République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Constantine 1
Faculté des Sciences exactes
Département de Chimie

En co-direction avec
Laboratoire CRM^2 Université de Nancy 1

N° D'ordre :
Série :

Thèse de Doctorat ès-sciences
Spécialité : Chimie
Option : Chimie Inorganique

Présentée par

Noureddine DADDA

Titre de la thèse :

Composés Hybrides : Synthèse, Structure, Topologie et Densité Electronique des Liaisons Hydrogène

Soutenue le 18 / 06 / 2013

Composition du Jury :

Mr. Abdelhamid MOUSSER	Professeur à l'Université Constantine 1	Président
Mr. Nourredine BENALI-CHERIF	Professeur à l'Université Abbès Laghrour-Khenchela	Directeur
Mr. Christian JELSCH	Docteur à l'Université de Nancy 1 France	Co-Directeur
Mr. Boubaker BOUDINE	Professeur à l'Université Constantine 1	Examinateur
Mr. Taher BENLECHEB	Maître de Conférences à l'Université Abbès Laghrour-Khenchela	Examinateur
Mr. Chaouki BOUDAREN	Professeur à l'Université Constantine 1	Examinateur

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Constantine 1
Faculté des Sciences exactes
Département de Chimie

En co-direction avec
Laboratoire CRM^2 Université de Nancy 1

N° D'ordre :
Série :

Thèse de Doctorat ès-sciences
Spécialité : Chimie
Option : Chimie Inorganique

Présentée par

Noureddine DADDA

Titre de la thèse :

Composés Hybrides : Synthèse, Structure, Topologie et Densité Electronique des Liaisons Hydrogène

Soutenue le 18 / 06 / 2013

Composition du Jury :

Mr. Abdelhamid MOUSSER	Professeur à l'Université Constantine 1	Président
Mr. Nourredine BENALI-CHERIF	Professeur à l'Université Abbès Laghrour-Khenchela	Directeur
Mr. Christian JELSCH	Docteur à l'Université de Nancy 1 France	Co-Directeur
Mr. Boubaker BOUDINE	Professeur à l'Université Constantine 1	Examinateur
Mr. Taher BENLECHEB	Maître de Conférences à l'Université Abbès Laghrour-Khenchela	Examinateur
Mr. Chaouki BOUDAREN	Professeur à l'Université Constantine 1	Examinateur

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d'une collaboration Franco-Algérienne entre le Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI^{2}A) de l'Université Abbes Laghrour -Khenchela- Algérie et le laboratoire de Cristallographie Résonnance Magnétique et Moléculaire (CRM^2) (UMR-CNRS 7036) de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Henri Poincaré de Nancy1 – France.

Je remercie Monsieur le Professeur Nourredine BENALI-CHERIF, qui à dirigé cette thèse. Tout au long de ce travail de recherche, il m’a apporté des conseils, des connaissances et un grand soutien dans les moments difficiles.

Vifs remerciements à Monsieur Christian JELSCH pour m'avoir accueilli dans son équipe BIOMOD, sa grande disponibilité, d’avoir accepté de diriger ce travail de recherche, il m’a apporté une compréhension plus approfondie des divers aspects du sujet, à travers ces orientations et discussions objectifs.

Je remercie le Professeur Claude LECOMTE pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM^2) et pour le soutien qu’il m’a apporté.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury :

A Monsieur Abdelhamid Mousser, Professeur à l’université Constantine 1 d’avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Un grand remerciement à Monsieur Boubaker BOUDINE, Professeur à l’Université Constantine 1 pour avoir accepté d’être examinateur de ma thèse.

Mes remerciements s’adressent particulièrement à Monsieur Taher BENLECHEHEB, Maître de Conférences à l’Université Abbès Laghrour-Khenchela d’avoir accepté de participer à cette thèse comme examinateur.

Sans oublier de remercie Monsieur Chaouki BOUDAREN Professeur à l’Université Constantine 1 qui ma fait l’honneur de juger ce travail de thèse.

Ma gratitude s’adresse aussi à Monsieur Benoît GUILLOT pour les nombreuses discussions et pour son aide précieuse à l’utilisation de MoPro et les stratégies d’affinement.

Un grand remerciement à mon frère et mon ami Ayoub NASSOUR pour son encadrement scientifique, sa grande disponibilité, pour ses conseils et son optimisme. Je n'oublie pas non plus son soutien et ses encouragements dans les moments difficiles.

Sans oublier le staff administratif et les enseignants chercheurs de l'Université Abbès Laghrour Khenchela en particulier Mademoiselle Amani DIREM, j'ai pu apprécier sa gentillesse, sa disponibilité, sa collaboration et son savoir faire.

Je souhaite remercier particulièrement Monsieur Slîmane DAHAOUI, Maître de Conférence au CRM^2 –Nancy- et El-Eulmi Bendeif pour les nombreuses discussions scientifiques, pour leur gentillesse et leur encouragement.

Je remercie également tous les membres du laboratoire pour l'atmosphère agréable et pour les nombreuses discussions scientifiques. Je n'oublie pas tous les doctorants pour toutes les heures passées ensemble.

Ma gratitude s'adresse aussi à Emmanuel Wenger, Abdelatif Doudouh et Bruno Rock pour leur assistance technique durant mon séjour en France.

Dédicace

Je dédie très sincèrement ce manuscrit de thèse à ma femme Malika, mes plus chères parents mes sœurs qui m'ont toujours soutenue tout au long de mes études. Leur amour, leur encouragement ont toujours été sans faille.

Sans oublier mes deux anges

Ayemen Abd Rahmen

et Amani Nour El Houda.

Noureddine

Sommaire

Introduction Générale……... 1
Bibliographie……. 5
Chapitre I : Concepts et méthodes du calcul théorique……..... 7
I. Introduction…… 8
I. 1. Méthodes *ab initio*……... 9
I. 1. 1. Généralités (Résolution de l'équation de Schrödinger)…… 9
I. 1. 2. Approximation Born Oppenheimer……... 10
I. 1. 3. Approximation Hartree-Fock (HF)…… 10
I. 1. 4. Approximation LCAO……... 13
I. 1. 5. Approximation "Post-Hartree-Fock" (Post-HF)……..... 14
I. 1. 6. Méthode HF dans les systèmes périodiques…….. 15
I. 2. La théorie de la fonctionnelle de la densité……... 19
I. 2. 1. Densité électronique…….. 19
I. 2. 2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn…… 20
I. 2. 2. 1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn……. 20
I. 2. 2. 2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn……. 21
I. 2. 3. Théorèmes de Kohn-Sham……..... 21
I. 2. 4. Formulation de l'échange et de corrélation……... 22
I. 2. 5. Fonctionnelles utilisées (approximations) en DFT…… 25
I. 2. 5. 1. Approximation locale de la densité (LDA)…… 25
I. 2. 5. 2. L'approximation non-locale du gradient généralisé GGA…… 26
I. 2. 5. 3. Fonctionnelles hybrides pour le calcul moléculaire…….. 27
I. 3. Mise en œuvre numérique……. 28
I. 3. 1. Bases utilisées dans le calcul moléculaire……. 28
1. 4. Conclusion…… 31
Bibliographie…… 32
Chapitre II : Diffraction X et modèles d'affinement……. 36
Introduction…….. 37
I. Mesures de diffraction de rayonnement X…… 37
II. La diffraction des rayons X…….. 38

III. Modélisation de la densité électronique …… 40
III. 1. Les modèles de distribution de charge…… 41
III. 2. Modèle d'atomes indépendants (IAM)……... 41
III. 3. Modèle multipolaire de la densité électronique…….. 42
III. 4. Modèle basé sur les atomes virtuels…… 45
IV. Analyse et validation des modèles…….. 45
IV. 1. Les facteurs d'accord…….. 46
IV. 2. Liaisons hydrogène……. 47
IV. 3. Densité électronique résiduelle……... 47
IV. 4. Densité électronique de déformation expérimentale…….. 48
V. Caractérisation de la topologique de la densité électronique……... 49
V. 1. Définition des grandeurs fondamentales (matrice Hessienne)……. 49
V. 2. Laplacien de la densité électronique…… 51
V. 3. Ellipticité de la densité électronique…… 51
V. 4. Caractérisation des interactions interatomiques……... 52
VI. Caractérisation du potentiel électrostatique…… 53
VII. Calcul du moment dipolaire…….. 55
Bibliographie……. 57
Chapitre III : Composé 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate : densité électronique, topologie, potentiel éléctrostatique, moment dipolaire et distance X-H……. 60
I. Introduction…… 61
II. Partie expérimentale……. 61
II. 1. Cristallisation…… 61
II. 2. Protonation du cation organique……... 62
III. Caractérisation par diffraction des RX…… 62
III. 1. Etude cristallographique……. 62
III. 2. Enregistrement des intensités…….. 62
III. 3. Résolution et affinement de la structure…….. 63
III. 4. Description de la structure…….. 65
III. 4. 1. Le cation organique……. 66
III. 4. 2. La molécule d'eau……... 69
III. 4. 3. L'anion chlorure Cl^-…….... 69
III. 5. Les liaisons hydrogène…… 70
III. 5. 1. Analyse de l'entité cationique……. 71

III. 5. 2. Analyse de la molécule d'eau…… 71
III. 5. 3. Analyse de l'anion Cl^-…… 72
III. 5. 4. Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld…… 72
III. 6. Affinement de la densité électronique…… 75
III. 6. 1. Modèle multipolaire transféré de la banque ELMAM II (EXP_ELMAM2)…… 75
III. 6. 2. Modèle multipolaire (EXP_MUL)…… 78
III. 6. 2. a. Affinement multipolaire théorique…… 79
III. 6. 2. b. Affinement multipolaire contre les données expérimentales…… 81
III. 6. 3. Modèle basé sur les atomes virtuels…… 81
III. 6. 3. a. Affinement du modèle théorique basé sur les atomes virtuels…… 81
III. 6. 3. b. Affinement du modèle d'atomes virtuels contre les données expérimentales…… 84
IV. 1. Qualité de la densité de charge des modèles…… 86
IV. 2. Densités électroniques de déformation…… 89
IV. 3. Caractérisation des liaisons…… 94
IV. 4. Potentiel électrostatique…… 97
IV. 5. Moment dipolaire…… 98
IV. 6. Distances X-H…… 99
V. Conclusion…… 102
Bibliographie…… 103
Chapitre IV : 4-méthylanilinium nitrate : densité électronique et topologie moléculaire…… 107
I. Introduction…… 108
II. Partie expérimentale…… 108
II. 1. Cristallisation…… 108
II. 2. Protonation du cation organique…… 109
III. Caractérisation par diffraction des RX…… 109
III. 1. Etude cristallographique…… 109
III. 2. Enregistrement des intensités…… 109
III. 3. Résolution et affinement de la structure…… 110
III. 4. Description de la structure…… 112
III. 4. 1. Le cation organique…… 113
III. 4. 2. L'anion nitrate…… 115
III. 5. Les liaisons hydrogène…… 116
III. 5. 1. Analyse de l'entité cationique…… 116
III. 5. 2. Analyse de l'entité anionique…… 117

III. 5. 3. Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld……. 118
III. 6. Affinement de la densité électronique……. 120
IV. 1. Qualité de la densité de charge des modèles…….. 121
IV. 2. Densités électroniques de déformation……... 123
IV. 3. Caractérisation des liaisons……. 124
V. Conclusion…… 127
Bibliographie……. 128
Conclusion générale et perspectives……. 130
Annexes……. 134
Annexe A : Symboles et abréviations……... 135
Annexe B : Liste des figures……. 141
Annexe C : Liste des tableaux…….. 145
Annexe D : Résultats complémentaires de l'étude de la densité électronique du composé 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate à température 100K…….. 146
Tableau A : Coordonnées atomiques…… 146
Tableau B : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å²)…… 147
Tableau C : Détaille des paramètres de géométrie…… 148
Tableau D : Valeurs des paramètres de contraction/dilatation et de valence du modèle ELMAM2…… 149
Annexe E : Résultats complémentaires de l'étude de la densité électronique du composé 4-methylanilinium nitrate à température 100K…… 150
Tableau A : Coordonnées atomiques…… 150
Tableau B : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å²)…… 151
Tableau C : Détaille des paramètres de géométrie…… 152
Tableau D : Valeurs des paramètres de contraction/dilatation et de valence du modèle ELMAM2…….. 153
Abstract……. 154

Introduction Générale

La cristallographie est la science des cristaux. Elle concerne la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques de ces cristaux. En plus, la cristallographie annexe plusieurs disciplines :

- la chimie (composés : organiques, minérales, hybrides, complexes, …) ;
- la physique (les RX, Le laser, les propriétés : magnétiques, optiques, spins, …) ;
- les mathématiques (la théorie des groupes, transformés de Fourier, …) ;
- la biologie (ADN, médicaments, …) ;
- la métallurgie (les complexes, …)
- la géologie (minéralogie, études des gisements, …) ;
- l'informatique (plusieurs logiciels d'affinement sont élaborés pour faciliter la tache aux explorateurs WinGX, Sortav, Mercury, SIR, MoPro, …).

