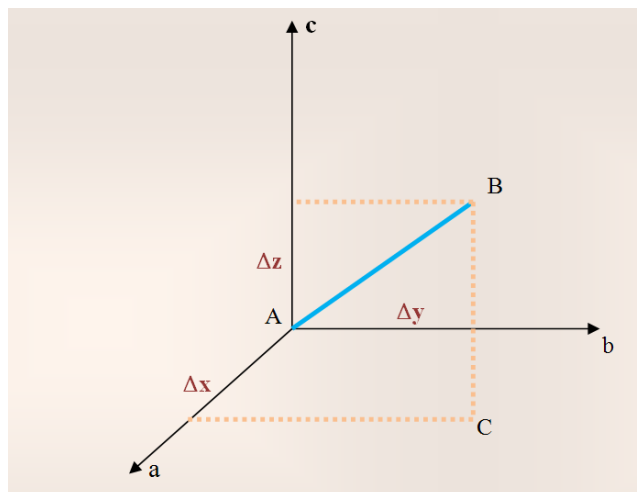


Figure III.1. Représentation des distances interatomiques

La structure cristalline dmacb a été résolue à la température ambiante, les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont conduit à des résultats similaires dans les angles de liaison par rapport à l'expérience mais avec de légers écarts pour les longueurs de liaison. (**tableau III.1**).

**Table III.1** Valeurs des longueurs de liaisons (Å) dmach obtenues par DRX, HF, DFT et calculs theorique ( 6-31G (d,p) base ) avec ecart-type estime entre parentheses

Atom 1	Atom 2	HF	B3LYP	B3PW91	X-ray
N1	C13	1.137	1.164	1.164	1.144(3)
N2	C10	1.410	1.384	1.377	1.372(3)
N2	C14	1.453	1.453	1.446	1.435(3)
N2	C15	1.445	1.453	1.447	1.436(4)
C1	C2	1.381	1.388	1.386	1.377(3)
C1	C6	1.394	1.409	1.406	1.397(4)
C1	H1	1.075	1.085	1.086	1.010(4)
C2	C3	1.390	1.405	1.403	1.384(4)
C2	H2	1.075	1.085	1.085	1.000 (4)
C3	C4	1.390	1.405	1.403	1.391(4)
C3	C13	1.444	1.432	1.430	1.438(3)
C4	C5	1.381	1.388	1.386	1.374(3)
C4	H5	1.075	1.085	1.085	1.010(3)
C5	C6	1.394	1.409	1.406	1.401(3)
C5	H5	1.075	1.085	1.086	1.000(4)
C6	C7	1.488	1.478	1.474	1.468(3)
C7	C8	1.395	1.405	1.403	1.393(4)
C7	C12	1.386	1.405	1.403	1.393(3)
C8	C9	1.377	1.388	1.386	1.382(3)
C8	H8	1.076	1.086	1.087	0.930(3)
C9	C10	1.398	1.415	1.413	1.397(3)
C9	H9	1.074	1.083	1.084	0.980(4)
C10	C11	1.391	1.415	1.413	1.394(4)
C11	C12	1.387	1.388	1.386	1.382(3)
C11	H11	1.073	1.083	1.084	1.050(3)
C12	H12	1.076	1.086	1.087	0.970(4)
C14	H14A	1.080	1.096	1.097	0.920(4)
C14	H14B	1.092	1.101	1.100	1.010(4)
C14	H14C	1.084	1.091	1.091	0.970(3)
C15	H15A	1.093	1.091	1.091	1.050(4)
C15	H15B	1.083	1.096	1.097	0.900(4)
C15	H15C	1.084	1.100	1.100	1.050(3)

A partir des résultats de l'analyse structurale (DRX), on remarque qu'ils sont comparables à ceux donnés dans la littérature à savoir : Les distances C- C au sein du cycle benzénique varient autour d'une valeur moyenne de 1.387 Å, la distance C7-C8 [1.331Å], La distance C-H à une valeur constante de 0.93 Å.