Science de la matière et de ses transformations, la chimie joue un rôle primordial dans notre compréhension des phénomènes matériels, dans notre capacité d'agir sur eux, les modifier, les contrôler et d'en inventer de nouvelles manifestations. Elle est aussi science de transfert, nœud de communication et relais entre le simple et le complexe, entre les lois de la physique et celles du vivant, entre le fondamental et l'appliqué.

(Jean-Marie Lehn, prix Nobel de chimie 1987).

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de la thématique concernant la caractérisation des matériaux hybrides organique-inorganique [1-6] par la diffraction des rayons X haute résolution, développée au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI^{2}A) de l'Université Abbes Laghrour-Khenchela - Algérie et le laboratoire de Cristallographie Résonnance Magnétique et Moléculaire (CRM^2) de l'Université de Lorraine - France depuis quelques années. L'objectif de cette thèse est la synthèse de nouveaux composés hybrides, l'étude de leurs structures cristallines, le développement de leurs modèles sphérique, multipolaire et théorique, la compréhension de la relation entre la structure électronique et les propriétés des matériaux étudiés.

Les matériaux hybrides sont des systèmes organo-minéraux ou bio-minéraux dans lesquels l'un des constituants (organique ou inorganique) a une taille de l'ordre du nanomètre (de 0,1 à une dizaine de nanomètres). Les propriétés des matériaux hybrides ne résultent pas simplement de la somme des contributions individuelles de leurs composantes, mais aussi de la forte alliance créée par une interface hybride très étendue qui joue un rôle prépondérant sur la modulation d'un certain nombre de propriétés physiques et chimiques. Les matériaux

hybrides sont utilisés dans un large domaine d'applications. Cette idée est l'origine de nombreuses recherches sur la synthèse et l'étude des propriétés de composés hybrides nouveaux.

Le degré d'homogénéité de ces matériaux hybrides est obtenue en ajustant les cinétiques de croissance des différentes composantes, en optimisant les interactions supramoléculaires (liaisons Van der Waals, liaisons hydrogènes ou énergies électrostatiques) ou en créant des liaisons chimiques fortes de nature covalente ou iono-covalente entre les entités minérales et organiques. L'intérêt de ces composés est dû, à leur richesse en liaisons hydrogène, ce qui fait de ces complexes un potentiel important de propriétés structurales intéressantes.

Nous avons synthétisé de manière reproductible deux nouveaux matériaux hybrides à base d'acides aminés ou bases azotées et acides minéraux possédant des comportements physiques spécifiques pouvant résulter d'un couplage de propriétés organique-inorganiques. Afin de caractériser les produits obtenus et de vérifier leurs originalités, les synthèses chimiques ont fait l'objet d'études structurales par diffraction des rayons X.

Ce manuscrit se divise en 4 grandes parties:

Le premier chapitre intitulé « **Concepts et méthodes du calcul théorique** », fournira l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée et basée sur la méthode *ab initio* [7-9], à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (*Density Functionnal Theory*) [10-12].

Le deuxième chapître intitulé « **Diffraction des rayons X et modèles d'affinement** » est consacré à la diffraction des rayons X sur monocristaux, au traitement et à l'analyse des données expérimentales. Un soin particulier est apporté à l'étape de l'affinement cristallographique basé sur la comparaison des facteurs de structure observés et calculés ainsi qu'à la description du modèle d'atomes sphériques IAM (couramment employés) et le modèle multipolaire de Hansen et Coppens largement utilisée dans l'analyse de densité de charge [13], ce dernier est basé sur la transferabilité des paramètres de la base de données étendue ELMAM 2 [14-17]. Deux nouveaux modèles d'affinements théoriques sont présentés : le premier est basé sur le formalisme multipolaire de Hansen et Coppens [18-19], tandis que le second est basé sur des atomes virtuels [20], ce dernier reflète l'originalité de cette thèse. Un rappel des notions de la topologie de la densité électronique, les liaisons hydrogènes, les interactions moléculaires, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, ainsi que l'analyse topologique de la molécule.

L'étude du composé 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate [20] sera présentée dans le chapitre III, qui est intitulé « **Composé 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate : densité électronique, topologie, potentiel éléctrostatique, moment dipolaire et distance X-H** » comprend :

- la synthèse, la caractérisation par diffraction des RX à température 100K, ainsi que l'étude détaillée des liaisons hydrogène et l'analyse des interactions moléculaires.
- Présentation des modèles étudiés, leurs stratégies d'affinement et leurs densités électroniques.
- Une discussion de la topologie moléculaire, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire et les distances X-H des différents modèles.

Le composé 4-méthylanilinium nitrate [21-22] fait l'objet d'étude détaillée dans le chapitre IV intitulé « **4-méthylanilinium nitrate : densité électronique et topologie moléculaire** » comprend :

- la synthèse, la caractérisation par diffraction des RX à température 100K, ainsi que l'étude détaillée des liaisons hydrogène et l'analyse des interactions moléculaires.
- Présentation des modèles étudiés, leurs stratégies d'affinement et la densité électronique.
- Une discussion de la topologie moléculaire.

Enfin nous clôturons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et leur apport significatif sur ce vaste thème de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données.

Bibliographie

[1] E-E. Bendeif, S. Dahaoui, M. François, N. Benali-Cherif and C. Lecomte. Isostructural phase transition in m-carboxyphenylammonium monohydrogenphosphite. *Acta Cryst*. (2005). **B61**, 700-709.

[2] K. Bouchouit, N. Benali-Cherif, S. Dahaoui, E-E. Bendeif and C. Lecomte. Cytosinium oxalate monohydrate. *Acta Cryst*. (2005). **E61**, o2755-o2757.

[3] E-E. Bendeif, S. Dahaoui, N. Benali-Cherif and C. Lecomte. Tautomerism and hydrogen bonding in guaninium phosphite and guaninium phosphate salts. *Acta Cryst*. (2007). **B63**, 448-458.

[4] N. Benali-Cherif, A. Direm, F. Allouche, L. Boukli-H-Benmenni and K. Soudani. 4-Carboxyanilinium hydrogensulfate. *Acta Cryst*. (2007). **E63**, o2054-o2056.

[5] N. Benali-Cherif, A. Direm, F. Allouche and K. Soudani. Hydrogen bonding in 4-carboxyanilinium dihydrogenphosphate *Acta Cryst*. (2007). **E63**, o2272-o2274.

[6] N. Benali-Cherif, F. Allouche, A. Direm, L. Boukli-H-Benmenni and K. Soudani. Hydrogen bonding in 2-carboxyanilinium dihydrogenphosphate *Acta Cryst*. (2007). **E63**, o2643-o2645.

[7] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer and J. A. Pople. Ab initio molecular orbital theory. Wiley (1986).

[8] I. Catto, C. Le Bris and P-L. Lions. Recent mathematical results on the quantum modelling of crystals, dans Mathematical models and methods for ab initio Quantum Chemistry. Lecture Notes in Chemistry 74, pages 95–119.

[9] C. Pisani (ed.). Quantum mechanical ab initio calculation of the properties of crystalline materials. Lecture Notes in Chemistry 67, Springer (1996).

[10] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc*. (1927). **23**, 542-548.

[11] E. Fermi. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Physik*. (1928). **48**, 73–79.

[12] J. B. Foresman and A. Frisch. Exploring chemistry with electronic structure methods, Gaussian Inc. (1996).

[13] N. K. Hansen & P. Coppens. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets. *Acta Cryst*. (1978). **A34**, 909-921.

[14] V. Pichon-Pesme, C. Lecomte, and H. Lachekar. On Building a Data Bank of Transferable Experimental Electron Density Parameters: Application to Polypeptides. *J. Phys. Chem*. (1995). **99**, 6242–6250.

[15] J. M. Bak, S. Domagala, C. Hübschle, C. Jelsch, B. Dittrich and P. M. Dominiak. Verification of structural and electrostatic properties obtained by the use of different pseudoatom databases. *Acta Cryst.* (2011). **A67**, 141-153.

[16] C. Jelsch, V. Pichon-Pesme, C. Lecomte and A. Aubry. Transferability of Multipole Charge-Density Parameters: Application to Very High Resolution Oligopeptide and Protein Structures. *Acta Cryst*. (1998). **D54**, 1306-1318.

[17] S. Domagala and C. Jelsch. Optimal local axes and symmetry assignment for charge-density refinement. *J. Appl. Cryst.* (2008). **41**, 1140-1149.

[18] A. Volkov, X. Li, T. Koritsanszky, and P. Coppens. *Ab Initio* Quality Electrostatic Atomic and Molecular Properties Including Intermolecular Energies from a Transferable Theoretical Pseudoatom Databank. *J. Phys. Chem.* (2004). **A108**, 4283–4300.

[19] S. Domagala, P. M. Munshi, M. Ahmed, B. Guillot, C. Jelsch. Structural analysis and multipole modelling of quercetin monohydrate – a quantitative and comparative study. *Acta cryst*. (2011). **B67**, 63-78.

[20] N. Dadda, A. Nassour, B. Guillot, N. Benali-Cherif and C. Jelsch. Charge-density analysis and electrostatic properties of 2-carboxy-4-methylanilinium chloride monohydrate obtained using a multipolar and a spherical-charges model. *Acta Cryst*. (2012). **A68**, 452–463.

[21] N. Benali-Cherif, H. Boussekine, Z. Boutaba and N. Dadda. 4-methylanilinium nitrate. *Acta Cryst*. (2009). **E65**, o2744.

[22] R. J. Xu. 4-methylanilinium nitrate. *Acta Cryst*. (2010). **E66**, o835.

Chapitre I

Concepts et méthodes du calcul théorique

I. Introduction

Au début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [1], telles que les électrons, les noyaux … Afin de résoudre ce problème, l'apparition de la mécanique quantique permet ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Il existe plusieurs modèles pour décrire la matière à l'échelle moléculaire, qu'on classe généralement en trois catégories par ordre de précision décroissante :

1. les approches *ab initio* ;
2. les modèles empiriques.

Les méthodes premiers-principes (*ab initio*), dont l'archétype est le modèle de Hartree-Fock [2], sont des modèles quantiques dérivés directement de l'équation de Schrödinger. Ils permettent en théorie d'avoir accès à toutes les propriétés physico-chimiques du système (structurales, électroniques, vibrationnelles…). Ces modèles ne font intervenir que des constantes fondamentales de la physique et ne comportent donc aucun paramètre empirique. Selon la précision souhaitée, les méthodes *ab initio* permettent aujourd'hui de modéliser des systèmes moléculaires comportant jusqu'à 100 ou même 1000 atomes. Le choix d'un modèle doit se faire en fonction des propriétés physico-chimiques qu'on cherche à calculer, de la taille du système et des moyens de calcul disponibles.

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

I. 1. Méthodes *ab initio*

I. 1. 1. Généralités (Résolution de l'équation de Schrödinger)

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

$$\hat{H}\,\Psi(r,t) = -i\,\hbar\,\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \qquad \textbf{(I-1)}$$

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

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

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique et le deuxième terme à l'énergie potentielle. Dans notre cas, nous utiliserons l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) qui, à plusieurs corps pour un ensemble d'atomes (un système à *N* particules et *M* noyaux), s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned}&\hat{H}\,\Psi_i\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,...,\vec{r}_N,\vec{R}_1,\vec{R}_2,\vec{R}_3,...,\vec{R}_M\right)\\&= E_i\,\Psi_i\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,...,\vec{r}_N,\vec{R}_1,\vec{R}_2,\vec{R}_3,...,\vec{R}_M\right)\end{aligned} \qquad \textbf{(I-3)}$$

$\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien pour le système formé de *M* noyaux et de *N* électrons. Les coordonnées $\vec{r}_i$ regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron *i*, les coordonnées $\vec{R}_j$ celles du noyau k. La résolution exacte de cette équation (I-3) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène. Le Hamiltonien du système $\hat{H}$ peut se décomposer ainsi :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{M}\nabla_k^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M}\frac{Z_k}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{M}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^{M}\sum_{l>k}^{M}\frac{Z_k\,Z_l}{R_{kl}}\\&= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{n\text{-}e} + \hat{V}_{e\text{-}e} + \hat{V}_{n\text{-}n}\end{aligned} \qquad \textbf{(I-4)}$$

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons $\hat{T}_e$ et celle des noyaux $\hat{T}_n$. Les termes restant désignent les énergies potentielles et qui se répartissent en trois sommations : un premier attractif du à l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons $\hat{V}_{n\text{-}e}$, deux autres répulsifs résultant des interactions coulombiennes entre, l'un de type électron-électron $\hat{V}_{e\text{-}e}$, l'autre attaché aux interactions noyau-noyau $\hat{V}_{n\text{-}n}$ [3]. Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation (I-4) dans le cas des systèmes poly-électroniques à n corps, il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices.