### III.3. Angles de valence

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

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

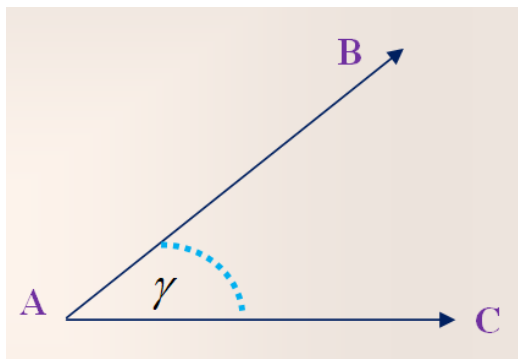
$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C$$

Avec :

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

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

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



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

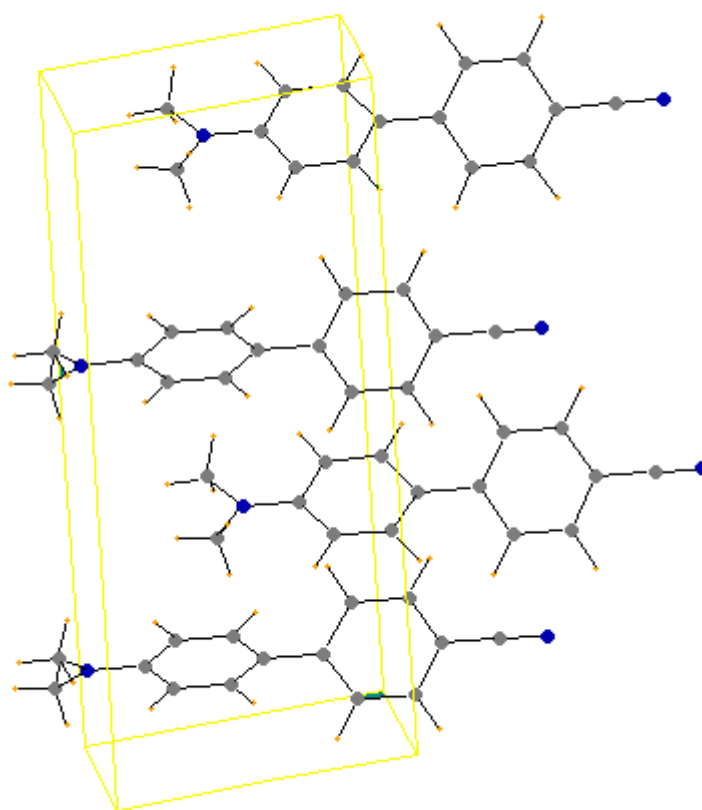
Les valeurs des angles de valence et leurs erreurs sont présentées dans le tableau IV.4.A partir des résultats de l'analyse structurale (RX), les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de  $120^\circ$ . Des écarts de  $1.7^\circ$  par rapport à l'expérience sur les angles de liaison par rapport aux résultats de calcul sont trouvés avec les trois bases. Dans cette comparaison, les angles de liaison des atomes d'hydrogène n'ont pas été pris en compte.

**Table. III. 2 :** Valeurs des angles de valence (deg) obtenues par DRX, HF, DFT et calculs theorique ( 6-31G (d,p) base ) avec ecart-type estime entre parentheses

Atom 1	Atom 2	Atom 3	HF	B3LYP	B3PW91	X-ray
C10	N2	C14	116.0	119.7	119.9	120.9(3)
C10	N2	C15	117.3	119.6	119.8	121.2(2)
C14	N2	C15	112.3	118.7	119.4	117.9(2)
C2	C1	C6	121.0	121.5	121.4	121.4(2)
C1	C2	C3	119.9	120.1	120.0	119.9(2)
C2	C3	C4	119.8	119.2	119.3	119.9(2)
C2	C3	C13	120.1	120.4	120.3	120.2(3)
C4	C3	C13	120.1	120.4	120.3	119.8(2)
C3	C4	C5	119.9	120.1	120.0	119.8(2)
C4	C5	C6	121.0	121.5	121.4	121.3(2)
C1	C6	C5	118.4	117.7	117.7	117.6(2)
C1	C6	C7	120.8	121.2	121.1	121.1(2)
C5	C6	C7	120.8	121.1	121.1	121.2(2)
C6	C7	C8	121.2	121.6	121.6	121.6(2)
C6	C7	C12	121.4	121.7	121.6	121.8(3)
C8	C7	C12	117.4	116.7	116.8	116.6(2)
C7	C8	C9	121.3	122.1	122.0	121.9(2)
C8	C9	C10	121.2	121.1	121.0	121.3(3)
N2	C10	C9	119.2	121.5	121.5	121.5(3)
N2	C10	C11	123.2	121.5	121.4	121.6(2)
C9	C10	C11	117.6	117.0	117.1	116.9(2)
C10	C11	C12	120.9	121.1	121.0	121.4(2)
C7	C12	C11	121.6	122.1	122.0	121.8(3)
N1	C13	C3	180.0	180.0	180.0	180.0(1)

### III.4. Empilement moléculaire cristallin

La **figure III.5.** illustre l'empilement moléculaire dans la maille. Cette représentation montre qu'il y a quatre molécules par maille ce qui confirme que notre groupe d'espace est bien Cc qui sont symétriques l'une par rapport à l'autre.



**Figure. III.3** Empilement de la molécule dmab dans la maille cristalline.

Ces résultats attestent de la qualité du spectre et l'efficacité des modèles utilisés lors de la résolution et l'affinement structural.

## Conclusion générale et perspectives

L'étude présentée dans cette mémoire, nous a permis, en premier point, de déterminer la structure absolue de la molécule DMACB à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

En effet, la résolution structurale à partir des intensités diffractées n'était pas directe et que beaucoup de précautions devaient être prises aussi bien dans le domaine expérimental qu'au niveau de traitement des données brutes.

Ceci exige tout d'abord un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction du matériau étudié, suivi d'un traitement approprié de ces intensités. Nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités en tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures, pour donner finalement les meilleurs facteurs de structure.

Les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre le problème de la phase. La résolution structurale a été effectuée à l'aide du programme Shelxs, ce qui nous a permis de positionner les atomes dans la maille. Ces positions atomiques ont été améliorées en utilisant le programme d'affinement structural, le Shelxl.

Les longueurs des liaisons ainsi que les angles de valence obtenues par l'analyse structurale sont en bon accord avec les distances et les angles théoriques. Ceci témoigne de la qualité de la structure retenue.

En deuxième point, nous avons calculé théoriquement les propriétés structurale que le la distance interatomique et les angles de valence .

Nous avons montré que, ces simulations numériques permettent néanmoins d'obtenir des informations fiables sur le rôle de la structure géométrique. Elles constituent un outil précieux pour prédire l'évolution des caractéristiques moléculaires, et permettent ainsi d'optimiser le choix des molécules, avant de les synthétiser.

La taille des molécules étudiées et les niveaux de calcul, indispensable, adapté pour l'évaluation de leurs grandeurs électriques, et le fait que la structure géométrique joue un rôle essentiel, surtout pour  $\beta$ , rendent la modélisation numérique des propriétés ONL des molécules très délicate.

- [1] **Franken, P.A.**, Hill, A.E., Peters, C.W., Weinreich, G. *Physical Review Letters* 7 (4), pp. 118-119 (1961)
- [2] **Zyss, J.**, Chemla, D. S., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press: Orlando, FL, 1987.
- [3] **Zyss, J.**, *Molecular Nonlinear Optics*. Academic Press: San Diego, CA, 1994.
- [4] **Nalwa, H. S.**, Miyata, S., *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press: Boca Raton, FL, 1996.
- [5] **Harper, P.**; Wherrett, B., *Nonlinear Optics*. Academic Press: New York, 1977.
- [6] **Saleh, B. E. A.**; Teich, M. C., *Fundamentals of Photonics*. Wiley: New York, 1991.
- [7] **Cheng, L. T.**; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R., *Journal of Physical Chemistry* 95 (26), pp. 10631-10643(1991)
- [8] **Bousseksou, A.**; Molnár, G.; Matouzenko, G., *European Journal of Inorganic Chemistry* (22), pp. 4353-4369(2004)
- [9] **Lacroix, P. G.**, *Chemistry of Materials* 13 (10), pp. 3495-3506 (2001)
- [10] **Lehn, J.-M.**, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*. VCH: Weinheim, 1995.
- [11] **Coe, B. J.**, *Chemistry - A European Journal* 5 (9), pp. 2464-2471(1999)
- [12] **Coe, B. J.**, *Accounts of Chemical Research* 39 (6), pp. 383-393(2006)
- [13] **Ward, M. D.**, *Chemical Society Reviews* 24 (2), pp. 121-134(1995)
- [14] **W. Heisenberg**, *Z. Physics*, 1927, 43,172.
- [15] **Doucet, J.P.**; Weber, J. *Computer-aided molecular design: Theory and applications*, Academic Press, London, 1996, 266
- [16] **Rivail, J.L.** *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Deuxième édition, Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions, 1994
- [17] **Arthur Holly Compton** (1892 -1962) était un physicien américain. Il est lauréat de la moitié du prix Nobel de physique de 1927 (l'autre moitié a été remise à Charles Wilson) « pour la découverte de l'effet nommé en son nom
- [18] En référence à une image proposée par Schrödinger pour illustrer que l'état des objets quantiques est une combinaison de probabilités jusqu'à ce que l'acte d'observation détermine une des issues possibles de cet état
- [19] **E. Schrödinger**, *Ann. Physik* 84, 361 (1926)
- [20] **Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger** (1887 –1961) est un physicien autrichien. En imaginant l'équation d'évolution de la fonction d'onde associée à l'état d'une particule, il a permis le développement du formalisme théorique de la mécanique quantique. Cette équation d'onde qui tient compte à la fois de la quantification et de l'énergie non relativiste a été appelée par la suite équation de Schrödinger (pour laquelle il a reçu, en commun avec Paul Dirac, le prix Nobel de physique de 1933).