I. 1. 2. Approximation Born Oppenheimer

L'approximation de Born Oppenheimer est largement utilisée dans de nombreux calculs en physique de la matière condensée [4]. Sachant que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux (1836 fois), ainsi leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [5]. Les mouvements des noyaux ne font que moduler la fonction d'onde électronique. On a donc :

$$\Psi_{\text{totale}}(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{R})\, \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \qquad \textbf{(I-5)}$$

$\chi(\vec{R})$ est une amplitude qui dépend des positions R des noyaux, et $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est une solution de l'équation suivante :

$$\{T_e + V_{e\text{-}e} + V_{e\text{-}n} + V_{n\text{-}n} - E\}\psi(\vec{r}) = 0 \qquad \textbf{(I-6)}$$

L'Hamiltonien de l'équation (I-4) peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M}\frac{Z_k}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{M}\frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e\text{-}n} + \hat{V}_{e\text{-}e} \qquad \textbf{(I-7)}$$

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

I. 1. 3. Approximation Hartree-Fock (HF)

Cette approximation est à la base d'une grosse proportion des codes de la chimie quantique utilisés dans les laboratoires et dans l'industrie, puisque elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio*. Une solution exacte de l'équation (I-3) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes poly-électroniques. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation, celle de Hartree, considère la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (mono-électroniques), désignées par le terme « orbitale ». La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme : $\psi(r_1, r_2, ..., r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)....\psi_N(r_N)$ [2]. La fonction d'onde ψ est appelée « produit de Hartree ». La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen. D'où le nom de cette approximation : principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock [6] applique cette simplification aux électrons d'une molécule. Elle s'écrit sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + e\,v(r) + e\,j(r) - \hat{k}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\,\psi_i(r) \qquad \textbf{(I-8)}$$

Dans cette équation, on trouve successivement le terme d'énergie cinétique, les termes d'interaction coulombienne électron-noyau $v(r)$ et de répulsion coulombienne électron-électron $j(r)$, enfin le terme d'échange $\hat{k}(r)$ [3-5, 7].

Il est à noter que la fonction d'onde Ψ change de signe au cours de la permutation de deux électrons *i* et *k* :

$$\Psi(\ldots, \mathrm{r_i}, \ldots, \mathrm{r_j}, \ldots) = -\,\Psi(\ldots, \mathrm{r_j}, \ldots, \mathrm{r_i}, \ldots) \qquad \textbf{(I-9)}$$

$\Psi(\ldots, r_i, \ldots, r_j, \ldots)$ est une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques où les électrons, considérés comme des fermions, obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Une approximation consiste à utiliser un déterminant, dit déterminant de Slater [8]. Ce dernier est constitué de fonctions mono-électroniques appelées spin-orbitales pour les systèmes à couches fermées où les électrons sont tous appariés. Dans ce cas, on peut écrire une fonction bi-électronique sous la forme $\psi(r_1, r_2) = \dfrac{[\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_2)\psi_2(r_1)]}{\sqrt{2}}$, par analogie on peut générer une fonction générale à *N* particules de la forme suivante :

$$\psi(r_1, r_2, \ldots, r_N) = \frac{det[\psi_i(r_k)]}{\sqrt{N!}} \qquad \textbf{(I-10)}$$

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

L'équation (I-8) sera résolue d'une manière auto-cohérente (SCF pour « *Self Consistent Field* »). Ainsi, la résolution de l'équation HF appliquée à une fonction de départ Ψ^0 donne une nouvelle fonction Ψ^1 et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente à l'ordre n, lorsque $\Psi^n \equiv \Psi^{n-1}$ [9, 10]. Après convergence, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales : d'où le

nom de cette méthode. Celle-ci est également variationnelle, dans la mesure où elle permet d'affirmer que pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle autre fonction sera toujours supérieure à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte Ψ_0 : $E(\Psi) \geq E_0(\Psi)$.

L'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle $E_{tot} = E_{cin} + E_{ne} + E_{Coul} - E_x$ avec :

$$E_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N} k \qquad \textbf{(I-11)}$$

$$E_{ne} = \int V(r)\rho(r)\,dr \qquad \textbf{(I-12)}$$

$$E_{Coul} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\iint \frac{\rho(r')\,\rho(r)}{|r - r'|}\,dr'\,dr \qquad \textbf{(I-13)}$$

$$E_x = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,k}^{N}\iint \frac{\psi_i^*(r)\,\psi_k^*(r')\,\psi_i(r')\,\psi_k(r)}{|r' - r|}\,dr'\,dr \qquad \textbf{(I-14)}$$

Dans l'expression ci-dessus, le premier terme indique l'énergie cinétique de la fonction d'onde et le deuxième terme correspond à l'énergie potentielle classique entre noyaux et électrons d'une densité de charge $\rho(r)$ dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$. La répulsion inter-électronique se manifeste dans le troisième terme, dit de *répulsion coulombienne*, qui peut s'interpréter comme l'énergie potentielle due à la répulsion électronique entre deux électrons occupant les positions *r* et *r'*. Ainsi que dans le quatrième terme, dit *terme d'échange*, qui est la contribution à l'énergie potentielle représente le terme d'échange E_x.

Dans cette méthode, la « *self-interaction* » désignant l'interaction de l'électron avec lui-même s'annule du fait de son inclusion dans le potentiel $j(r)$ et dans l'opérateur d'échange $\hat{k}$. Les méthodes Hartree-Fock considèrent que l'électron est dans le champ moyen des *N* électrons [11, 12]. Le fait d'annuler cette « *self-interaction* » est un avantage de la méthode Hartree-Fock par rapport à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

L'échange entre deux électrons de même spin est bien décrit par une séparation spatiale (répulsion coulombienne). De plus, deux électrons voisins peuvent être de spins opposés (up ↑ et down ↓). La méthode Hartree-Fock ne schématise pas la répulsion entre ces deux, par conséquent, il s'agit de la même interprétation pour les paires d'électrons de même spin et de spin différents. L'énergie se trouve généralement supérieure à la valeur exacte. De

ce fait, l'énergie de corrélation E_{Corr}, représentant la différence entre l'énergie exacte E_{exacte} et celle d'Hartree-Fock E_{HF}, est une quantité négative :

$$E_{Corr} = E_{exacte} - E_{HF} \qquad \textbf{(I-15)}$$

E_{Corr} sera considérée comme une mesure de l'erreur introduite par l'approximation Hartree-Fock. Comme il y a un trou d'échange excluant les électrons de même spin dans la même région d'espace, un autre trou peut aussi exister pour les électrons de spins opposées, et vu l'application du principe d'exclusion de Pauli, le trou de corrélation « trou de Coulomb » sera plus petit que celui d'échange. Cependant, il existe deux types de corrélation, suivant la manière de séparer les électrons :

(***i***) une corrélation dynamique à courte distance, due à la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs ;

(ii) une corrélation dite statistique, liée à l'existence de déterminants de Slater relativement dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut pas être décrit par un seul déterminant de Slater.

I. 1. 4. Approximation LCAO

La méthode L.C.A.O. (Linear Combinaison of Atomic Orbitals) montre que chaque orbitale moléculaire peut se développer en une combinaison linéaire d'orbital atomique (A.O.). Pour cela, on choisit une base d'A.O. (χ_μ) de dimension *M*, les *M* orbitales moléculaires doublement occupés sont de la forme :

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{M} C_{\mu i}\, \chi_\mu \qquad i = 1, 2, 3, ..., M, \qquad \textbf{(I-16)}$$

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

On aboutit aussi aux équations de Roothaan et Hall [13] qui s'écrivent comme suit :

$$\sum_{\nu=1}^{k} \left(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i\, S_{\mu\nu}\right) C_{\mu i} = 0 \qquad \mu = 1, 2, 3, ..., k, \qquad \textbf{(I-17)}$$

Où $F_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ sont définies par la suite dans les relations (I-22) et (I-24).

La méthode Hartree-Fock peut être restreinte, RHF pour « Restricted Hartree-Fock » et concernera les systèmes à couches fermées (c'est-à-dire sans électrons célibataires), et contraignant les spin-orbitales appariés de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, UHF pour « Unrestricted Hartree-Fock » [14, 15] s'appliquera aux systèmes dits à couches ouvertes. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales α (spin up) et β (spin doun). Les orbitales n'étant plus totalement occupées, le nombre des intégrales à calculer est doublé et demande plus de temps de calcul.

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

I. 1. 5. Approximation "Post-Hartree-Fock" (Post-HF)

Pour l'amélioration de l'approche de type HF, une proposition à été faite dans le but de prendre en compte les effets de corrélation absents dans l'approche précédent. Cette approximation fait appel à des fonctions d'ondes corrélées, solution du problème à *N* électrons sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

Les méthodes Post-HF se répartissent par ordre croissant en ressources informatiques : d'abord la théorie de perturbation de Møller-Plesset [16] au second ordre (MP2) ; puis viennent les méthodes MP3 et MP4 (Møller-Plesset d'ordre 3 et 4), plus sophistiquées et par suite plus «gourmandes». Parmi ces méthodes, existent également les méthodes d'Interaction de Configuration (CI) [17] et les méthodes MSCF [18] pour « *Multi Configuration Self Consistent Field* ».

Ces méthodes ne sont pas adaptées aux grands systèmes moléculaires tels que les complexes à transition de spin. Une solution tenant compte de la corrélation pour de tels composés, et qui permet de résoudre le système en fonction de sa densité mono-électronique, est apportée par la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [3, 7, 12, 19].

I. 1. 6. Méthode HF dans les systèmes périodiques

L'objectif de ce paragraphe est de montrer comment la méthode Hatree-Fock peut être appliquée aux systèmes périodiques à translation infinie, en utilisant de fonction de base localisée sur l'atome. Nous exposons rapidement les particularités de cette approche périodique par rapport au cas moléculaire. Dans le cas moléculaire, la méthode de Hartree-Fock consiste à bâtir une base constituée d'un nombre fini de fonctions. La matrice *F*, représente l'opérateur de Fock $\left(\hat{F}(r)\right)$, est construite dans cette base, ainsi que la matrice de recouvrement *S*.

L'équation aux valeurs propres de Roothaan-Hatree-Fock [13, 20-21].prend la forme matricielle suivante :

$$F\,C = S\,C\,E \qquad \textbf{(I-18)}$$

Où *C* est la matrice des vecteurs propres et *E* la matrice diagonale des valeurs propres. Les colonnes de la matrice *C* contiennent les coefficients qui définissent les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires des fonctions de base.

Dans le cas du cristal périodique tridimensionnel infini, la symétrie de translation multiplie à l'infini les fonctions de base de la cellule élémentaire, donnant lieu à une base globale étendue à tout le cristal et constituée d'un nombre infini de fonctions. Dans ce cas, l'équation précédente n'est plus applicable de manière pratique, la matrice résultante serait de dimension infinie. Pour s'affranchir de la dimension infinie de la matrice résultante on procède comme indiqué par l'équation ci-après.

L'ensemble fini de fonctions de base localisées sur les atomes de la cellule élémentaire est noté $\left\{ \cdot\cdot\,{}^{0}_{i}\left(\vec{r}\right)\right\}$ où $\vec{r}$ est le vecteur position et l'exposant 0 indique la cellule élémentaire. Soit $\vec{g}$ le vecteur de translation général du réseau direct, si l'on désigne par $\left\{ \cdot\cdot\,{}^{\vec{g}}_{i}\left(\vec{r}\right)\right\}$ l'ensemble des fonctions obtenues par translation des fonctions de la cellule élémentaire, on obtient :

$$\cdot\cdot\,{}^{\vec{g}}_{i}\left(\vec{r}\right) = \cdot\cdot\,{}^{0}_{i}\left(\vec{r} - \vec{g}\right) \qquad \textbf{(I-19)}$$

On construit alors une fonction de Bloch (BF), notée $¤_i\left(\vec{r},\vec{k}\right)$, à partir de chaque fonction de la cellule et de toutes ses translatées, selon la relation suivante :

$$¤_i\left(\vec{r},\vec{k}\right)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{g}}¨_i^{\vec{g}}\left(\vec{r}\right)\exp\left(i\,\vec{k}.\vec{g}\right) \qquad \textbf{(I-20)}$$

Le vecteur $\vec{k}$ représente le vecteur général du réseau réciproque et la sommation est étendue à toutes les cellules du cristal, dont le nombre est N. Pour un cristal idéal ou $N = \infty$. Dans ce contexte on utilise alors la propriété selon laquelle tout opérateur totalement symétrique (opérateur de Fock) peut être représenté dans la base de Bloch, par une matrice diagonale en blocs, dans laquelle chaque bloc est relatif à un seul point $\vec{k}$. Le problème de la résolution de l'équation de Roothaan-Hatree-Fock pour un système infini avec une symétrie transrationnelle se traduit ainsi :

$$F\left(\vec{k}\right)\cdot C\left(\vec{k}\right)=S\left(\vec{k}\right)\cdot C\left(\vec{k}\right)\cdot E\left(\vec{k}\right) \qquad \textbf{(I-21)}$$

Où $F\left(\vec{k}\right)$ est la matrice de Fock, dont chaque élément est défini par :

$$F_{a_v}\left(\vec{k}\right)=\sum_{\vec{g}}F_{a_v}^{\vec{g}}\cdot\exp\left(i\,\vec{k}.\vec{g}\right) \qquad \textbf{(I-22)}$$

Et $F_{a_v}^{\vec{g}}$ est donnée par la relation suivante :

$$F_{a_v}^{\vec{g}}=\iint\int_{-\infty}^{+\infty}dr\cdot¨_a^0\left(\vec{r}\right)\cdot\hat{F}\left(\vec{r}\right)\cdot¨_v^g\left(\vec{r}\right) \qquad \textbf{(I-23)}$$

$S\left(\vec{k}\right)$ est la matrice de recouvrement, dans laquelle chaque élément s'écrit :

$$S_{a_v}\left(\vec{k}\right)=\sum_{\vec{g}}S_{a_v}^{\vec{g}}\exp\left(i\,\vec{k}.\vec{g}\right) \qquad \textbf{(I-24)}$$

Et $S_{a_v}^{\vec{g}}$ est donnée par la relation suivante :

$$S_{a_v}^{\vec{g}}\left(\vec{k}\right)=\iint\int_{-\infty}^{+\infty}dr\cdot¨_a^0\left(\vec{r}\right)\cdot¨_v^{\vec{g}}\left(\vec{r}\right) \qquad \textbf{(I-25)}$$

$E\left(\vec{k}\right)$ étant la matrice diagonale des valeurs propre, notées $\in_i\left(\vec{k}\right)$

$C(\vec{k})$ est la matrice des valeurs propres, l'élément général étant noté $\sim_{a_v}(\vec{k})$. Les colonnes de la matrice $C(\vec{k})$ contenant les coefficients définissent l'orbitale cristalline $\{\Psi_i(\vec{r},\vec{k})\}$ suivant la relation :

$$\Psi_i(\vec{r},\vec{k}) = \sum_a \sim_{a,i}(\vec{k}) \cdot \Phi_a(\vec{r},\vec{k}) \qquad \textbf{(I-26)}$$

A partir des vecteurs propres, on construit aussi la matrice densité $P(\vec{k})$ dans l'espace réciproque *k* comme suit :

$$P_{a_v}(\vec{k}) = 2\sum_i \left[\sim_{a,i}(\vec{k})\right]^* \cdot \sim_{a,i}(\vec{k}) \cdot \bar{}\left[\in_F - \in_i(\vec{k})\right] \qquad \textbf{(I-27)}$$

Où la sommation se fait sur toutes les colonnes de la matrice $C(\vec{k})$, $\bar{}$ est la fonction de pondération (Heaviside), $\in_F$ l'énergie de Fermi et $\in_i(\vec{k})$ l'i^{ème} valeur propre de la matrice $E(\vec{k})$. Ainsi, la matrice densité $P(\vec{k})$ dans l'espace direct, notée $P_{a_v}^{\vec{g}}$ est donnée par la relation suivante :

$$P_{a_v}^{\vec{g}} = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} dk P_{a_v}(\vec{k}) \exp(i\vec{k}.\vec{g}) \qquad \textbf{(I-28)}$$

Où l'intégrale s'étend sur toute la zone de Brillouin de volume V_{BZ}.

L'équation (I-21) se résout par la méthode SCF pour chaque point $\vec{k}$ de la première zone de Brillouin BZ [22]. Ainsi, on réduit le problème de la résolution d'une équation du type de l'équation (I-18) dans laquelle apparaît des matrices de dimensions infinies avec un nombre infini de pas, à la résolution d'une équation telle que la (I-21) dans laquelle la matrice est de dimension égale au nombre de fonctions de base de la cellule élémentaire. Une technique de calcul appropriée permet alors de limiter l'exploration de la première zone de Brillouin à un nombre limité de points *k* judicieusement choisis.

On déduit alors une propriété de symétrie importante par la suite, indiquant que la symétrie du vecteur propre de l'équation (I-21) $\vec{k} \longrightarrow -\vec{k}$, on a dans le cas d'une fonction de base réelle l'expression suivante :

$$\sim_{a_v}(-\vec{k}) = \left[\sim_{a_v}(\vec{k})\right]^* \qquad \textbf{(I-29)}$$

Pour démontrer l'expression précédente, il faut d'abord prendre le complexe conjugué des deux membres de l'équation (I-22), on obtient alors (en supposant $F_{\lambda\nu}^{\vec{g}}$ réelle) :

$$\left[F_{\lambda\nu}\left(\vec{k}\right)\right]^{*} = \left[\sum_{\vec{g}} F_{\lambda\nu}^{\vec{g}} \exp\left(i\vec{k}.\vec{g}\right)\right]^{*} = \sum_{\vec{g}} F_{\lambda\nu}^{\vec{g}} \exp\left(-i\vec{k}.\vec{g}\right) = F_{\lambda\nu}\left(-\vec{k}\right) \qquad \textbf{(I-30)}$$

De la même façon pour l'équation (I-24) qui conduit à :

$$\left[S_{\lambda\nu}\left(\vec{k}\right)\right]^{*} = \left[\sum_{\vec{g}} S_{\lambda\nu}^{\vec{g}} \exp\left(i\vec{k}.\vec{g}\right)\right]^{*} = \sum_{\vec{g}} S_{\lambda\nu}^{\vec{g}} \exp\left(-i\vec{k}.\vec{g}\right) = S_{\lambda\nu}\left(-\vec{k}\right) \qquad \textbf{(I-31)}$$

Si on prend alors le complexe conjugué des deux membres de l'équation (I-21) :

$$\left[F\left(\vec{k}\right)\right]^{*}\left[C\left(\vec{k}\right)\right]^{*} = \left[S\left(\vec{k}\right)\right]^{*}\left[C\left(\vec{k}\right)\right]^{*}\left[E\left(\vec{k}\right)\right]^{*} \qquad \textbf{(I-32)}$$

A l'aide des relations (I-30) et (I-31) et le caractère intrinsèquement réel des valeurs propres, on peut alors écrire :

$$F\left(-\vec{k}\right)\left[C\left(\vec{k}\right)\right]^{*} = S\left(-\vec{k}\right)\left[C\left(\vec{k}\right)\right]^{*} E\left(\vec{k}\right) \qquad \textbf{(I-33)}$$

En changeant le signe de $\vec{k}$ dans l'équation (I-21), on obtient :

$$F\left(-\vec{k}\right)C\left(-\vec{k}\right) = S\left(-\vec{k}\right)C\left(-\vec{k}\right)E\left(-\vec{k}\right) \qquad \textbf{(I-34)}$$

La comparaison entre les deux équations fournit directement le résultat de l'équation (I-29). On en déduit alors que les valeurs propres des points $\vec{k}$ et $-\vec{k}$ sont égales. Une autre propriété des vecteurs propres est qu'ils sont invariants par translation dans l'espace réciproque. Soir $\vec{K}$ un vecteur translateur du réseau réciproque :

$$\sim_{\lambda\nu}\left(\vec{k}+\vec{K}\right) = \sim_{\lambda\nu}\left(\vec{k}\right) \qquad \textbf{(I-35)}$$

Cette propriété découle directement de l'invariance de translation des matrices $F\left(\vec{k}\right)$ et $S\left(\vec{k}\right)$, qui se déduit des équations (I-22) et (I-24) en utilisant une relation entre les vecteurs de translation des réseaux direct et réciproque.

I. 2. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT « Density Functional Theory », est une méthode de la chimie quantique. Les bases de DFT ont été posées en 1927 par Thomas [23] et Fermi [24] qui calculèrent l'énergie d'un atome en exprimant son énergie cinétique en fonction de la densité. En 1928, Dirac rajoute le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fut finalement rajouté par Winger. Au cours des trente dernières années, la DFT, venant compléter la méthode de Hatree-Fock, s'est révélée comme particulièrement performante, elle apporte une réponse adéquate par un traitement *ab initio* de ce type de systèmes. Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

- D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.
- Elle peut-être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents, ioniques.
- L'aspect mono-électronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde.

Le point clef de cette méthode étant l'utilisation judicieuse de la fonctionnelle densité électronique ° du système comme variable fondamentale définissant l'énergie [26, 27], alors que dans le cas des méthodes Hartree-Fock, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde Ψ.

I. 2. 1. Densité électronique

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

On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car, il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales (x, y, z) ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (↑, ↓) pour permettre la distribution des systèmes magnétiques. Cette quantité s'annule à l'infini ; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons *N* comme le montre l'équation suivante :

$$\begin{aligned} &\circ(\mathrm{r} \to \infty) = 0 \\ &\int \circ(\mathrm{r})dr = N \end{aligned} \qquad \textbf{(I-36)}$$

La densité électronique est riche d'informations et d'après E. Bright Wilson (1965) : « *La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires* ».

Vu l'importance de la densité électronique, plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Citons l'approche de Thomas-Fermi, la DFT à été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Shan [27, 28] consistant à exprimer toutes les contributions à l'énergie électronique totale en termes de densité électronique.

I. 2. 2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

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

« *Toute quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la seule densité électronique de l'état fondamental* ».

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [25] consiste à justifier théoriquement la relation entre le potentiel et la densité électronique. A une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique $V_{ext}(\mathrm{r})$. En fait, le potentiel est à une constante près, une fonctionnelle de la densité électronique. Ainsi pour un système à *N* électrons (positions $R_{\sim}$, charges nucléaires $Z_{\sim}$), l'hamiltonien pourra être construit à partir de la densité électronique °(r), permettant ainsi de connaître la fonction d'onde Ψ_{fond} et l'énergie E_{fond} fondamentales propres du système. L'énergie totale du système *E* [°(r)] sera donc une fonctionnelle de la densité électronique.

I. 2. 2. 2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

« *La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système dans un potentiel externe donné peut être obtenue par la minimisation de la fonctionnelle énergie* ».

Ce second théorème se base sur le principe variationnel : Honenberg et Kohn ont montré que toute énergie $E(\Psi)$, satisfaisant les limites nécessaires $°(r) \geq 0$ et $\int °(r)dr = N$ et qui est associée à un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$, est toujours supérieure ou égale à celle de l'état fondamental $E[°_0]$. Dans ce cas, l'énergie de l'état fondamental s'écrira sous la forme :

$$E[°(r)] = E'_{cin}[°(r)] + E'_x[°(r)] + \int V(r)\,°(r)\,dr + \frac{1}{2}\iint \frac{°(r')\;°(r)}{|r - r'|}\,dr'\,dr \qquad \textbf{(I-37)}$$

Les termes $\int V(r)\,°(r)\,dr$ représentent l'interaction électrostatique électron-noyau alors que le terme $\frac{1}{2}\iint \frac{°(r')\;°(r)}{|r - r'|}\,dr'\,dr$ correspond à la répulsion électrostatique électron-électron. $E'_{cin}[°(r)]$ représente l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction répartie en :

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

I. 2. 3. Théorèmes de Kohn-Sham

« *La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction* ».

L'idée de Kohn et de Sham est d'utiliser un système fictif de N électrons non interagissant, de même densité électronique que le système en interaction, et de remplacer ainsi le terme $E'_{cin}[°(r)]$ par le terme $E_{cin}[°(r)]$ représentant l'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction. Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système sans interaction a en fait plusieurs conséquences, parmi lesquelles le passage

d'une description, basée sur la fonction d'onde à *N* électrons, à une autre avec *N* fonctions d'ondes mono-électroniques.

Pour décrire l'état fondamental électronique, Kohn et Sham proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn par un système d'équations auto-cohérentes à un électron [27]. La résolution des ces dernières, appelées équations de Kohn-Sham, permet par conséquent de minimiser l'énergie $E[\circ(\mathrm{r})]$. Elles sont couplées par la densité électronique $\circ(\mathrm{r}) = \sum_{\mathrm{i}} \psi_{\mathrm{i}}(\mathrm{r})\ \psi_{\mathrm{i}}^{*}(\mathrm{r})$ inclue dans la solution obtenue d'une façon itérative. Afin d'augmenter les orbitales en terme de base de fonction d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ces dernières choisies, les orbitales sont utilisées pour déterminer la meilleur densité $\circ$ au travers du cycle auto-cohérent.