- [21] **Max Karl Ernst Ludwig Planck** (1858 - 1947) est un physicien allemand. Il est lauréat du prix Nobel de physique de 1918 pour ses travaux en théorie des quanta . Il a reçu la médaille Lorentz en 1927 et le prix Goethe en 1945.
- [22] **P. W. Atkins**, Physical Chemistry, Oxford university press, 1990, 4ème édition
- [23] **Max Born** (1882 - 1970) est un physicien allemand, puis britannique. Il est lauréat de la moitié du prix Nobel de physique de 1954 pour ses travaux sur la théorie quantique.
- [24] **Julius Robert Oppenheimer** (1904 - 1967) est un physicien américain., il est considéré comme le père de la bombe atomique américaine. La communauté scientifique lui reconnaît également de nombreuses thèses concernant la naissance des trous noirs, thèses confortées par les dernières analyses astronomiques. En raison de ses prises de positions sur les risques d'une course à l'armement nucléaire, il est une des victimes du maccarthisme et il voit son certificat de sécurité révoqué. Il faut attendre 1963 pour qu'il soit réhabilité politiquement lorsque le gouvernement des États-Unis lui décerne le Prix Enrico Fermi
- [25] **Douglas Rayner Hartree** (1897 –1958) était un mathématicien et physicien anglais. Il est connu pour son développement de l'analyse numérique et son application à la physique atomique.
- [26] **Vladimir Aleksandrovich Fock** (1898 - 1974), est un physicien théoricien russo-soviétique.
- [27] **C.C.J. Roothaan**. Rev. Mod. Phys., 23 :69, 1951
- [28] **C. Slater**, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- [29] **S.H. Vosko**, L. Wilk, and M. Nusair. Can. J. Phys., 58 :1200, 1980 Chem 1989
- [30] Sir **William Lawrence Bragg** (1890 - 1971), est un physicien australien. Il a reçu conjointement avec son père, Sir William Henry Bragg, le prix Nobel de physique de 1915 « pour leurs travaux d'analyse des structures cristallines à l'aide des rayons X ».
- [31] **Max Von Laue** (1879 -avril 1960) était un physicien allemand. Il obtint le prix Nobel de physique de 1914 « pour sa découverte de la diffraction des rayons X par des cristaux ».
- [32] **J. W. Jeffry**, Method in X-Rays Crystallography Academic Press., 1971, London.
- [33] **M. J. Buërger**, X-Ray Crystallography 1958, New York, J. Wilen and Sons, INC
- [34] **A. Guinier**, Théorie et techniques de l radiocristallographie, Dunod, Paris, 1964
- [35] **Jean Baptiste Joseph Fourier** ( 1768 - 1830), est un mathématicien et physicien français, connu pour ses travaux sur la décomposition de fonctions périodiques en séries trigonométriques convergentes appelées séries de Fourier et leur application au problème de la propagation de la chaleur
- [36] **M. M. Woolfson**, An introduction to X ray crystallography, Cambridge University Press, London 1970.
- [37] **Y. Jeannin**, Résolution d'une structure cristalline par rayons X, technique d'ingénieur P1075-2.

- [38] **CAD4-EXPRESS**. Enarf-Nonius delft instruments X-ray diffraction Delft, Netherlands 1992
- [39] **CAD4-Softwre**. ENARF-NONIUS Delft Netherlands 1974.
- [40] **W. Pauli**, Phys. Rev., 58 (1940) 719.
- [41] **J.R. Carruthers, D. Watkin**, Acta Cryst., A35, 698 (1979).
- [42] **J. Pannetier**, powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer Verlag 207 (1994).
- [43] **N. Tancret**, Thèse, Université de Lille (1995). Détermination de structures ab initio par diffraction X sur poudre : Application à quelques oxydes.
- [44] **G. Caglioti**, A. Paoletti, F. P. Ricci, Nuclear Instruments, 3 (1958) 223.
- [45] **International Center for Diffraction Data (ICDD)**, Powder diffraction File (1993) Newtown Square, P. A. (USA).
- [46] **D. Louër**, (Accuracy in powder diffraction) Ed. E. Prince J. K. Stalick, Nist Special Pub. 846 (1992) 92.
- [47] **C. Runge**, Phys. Z., 18 (1917) 509.
- [48] **M. J. Frisch**, G. W. Truks, J. R. Cheesman, Recent Developments And Applications, Elsevier Science, 679, (1996).