I. 2. 4. Formulation de l'échange et de corrélation

La densité de spin $\circ(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2)$ représente la probabilité de trouver deux électrons avec des spins $\pm_1$ et $\pm_2$ quelconques dans deux éléments de volume dr_1 et dr_2, dans une même région de l'espace au moyen du trou d'échange et de corrélation.

$$\circ(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2) = N(N-1)\int \cdots \int \left|\Psi(r_1, r_2, r_3, ..., r_N)\right|^2 dr_1 dr_2 .....dr_N \qquad \textbf{(I-38)}$$

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

$$\circ\left(\mathrm{r}_2^{\pm_2}, \mathrm{r}_1^{\pm_1}\right) = \circ(\mathrm{r}_{2/1}) \qquad \textbf{(I-39)}$$

signifiant que la probabilité de trouver l'électron désigné par l'indice "2" de spin σ_2 en r_2 est affectée (*en fait diminuée*) de celle de trouver l'électron d'indice "1" de spin σ_1 en r_1 par rapport à un gaz d'électrons indépendants. Si l'on développe $\rho(\boldsymbol{r}_{2/1})$, on obtient la matrice densité à deux corps, i.e. impliquant deux centres d'intégration et se développe en :

$$\begin{aligned} \circ\left(r_{2/1}\right) &= \circ\left(r_1\right).\left[\circ\left(r_2\right) + \circ_{xc}^{trou}\right] \\ &= \circ\left(r_1\right)\circ\left(r_2\right) + \circ\left(r_1\right)\circ_{xc}^{trou} \end{aligned} \qquad \textbf{(I-40)}$$

Dans cette dernière équation (I-40) on reconnaît dans le premier terme l'interaction coulombienne entre deux densités électroniques comme celle décrite dans l'approximation de Thomas-Fermi. La nouveauté est dans le deuxième terme qui, par sa formulation, traduit l'interaction d'une densité électronique avec celle d'un trou appelé trou d'échange-corrélation. Tout en étant moins aisé à imaginer que le premier terme, on introduit par là l'expression mathématique du trou d'échange-corrélation. La matrice densité ainsi définie est normalisée pour les paires d'électrons dont la désignation est généralisée à *r* et *r'* de spins σ_1 et σ_2 :

$$\sum_{\pm_1\pm_2}\iint d^3r_1 d^3r_2 \circ\left(r_1^{\pm_1}, r_2^{\pm_2}\right) = N(N-1) \qquad \textbf{(I-41)}$$

En toute rigueur, il faut formuler la densité du trou d'échange-corrélation comme il suit : $\circ_{xc}^{trou}\left(r_1, r_2\right)$ ou bien $\circ_{xc}^{trou}\left(r, r'\right)$ pour généraliser, car il tient compte des deux centres. A partir de cette écriture, on peut exprimer à nouveau l'énergie inter-électronique pour deux centres *r* et *r'* de la manière suivante :

$$\begin{aligned} V_{exe} &= \frac{1}{2}\iint d^3r d^3r' \frac{\circ(r,r')}{|r-r'|} \\ &= \frac{1}{2}\iint d^3r d^3r' \frac{\circ(r)\circ(r')}{|r-r'|} + \frac{1}{2}\iint d^3r d^3r' \frac{\circ(r)\circ_{xc}^{trou}(r,r')}{|r-r'|} \\ &= U + E_{xc} \end{aligned} \qquad \textbf{(I-42)}$$

On voit apparaître le terme attendu d'énergie électrostatique *U* et un nouveau terme, celui d'échange-corrélation, que l'on peut définir comme l'interaction d'une densité électronique avec celle probabiliste d'un trou d'échange-corrélation. Les propriétés d'un tel trou font encore l'objet de plusieurs travaux de recherche [28].

De plus on introduit un paramètre λ supplémentaire, susceptible de mieux aider à définir l'amplitude de la corrélation λ [28]. Dans la limite $\lambda = 0$ la corrélation est nulle et le système ne subit que l'interaction d'échange ; en revanche pour $\lambda = 1$ le système est entièrement corrélé. Ceci permet de réécrire la densité probabiliste en reprenant le premier terme de (I-39), généralisé à *r* et *r'* de spins σ et σ', et en introduisant le paramètre de corrélation λ :

$$\circ_{a}(r\pm, r'\pm') = \circ_{\pm}(r) n_{a}(r\pm, r'\pm') \qquad \textbf{(I-43)}$$

$n_{a}(r\pm, r'\pm')$ est la probabilité de trouver un électron de spin *σ'* dans le volume élémentaire d^3r' en *r'* pourvu qu'un électron de spin *σ* soit dans le volume d^3r en *r*.

La Figure II-1 ci-dessous décrit de façon synthétique le schéma itératif permettant la résolution des équations de Kohn-Sham.

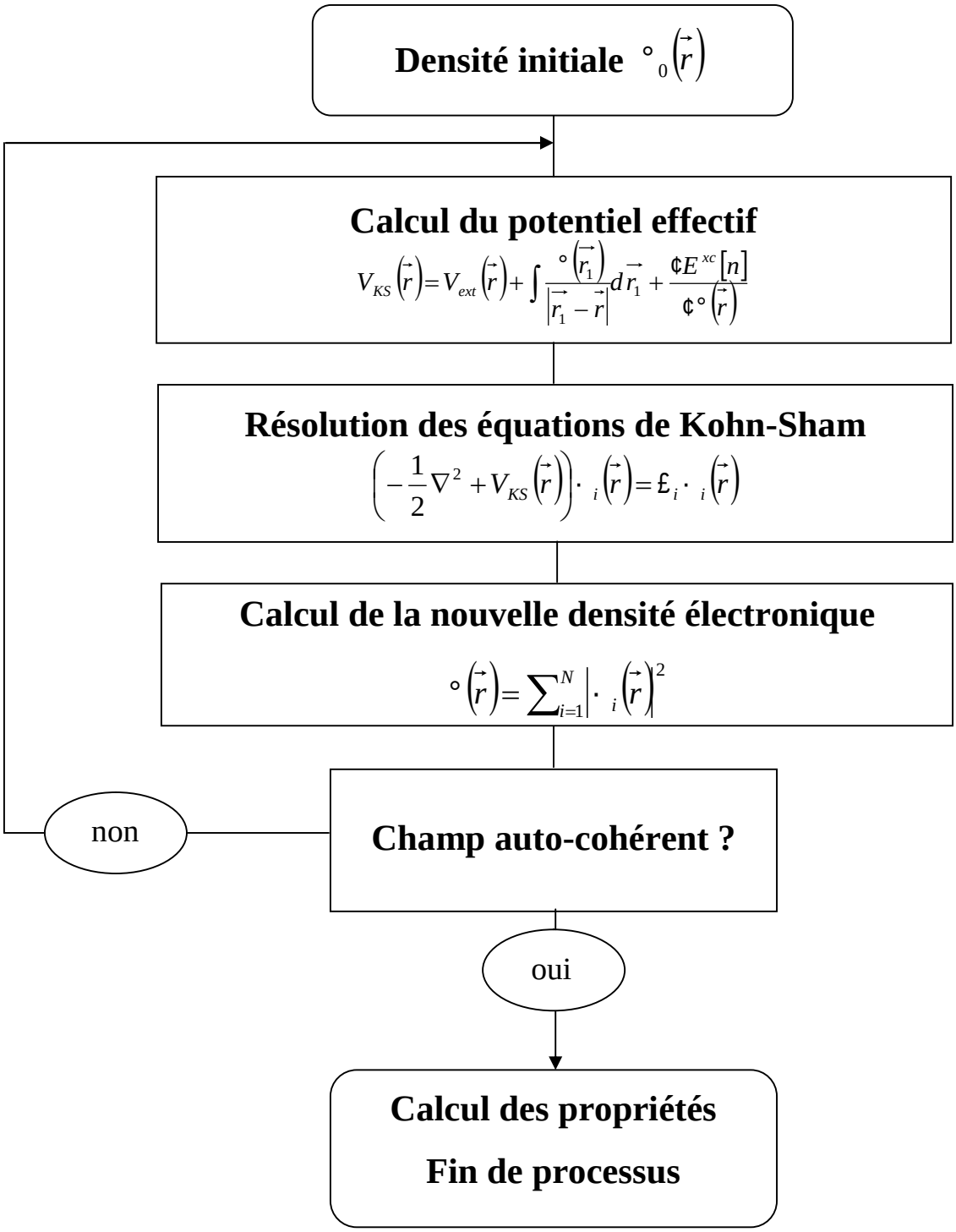


Figure I-1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations Kohn-Sham.

I. 2. 5. Fonctionnelles utilisées (approximations) en DFT

Actuellement les fonctionnelles les plus utilisées en DFT sont choisies parmi trois types.

I. 2. 5. 1. Approximation locale de la densité (LDA)

La fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} est une grandeur physique dépendante de plusieurs paramètres comme (la densité électronique, l'énergie cinétique, …). Afin d'obtenir une bonne approximation de cette fonction, elle doit reproduire au mieux les caractéristiques physiques du trou d'échange-corrélation. Elle est en fait basée sur des idées de Bloch [29] et se base sur les propriétés d'un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{xc}\left[\circ(r)\right] = \int \circ(r) \in_{xc}(r) d^3 r \qquad \textbf{(I-44)}$$

où $\in_{xc}(r)$ représente la densité d'énergie d'échange-corrélation par quasi-particule. Elle se répartit en deux termes $\in_x(r)$ et $\in_c(r)$ qui désignent respectivement l'échange et la corrélation. Cette répartition permet d'utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [30] pour le gaz homogène d'électrons :

$$\in_x\left[\circ(r)\right] = -\frac{3}{4®}\left(\frac{3}{®}\right)^{\frac{1}{3}} \int \circ(r)^{\frac{4}{3}} dr \qquad \textbf{(I-45)}$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970 [31-33]. Celle de Vosko [33] est la plus couramment utilisée aujourd'hui.

Par le concept de LDA (*local density approximation*) il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. L'énergie de corrélation d'un gaz uniforme d'électrons n'est pas déterminée exactement. Cependant, certaines expressions approchées permettent de décrire les densités électroniques faibles ou élevées. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre, la LDA, présente des inconvénients : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de cohésion, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [34]. Nous noterons que la LDA traite l'échange localement, alors que la méthode HF le traite sur tout le système rendant cette dernière mieux adaptée à ce genre de problème. Pour un système à spin polarisé, on utilise les mêmes hypothèses en se servant de la densité de l'énergie d'échange-corrélation du gaz à spin polarisé, $\in_{xc}\left(\circ_{\uparrow},\circ_{\downarrow}\right)=\int dx\circ\in_{xc}^{HEG}\left(\circ_{\uparrow},\circ_{\downarrow}\right)$. On appelle cette approximation l'Approximation de densité à spin local (LSDA) (Local Spin Density Approximation) et l'implémentation de cette méthode à la DFT est souvent appelée Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à Spin Local (LSDFT).

Cette approximation donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Par contre, elle possède un mauvais comportement asymptotique qui entraîne une mauvaise description des systèmes ioniques et une description erronée des dissociations.

I. 2. 5. 2. L'approximation non-locale du gradient généralisé GGA

Depuis 1985, d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles dites non-locales prennent en compte à la fois, la densité électronique et son gradient d'où le nom « Generalized Gradient Approximation ». D'une façon générale, elles peuvent être décrites par la relation suivante [35] :

$$E_{xc}\left[\circ(r)\right]=\int\in_{xc}^{GGA}\left(\circ(r),\left|\nabla\circ\right|(r)\right)dr \qquad \textbf{(I-46)}$$

Où $\in_{xc}^{GGA}$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de $\in_{xc}^{GGA}$.

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Les fonctionnelles d'échange les plus connues et les plus utilisées on peut citer celle Becke (B88) [36] et de Perdew et Wang (PW91) [37]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [38], de Lee, Yang et Parr (LYP) [39] et de Perdew et Wang (PW91) [37]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

I. 2. 5. 3. Fonctionnelles hybrides pour le calcul moléculaire

Au début des années 1990, des chercheurs ont pu introduire des fonctionnelles hybrides ou dite méthodes mixtes, qui sont couramment utilisées dans les calculs de chimie quantique et commencent à l'être par les physiciens. Ces fonctionnelles font souvent intervenir des paramètres empiriques dans l'expression de l'Hamiltonien, de sorte que certains leur dénient le qualificatif de *ab initio*. Il s'agit d'utiliser tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [40]. Parmi ces méthodes mixtes, la méthode B3LYP [41] est très utilisée par les chimistes. B3LYP signifie que l'énergie d'échange est calculée par la méthode de Becke à trois paramètres et les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient par la méthode de Lee, Yang et Parr [39].

Donc l'objectif des méthodes utilisant des fonctionnelles hybrides est de mélanger les énergies d'échanges calculées de manière exacte comme dans la méthode HF avec celles obtenues par des méthodes de la DFT afin d'obtenir le meilleur résultat dans la description du système.

Ainsi, l'expression de l'énergie d'échange corrélation dans la méthode B3LYP est motionné comme suit :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_0\left(E_x^{HF} - \in_x^D\right) + a_x\left(E_x^{B88} - \in_x^D\right) + a_c\left(E_c^{LYP} - E_c^{VWN}\right) \qquad \textbf{(I-47)}$$

Où E_{xc}^{LSDA} est la fonctionnelle d'échange-corrélation de type de l'approximation de densité à spin local (LSDA), E_x^{HF} est la fonctionnelle d'échange de type Hatree-Fock, E_x^{B88} est la fonctionnelle d'échange, aussi de type gradient corrigé de Becke [36], E_c^{LYP} est la fonctionnelle de corrélation de type de Lee, Yang et Parr (LYP) [39] et E_c^{VWN} est l'énergie de corrélation calculée en utilisant la méthode de Vosko, Wilk et Nusair [33]. Les valeurs suivantes pour les trois paramètres a_0 = 0,20, a_x = 0,72 et a_c = 0,81 ont été déterminées par optimisation des énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, affinités électroniques ou protoniques d'un ensemble de molécules tests [42]. Ces paramètres peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels.

Reiher a proposé une nouvelle paramétrage de cette dernière fonction, appelée B3LYP*, diminuant la contribution d'échange de 0,20 à 0,15 [43]. Contrairement à la GGA, elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires à base de métaux de transition et de ligands.

Notons qu'au cours de ce travail, nous avons utilisé essentiellement les fonctionnelle**s** B3LYP comme il est décrit dans le chapitre suivant.

I. 3. Mise en œuvre numérique

Parmi les codes utilisant la DFT, il existe des différences d'ordre technique, si bien que certains conviennent mieux que d'autres selon les types de propriétés que l'on veut étudier.

La première distinction importante intervient lorsque l'on compare les méthodes 'tout-électron' à celles basées sur l'utilisation de pseudo-potentiels. Les premières méthodes (WIEN2k et CRYSTAL) prennent en compte et réajustent à chaque itération les fonctions d'ondes tout-électron de chaque atome à partir de l'état 1s, tandis que dans les deuxièmes méthodes (SIESTA et ABINIT), seuls les électrons de valence sont explicitement inclus dans les équations, *i.e.* les états de cœur profonds sont exclus du traitement.

I. 3. 1. Bases utilisées dans le calcul moléculaire

Les quatre types de fonctions de base ou orbitales atomiques les plus utilisées sont :

- Les orbitales de type Slater ou STO « Slater Type Orbitals » [45] ;
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO « Gaussian Type Orbitals » [46] ;
- Les fonctions de base numérique ;
- Les ondes plane.

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

$$¡^{STO}(r,¯,¤) = NY_{l,m} r^{n-1} e^{-,r} \qquad \textbf{(I-48)}$$

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

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

$$¡(r, R_A) = P(r - R_A) \sum_P d_{P«} g_P(\sim_{P«}, |r - R_A|) \qquad \textbf{(I-49)}$$

La définition de $P(r)$ et g_P sont données comme suit :

$$\begin{aligned} P(r) &= cx^n y^m z^l \\ g_P(\sim, r) &= e^{-\sim r} \end{aligned} \qquad \textbf{(I-50)}$$

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

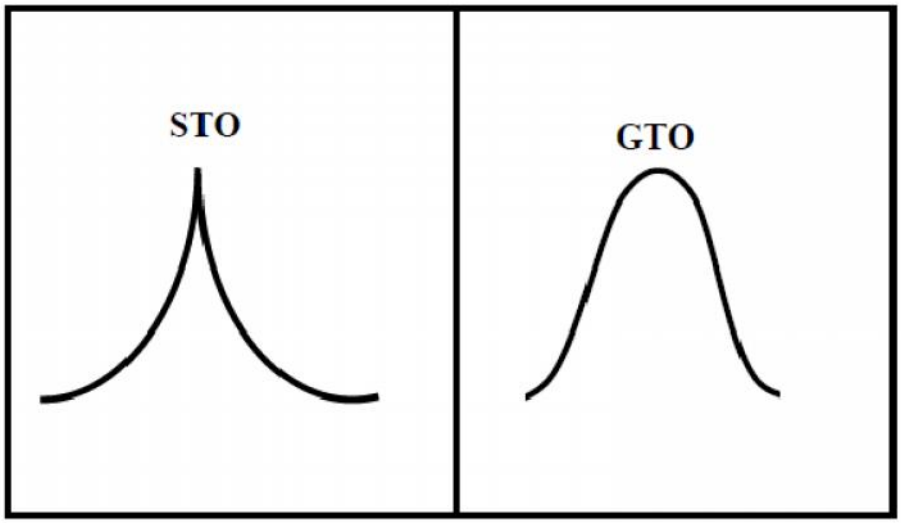


Figure I-2 : Comparaison entre une STO et une GTO.

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

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

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

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

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

Les bases désignées par Pople [46, 53] sont de type SV, caractérisées par :

* n-ijG pour les bases DZ ;
* n-ijkG pour les bases TZ.

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

La DFT permet d'obtenir le résultat à plus faible coût. Elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines. Aujourd'hui, la DFT est très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques.

Au cours de ces dernières années, de nombreux travaux effectués ont montré que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (semiconducteurs, métalliques, ioniques, organo-métalliques, organique, hybrides, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, densité électronique, potentiel électrostatique, analyse topologique ...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

Le code CRYSTAL09 [44] que j'ai utilisé pendant ma thèse dispose d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation, les fonctionnelles hybrides y sont présentes. Ce code permettant d'effectuer des calculs DFT avec des orbitales de type Gaussienne en condition périodique. Dans cette approche, le système est défini par une cellule de base répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides car elle permet de simuler des systèmes périodiques.

1. 4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté différents moyens théoriques permettant l'étude des propriétés moléculaires : les méthodes *ab-initio* et les méthodes DFT. Les différents théorèmes, approximations, fonctionnelles et bases ont fait l'objet d'études détaillés.

Ce manuscrit montre un aspect théorique basé sur différentes approches théoriques complémentaires.

Au cours de l'étude que nous avons menée, l'énergie des systèmes moléculaires a toujours été calculée dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, à l'aide de méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), offrant le meilleur compromis entre exactitude et temps de calcul. Nous avons choisi la fonctionnelle B3LYP introduite dans le code CRYSTAL09 dont la qualité est justifiée par sa fréquente utilisation dans la littérature. Les méthodes de chimie quantique ont été présentées dans ce chapitre permettent de calculer diverses propriétés électroniques des systèmes moléculaires. Au chapitre suivant, des modèles théoriques vont être présentées qui exploitent ces propriétés électroniques.

Bibliographie

[1] W. Heisenberg. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. *Z. Physics*. (1927). **43**, 172-198.

[2] D. R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Proc. Cambridge Phil. Soc*. (1928), **24**, 111-132.

[3] W. Koch and M. C. Holthausen. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH. (2000). Weinheim, Germany.

[4] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci.* (1979). **76**, 6062-6065.

[5] M. Born and J. R. Oppenheimer. On the Quantum Theory of Molecules. *Ann. Physik.* (1927). **84**, 457-484.

[6] P. L. Lions. Solutions of Hartree-Fock equations for Coulomb systems, *Comm. Math. Phys*. (1987). **109**. 33-97.

[7] F. Jensen. Introduction to computational chemistry, 1st edn. John Wiley and Sons, (1999). NewYork.

[8] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.* (1929). **34**, 1293–1322.

[9] J. L. Rivail. Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes. Savoirs actuels, InterEditions, (1989). Editions du CNRS.

[10] A. Szabo and N. S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. McGraw-Hill, (1989). New York, 466.

[11] R. M. Dreizler and E. K. V. Gross. Density functional theory: an approach to the manybody problem. Springer. (1990), Berlin Heidelberg, New York.

[12] H. Paulsen and A. X. Trautwein. Density Functional Theory Calculations for Spin Crossover Complexes *Top. Curr. Chem*. (2004). **235**, 197–219.

[13] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys*. (1951). **23**, 69–89.

[14] G. Berthier. Configurations électroniques incomplètes. 1. La méthode du champ moléculaire self-consistent et l'étude des états a couches incomplètes. *J. Chem. Phys.* (1954). **51**, 363-371.

[15] J. A. Pople and R. K. Nesbet. Self-Consistent Orbitals for Radicals. *J. Chem. Phys.* (1954). **22**, 571-572.

[16] T. Kato. Perturbation theory for linear operators. Springer. (1980).

[17] M. R. Hoffmann and H. F. Schaefer. A full coupled-cluster single double and triple models for the description of electron correlation. *Adv. Quantum Chem*. (1986). **18**, 207–279.

[18] J. Hinze and C. C. J. Roothaan. Multi-configuration self-consistent-field theory, Progress Theoret. *Phys. Suppl*. (1967). **40**, 37–51.

[19] H. Chermette. Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev*. (1998). **178-180**, 699-721.

[20] G. G. Hall. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. *Proceedings of the Royal Society London*. (1951). **A 205**, 541–552.

[21] F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. *John Wiley and Sons*, (1999).

[22] C. Kittel. Physique de l'état solide, 5e edition, Dunod (1983).

[23] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc*. (1927). **23**, 542-548.

[24] E. Fermi. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Physik*. (1928). **48**, 73–79.

[25] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev*. (1964). **B 136**, 864-871.

[26] W. Kohn. Density functional theory: Fundamentals and applications. In F Bassani, F. Fumi, et M. P. Tosi, editors, Highlights of Condensed Matter Theory (Pro-ceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"). Elsevier Science Ltd, (1985).

[27] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev*. (1965). **A 140**, 1133-1138.

[28] L. Kabalan. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux1 (2010).

[29] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid State Physics, éditions internationales Holt-Saunders Japon, (1981).

[30] P. A. M. Dirac. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Proc. Cambridge Phil. Soc*. (1930). **26,** 376–385.

[31] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems**.** *Phys. Rev.* (1981). **B 23**, 5048-5079.

[32] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the gas correlation energy. *Phys. Rev*. (1992). **B 45**, 13244–13249.

[33] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* (1980). **58**, 1200-1211.

[34] P. A. Cazade. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (2008).

[35] J. P. Perdew and K. Burke. Comparison Shopping for a Gradient-Corrected Density Functional. *Int. J. Quant Chem.* (1996). **57**, 309–319.

[36] A. D. Becke. Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev*. (1988). **A 38**, 3098–3100.

[37] J. P. Perdew. Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation, In Electronic Structure of Solids `91. P. Ziesche and H. Eschrig *Akademie Verlag, Berlin*, (1991).

[38] J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* (1986). **B 33**; 8822-8824.

[39] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev*. (1988). **B 37**, 785–789.

[40] A. D. Becke. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* (1993). **98**; 1372-1377.

[41] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys*. (1993). **98**, 5648–5652.

[42] V. Barone. *Chem.* Inclusion of Hartree-Fock Exchange in the Density Functional Approach. Benchmark Computations for Diatomic Molecules Containing H, B, C, N, O, and F atoms. *Phys. Lett*. (1994). **226**, 392-398.

[43] M. Reiher. Theoretical study of the [Fe(phen)2(NCS)2] spin-crossover complex with reparametrized density functionals. *Inorg. Chem.* (2002). **41**, 6928-6935.

[44] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zocovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco and M. Llunell. (2010). *CRYSTAL-09 User's Manual*_University of Turin, Turin.

[45] D. M. Ceperley and B. J. Alder.Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* (1980), **45**, 566.

[46] R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys*. (1971). **54**, 724-728.

[47] W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys*. (1972). **56**, 2257-2261.

[48] A. R. Williams, J. Kübler and C. D. Gelatt. Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations. *Phys. Rev.* (1979). **B 19**, 6094-6118.

[49] V. Eyert. Basic notions and applications of the augmented spherical wave method. *Int. J. Quantum Chemistry*. (2000). **77**, 1007-1031.6

[50] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism**.** *Phys. Rev.* (1990). **B 41**, 7892-7895.

[51] W. F. Van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, Gromos, Laboratory of Physical Chemistry, University of Gröningen, (1987).

[52] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of liquid*, Clarendon Press, Oxford, (1989).

[53] L. Kabalan, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2010).

Chapitre II

Diffraction des rayons X et modèles d'affinement

Introduction

Le laboratoire CRM^2 est pionnier au niveau mondial dans l'extension des analyses de la densité électronique des petites molécules aux macromolécules biologiques [1-4].

Nous présenterons dans ce chapitre les différents modèles, les méthodes utilisées pour l'étude de la densité électronique ainsi que l'analyse topologique de la densité de charge. Les propriétés physiques dérivées de la densité électronique seront établies pour caractériser les interactions intermoléculaires dans les deux composés qui sont étudiés dans ce manuscrit.

I. Caractérisation de rayonnement X

La diffraction des rayons X est une méthode expérimentale qui fournit différents niveaux d'information dépendant de la résolution des données. Une résolution de (0,8 - 1,5 Å) permet de positionner les atomes des molécules à l'état cristallin, une résolution de (0,6 - 0,9 Å) on observe la déformation du nuage électronique des atomes due aux liaisons chimiques et aux interactions intermoléculaires. Enfin à résolution (0,6 - 0,3 Å), dite subatomique, la cristallographie aux rayons X permet de quantifier cette déformation. Elle peut être ainsi utilisée pour différents types d'études : les sels minéraux, les sels inorganiques, les molécules organiques, les composés hybrides, les organométalliques, les protéines.

Dans nos expériences, les mesures de diffraction des rayons X à haute résolution sur monocristal ont été réalisées au laboratoire CRM^2 à l'aide du diffractomètre à quatre cercles : Kappa CCD APEX II diffractomètre (Bruker-Nonius), utilisant la radiation monochromatique Kα du molybdène (λ=0,71073 Å) obtenue à partir d'une tension de 50 kV et d'une intensité de 35 mA. Le diffractomètre est équipé d'un dispositif cryogénique à jet d'azote gazeux (l'azote liquide est fabriqué au sein du service commun de l'Université de Lorraine-Nancy), ce qui nous a permis de réaliser les expériences à basse température (T = 100K) pour les deux composés décrits ci-après. Les images de diffraction collectées ont été intégrées avec le logiciel DENZO [5]. De plus, les intensités mesurées sont entachées d'erreurs, ce qui se répercute sur la densité électronique lors de la reconstruction par transformée de Fourier. Ces intensités ont été corrigées du phénomène d'absorption à partir de l'indexation des faces du cristal utilisé par le programme CrysAlisPro [6]. A l'issue de ce traitement des données, les réflexions équivalentes ont été moyennées (programme SORTAV [7]) pour obtenir les réflexions uniques qui ont été utilisées pour résoudre la structure cristalline dans le modèle d'atomes indépendants (« Independant Atom Model »), puis pour construire le modèle de densité électronique tel qu'il est décrit dans la partie ci-dessous.

II. La diffraction des rayons X [8]

La diffraction des rayons X par un monocristal comme toutes les ondes électromagnétiques, est un phénomène d'interaction particule-matière. On effet l'échantillon est exposé à un faisceau de rayon X ce qui va déclencher deux phénomènes « la diffusion et l'absorption ». Dans les expériences de diffraction, nous nous intéressons essentiellement à la diffusion élastique Thomson, c'est-à-dire à la diffusion sans changement d'énergie entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Les calculs se feront dans l'approximation cinématique de la diffraction, en considérant le détecteur loin du cristal, avec conservation de l'énergie du faisceau incident et sans diffusion multiple. L'amplitude diffusée par un électron libre placé à l'origine pour un faisceau non polarisé est donnée par la relation suivante :

$$\tilde{E}_e = -E_0 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e C^2} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}} e^{i\left(\omega t - \vec{K}.\vec{R}\right)} \qquad \text{(II-1)}$$

Où E_0 l'amplitude incidente, m_e et e la masse et la charge de l'électron, C la vitesse de la lumière dans la vide, ε_0 la permittivité du vide ou longueur de diffusion Thomson, R la distance du cristal au détecteur ω la pulsation et $\vec{K}$ le vecteur d'onde.

Sachant que l'interaction des rayons X avec les protons des atomes est 1840 plus faible, ce qui en résulte que la participation des noyaux à la diffusion de rayons X est négligeable.

On posera dans la suite $r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e C^2}$ et $\vec{H} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$ le vecteur de diffusion avec λ la longueur d'onde et respectivement $\vec{S}$ et $\vec{S}_0$ les vecteurs de propagation unitaires incident et diffusé.

L'amplitude diffusée par un électron placé à une distance $\vec{r}$ de l'origine (Figure II-1) devient ainsi:

$$\tilde{E}_e = -E_0 \frac{r_e}{R} e^{i\left(\omega t - \vec{K}.\vec{R}\right)} \sqrt{\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}} e^{2\pi i\left(\vec{H}.\vec{r}\right)} \qquad \text{(II-2)}$$

$2\pi\vec{H}.\vec{r}$ représentant la différence de phase entre l'onde diffusée à l'origine et celle diffusée au point définit par $\vec{r}$.

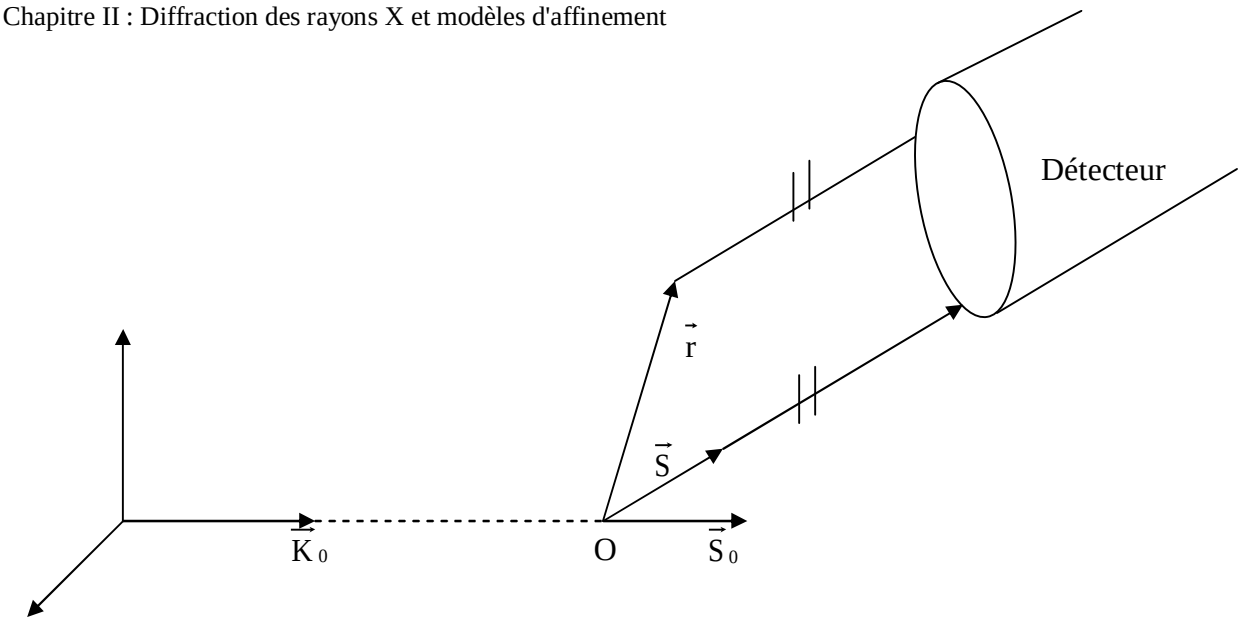


Figure II-1. Diffusion par un électron libre.

Considérons un atome j dans un échantillon cristallin de volume V dont la position est définie par le vecteur $\vec{r}_j$ telle que: $\vec{r}_j = \vec{a}x_j + \vec{b}y_j + \vec{c}z_j$. Le point O est choisi comme l'origine des coordonnées (Figure I-2). A une distance R grande par rapport à l'échantillon l'atome j va donner au point P loin du cristal une onde sphérique diffusée dont l'amplitude est proportionnelle à la densité électronique locale $\rho(\vec{r}_j)$.

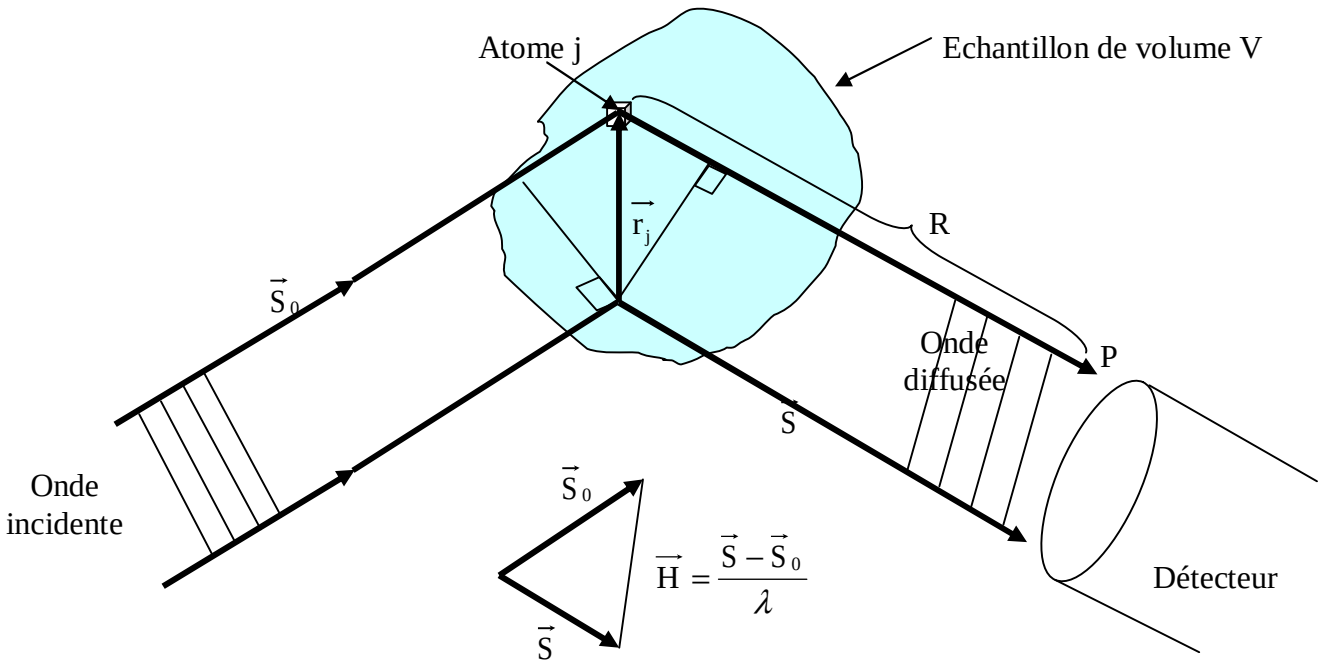


Figure II-2. Diffusion par l'atome en position $\vec{r}_j$ dans un échantillon cristallin.

III. Modélisation de la densité électronique

Les intensités des réflexions de Bragg $\left(I\left(\vec{H}\right)\right)$ sont récupérées dans une mesure de diffraction des rayons X. On pratique une correction des phénomènes d'absorption, de Lorentz et de polarisation du faisceau, ces intensités mesurées permettent d'obtenir les modules des facteurs de structure $\left|F\left(\vec{H}\right)\right|$ ($I \propto F^2$) qui sont utilisés pour la détermination structurale, puis pour le paramétrage de la distribution électronique des atomes. La densité électronique totale est obtenue par sommation de Fourier des facteurs de structure $F\left(\vec{H}\right)$ sur toutes les réflexions collectées ($\vec{H}$ associé à un plan (hkl)) :

$$\rho\left(\vec{r}\right) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} \left|F\left(\vec{H}\right)\right| \exp\left(-2\pi\pi i\vec{H}.\vec{r}\right) \exp\left(i\,\varphi_{\vec{H}}\right) \qquad \text{(II-3)}$$

Les phases des facteurs de structure $\varphi_{\vec{H}}$ ne sont pas données par les mesures expérimentales, elles sont déterminées indirectement à partir de la construction du modèle structural et de la distribution électronique de chaque atome j, ce qui, dans l'espace réciproque, va se traduire par l'expression,

$$F\left(\vec{H}\right) = \left|F\left(\vec{H}\right)\right| \exp\left(i\,\varphi_{\vec{H}}\right) = \sum_{j=1}^{N_{AT}} f_j^{AT}\left(\vec{H}\right) . T_j\left(\vec{H}\right) \exp\left(-2\pi\pi i\vec{H}.\vec{r}_i\right) \qquad \text{(II-4)}$$

où la sommation se réalise sur tous les atomes de la maille (N_{AT}) situés aux positions $\vec{r}_i$. $f_j^{AT}\left(\vec{H}\right)$ est le facteur de diffusion atomique et le terme $T_j\left(\vec{H}\right)$ est le facteur d'agitation thermique atomique.

La détermination structurale se réalise en deux phases, une première qui correspond à la solution approximative de la structure cristalline (nous avons utilisé les méthodes directes à l'aide du programme SIR [9] implanté dans le programme WinGX [10]), et une deuxième qui correspond à l'affinement de la structure. Cette deuxième phase s'effectue par la méthode des moindres carrés, en minimisant par itérations successives la fonction :

$$\chi^2 = \sum_{\vec{H}} w_H \left[\frac{1}{K}\left|F_{obs}\left(\vec{H}\right)\right| - \left|F_{cal}\left(\vec{H}\right)\right|\right]^2 \qquad \text{(II-5)}$$

où K étant le facteur d'échelle qui permet de mettre les modules des facteurs de structures observés et calculés à la même échelle, ces derniers étant mesurés à une échelle arbitraire. Le coefficient w_H représente un facteur de pondération défini pour chaque réflection $\left| F_{obs}\left(\vec{H}\right)\right|$.

En ce qui concerne les affinements de la densité électronique qui vont suivre, le facteur de pondération vaut $w_H = 1/\sigma^2(F_{obs})$ qui est appliqué pour les petites molécules. Dans la procédure d'affinement, le rôle de ce paramètre est de donner un poids similaire aux réflexions faibles et aux réflexions fortes, et de diminuer l'influence des réflexions de forte incertitude relative par rapport à celles de faibles incertitudes.

III. 1. Les modèles de distribution de charge

Le modèle de distribution électronique utilisé durant un affinement dépend du type de système, de la résolution (discuté avant) et de la qualité des données. Le modèle tente de s'ajuster contre les données expérimentales avec plus ou moins de degrés de liberté et donc plus ou moins de précision (ou détail). Tous les affinements sont traités avec les logiciels de cristallographie de la suite MoPro (constituée du logiciel d'affinement MoPro [11, 12] et du module VMoPro [13] pour le calcul de propriétés dérivées).

III. 2. Modèle d'atomes indépendants (IAM)

Ce modèle est le plus utilisé dans la cristallographie macromoléculaire. Les atomes sont supposés être indépendants les uns par rapport aux autres (ils n'interagissent pas entre eux), et donc leurs distributions électroniques correspondent à des atomes isolés, neutres et situés dans le vide. La distribution de la densité électronique de chaque atome est par conséquent non-déformée et présente une symétrie sphérique centrée sur le noyau. La pro-molécule correspond à la superposition des atomes indépendants dont leurs distributions électroniques, à symétrie sphérique, sont centrées sur leurs noyaux. La densité électronique $\rho^{pro}\left(\vec{r}\right)$ est donc déterminée par la somme de la densité des atomes indépendants constituant la molécule :

$$\rho^{pro}\left(\vec{r}\right) = \sum_{j=1}^{N_{AT}} \rho_j^{ATsph}\left(\left|\vec{r} - \vec{r}_j\right|\right) \qquad \text{(II-6)}$$

chaque atome contribuant par l'addition de deux termes,

$$\rho_j^{ATsph}\left(\vec{r}\right) = \rho_j^{Coeur}\left(\vec{r}\right) + N_j^{val}\,\rho_j^{val}\left(\vec{r}\right) \qquad \text{(II-7)}$$

où $\rho_j^{Coeur}(\vec{r})$ et $\rho_j^{val}(\vec{r})$ sont respectivement les densités des électrons de cœur et de valence (cette dernière normalisée à un électron), et N_j^{val} est le nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome j.

Ce modèle, qui est très largement utilisé pour la résolution de structures cristallines, ne tient pas compte de la déformation de la densité électronique due aux interactions intra- et intermoléculaires ni aux paires libres d'électrons. Cependant, il est habituellement utilisé comme référence dans la variable $\Delta\rho = \rho_{cristalline} - \rho_{promolécule}$ pour mettre en évidence la déformation des nuages électroniques de valence due aux interactions.

III. 3. Modèle multipolaire de la densité électronique

Le modèle multipolaire a été créé pour étudier et analyser ces interactions et les déformations. Parmi les modèles proposés pour le calcul de la densité électronique le modèle de Hansen et Coppens [14] est le plus utilisé. Il décrit la densité électronique de chaque atome en trois termes,

$$\rho_{atom}(r) = \rho_{core}(r) + P_{val}\ \kappa^3\ \rho_{val}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3\ R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^{l} P_{lm\pm}\ y_{lm\pm}(\theta,\varphi) \quad \text{(II-8)}$$

- Le premier terme à symétrie sphérique des électrons de cœur $\rho_{core}(r)$ qui est le même que dans le modèle IAM. Il est généralement indéformable et a une charge électronique fixe (nombre d'électrons de cœur).
- Le second terme à symétrie sphérique des électrons de valence a été amélioré selon le formalisme Kappa proposé par Becker et Coppens [15]. Cette amélioration permet d'affiner une population de valence P_{val} mais aussi un coefficient radial d'expansion-contraction κ du nuage électronique de valence (expansion κ p 1 et contraction κ f 1). D'après ce formalisme, la distribution de charges reste toujours sphérique mais les atomes ne sont plus nécessairement neutres. Ces deux termes sphériques de densité électronique (de cœur et de valence) peuvent être calculés aussi à partir des fonctions d'onde de Clementi [16].
- Le troisième terme est un terme de valence multipolaire qui permet de prendre en compte la nature asphérique de la distribution des électrons de valence. Ce terme est une somme de fonctions angulaires $y_{lm\pm}(\theta,\varphi)$ décrivant la population multipolaire. Les fonctions angulaires $y_{lm\pm}(\theta,\varphi)$ sont de véritables fonctions harmoniques sphériques qui sont normalisés pour la densité d'électrons. Le coefficient $P_{lm\pm}$ est la population de la densité électronique

multipolaire décrivant les électrons de valence. Le terme κ' est un second coefficient d'expansion-contraction. $R_l(k', r)$ est une fonction en général de type de Slater.

$$R_l(k', r) = \frac{\xi_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!} k'^{n_l} . r^{n_l} \exp(-\xi_l . k' . r) \qquad \text{(II-9)}$$

Où n_l et ξ_l sont des paramètres orbitalaires qui permettent le contrôle de la forme de la fonction $R_l(k', r)$.

La partie angulaire de l'équation ci-dessus, est décrite par des fonctions harmoniques sphériques réelles $y_{lm\pm}$ qui sont normalisés pour la densité d'électrons, centrées sur l'atome considéré et exprimées en cordonnées polaires (θ et φ) comme :

$$y_{lm+} = N_{lm+} P_{lm+}(\cos\theta)\cos(m\varphi) \qquad \text{(II-10)}$$

$$y_{lm-} = N_{lm-} P_{lm-}(\cos\theta)\cos(m\varphi) \qquad \text{(II-11)}$$

Les fonctions angulaires sont les véritables fonctions sphériques harmoniques qui sont les mêmes que ceux utilisés pour décrire orbitales atomiques.

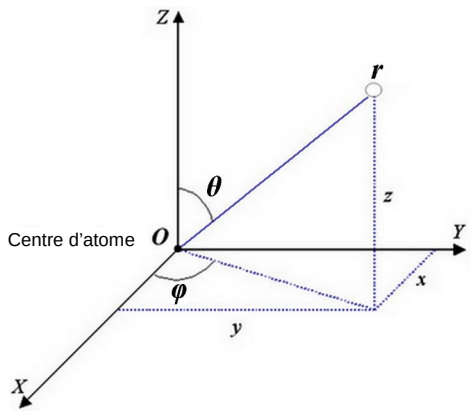
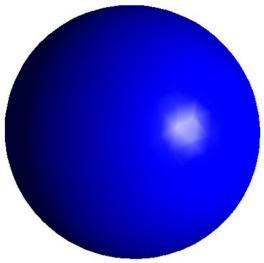


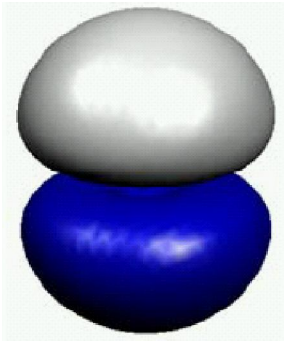
Figure II-3.: Cordonnées sphérique.

Pour le modèle multipolaire théorique la même équation est utilisée sauf qu'on utilise les facteurs de structure F_{hkl} théoriques dans l'affinement.

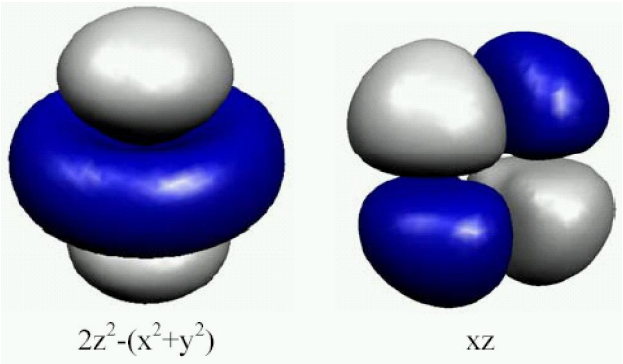
Monopole



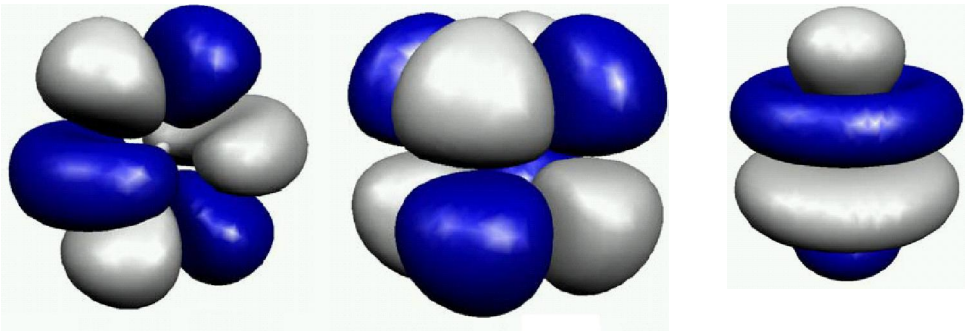
3 dipoles



5 quadrupoles



7 octupoles



9 hexa-decapoles

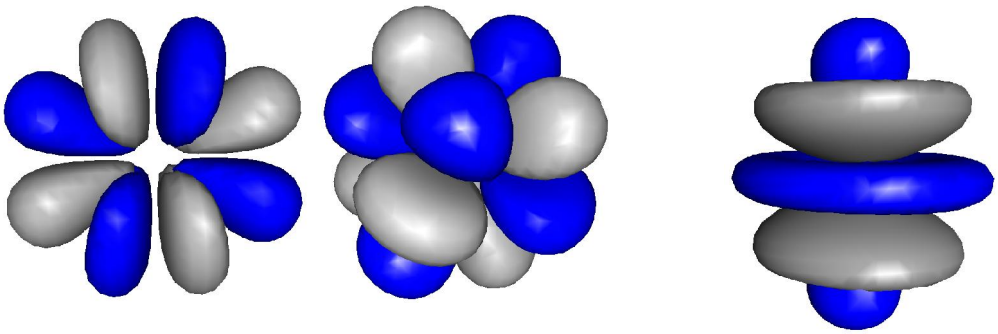


Figure II-4. Représentation graphique des multipôles, les lobes bleus et gris représentent des isosurfaces de densité d'électron respectivement positives et négatives.

III. 4. Modèle basé sur les atomes virtuels

En cristallographie des petites molécules, la distribution de la densité électronique moléculaire est généralement approchée par le modèle atome sphérique (IAM). De toute évidence, ce modèle est une approximation de la densité d'électrons dans les structures de molécules réelles. La densité électronique peut être dérivée à partir des termes de correction asphériques dans le modèle atomique (Hirshfeld, 1971; Stewart, 1976) [17, 18]. La densité d'électrons atomiques obtenus à partir du modèle multipolaire (somme de distribution de charges pseudo-atomique décrite par deux parties : d'une partie sphérique et une partie asphérique qui est la somme de plusieurs multipolaires) diffère du modèle sphérique par une accumulation d'électrons sur les liaisons covalentes. Un nouveau modèle empirique a été développé afin de reproduire les résultats d'une qualité comparable à celle du modèle multipolaire, ou la densité électronique est considérée comme une superposition d'atomes sphériques réels et virtuels.

$$\rho(r) = \sum_{atom} \rho_{core}(r) + P_{val}\, \kappa^3\, \rho_{val}(\kappa r) + \sum_{vir} P_{vir}\, \kappa_{vir}^3\, \rho_{vir}(\kappa r) \qquad \text{(II-12)}$$

Où ρ_{core} et ρ_{val} sont la densité sphérique des électrons de cœur et la densité sphérique des électrons de valence respectivement, qui peuvent être calculées à partir de calculs Hartree-Fock (HF) ou méthodes de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [19]. Le troisième terme correspond à la densité d'électrons ρ_{vir} généré par les atomes virtuels. Il montre une certaine similitude avec le second terme de l'équation Hansen & Coppens [14] : les paramètres affinés sont un P_{vir} population sphérique de valence et un coefficient de dilatation-contraction κ_{vir} généré par les atomes virtuels.

IV. Analyse et validation des modèles [20]

Nous allons dans la suite argumenter sur la base de plusieurs grandeurs et propriétés (sous forme de cartes 2D ou 3D) permettant la caractérisation de chaque modèle étudié. Ces différents indicateurs permettent de juger la qualité des résultats et aussi de poursuivre le déroulement des affinements. Ces critères sont d'excellents outils pour la validation du modèle.

IV. 1. Les facteurs d'accord

Chaque affinement tend à réduire significativement l'écart entre les facteurs de structure observés et calculés. Généralement, nous faisons appel aux facteurs d'accord calculés. Plus faibles sont les valeurs de ces facteurs d'accord, meilleur est l'accord entre le modèle et les mesures expérimentales. Les facteurs d'accord qui sont calculés par le programme MoPro [11] ont pour expression :

- Le facteur R_I qui permet de juger qualitativement l'ajustement du modèle contre les données expérimentales.

$$R_I = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| \frac{1}{K} \left| F_{obs}\left(\vec{H}\right) \right| - \left| F_{cal}\left(\vec{H}\right) \right| \right|}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{K} \left| F_{obs}\left(\vec{H}\right) \right|} \qquad \text{(II-13)}$$

- Le facteur R_w indicateur pondéré c'est une normalisation de la fonction χ^2 minimisée au cours de l'affinement.

$$R_W = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w_H \left[\frac{1}{K} \left| F_{obs}\left(\vec{H}\right) \right| - \left| F_{cal}\left(\vec{H}\right) \right| \right]^2}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{K^2} w_H \left| F_{obs}\left(\vec{H}\right) \right|^2}} = \frac{\chi^2}{\sqrt{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{K^2} w_H \left| F_{obs}\left(\vec{H}\right) \right|^2}} \qquad \text{(II-14)}$$

- Le facteur statistique GoF (goodness of fit ou test de validité de l'ajustement) permet de donner une appréciation de la qualité d »ajustement du modèle contre les observations expérimentales. Une valeur de GoF égale à 1 signifie que les écarts entre les observations et les estimations du modèle sont en accord avec les incertitudes expérimentales sur les observations. Une valeur de élevée signifiée que le modèle reproduit mal les observations expérimentales. Une valeur inférieure de GoF signifiée que le modèle est sur-affiné ou encore les incertitudes expérimentales sur les observations sont surestimées.

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w_H \left[\frac{1}{K} \left| F_{obs}\left(\vec{H}\right) \right| - \left| F_{cal}\left(\vec{H}\right) \right| \right]^2}{N_{obs} - N_{var}}} \qquad \text{(II-15)}$$

Où N_{obs} et N_{var} représentent, le nombre de données et de variables respectivement.

IV. 2. Liaisons hydrogène

La diffraction des rayons X est une technique expérimentale de choix pour caractériser la structure tridimensionnelle d'un composé à l'état cristallin, en association ou non avec d'autres molécules. La liaison hydrogène est une interaction notée A-H•••B qui peut se former d'une façon générale entre un atome d'hydrogène H lié de façon non covalente à un atome électronégatif B porteur d'un doublet d'électrons libres ou bien des électrons Π polarisables (accepteur). La liaison hydrogène est définit par les trois variables suivantes :

- La distance donneur-hydrogène : A-H.
- La distance hydrogène-accepteur : H•••B.
- l'angle donneur-hydrogène-accepteur : A-H•••B.

Plus l'interaction H•••B est forte plus l'angle A-H•••B est grand (proche de 180°) et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit (proche de 90°) [21]. La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif.

IV. 3. Densité électronique résiduelle

En plus des facteurs d'accord statistiques, il est possible de calculer la densité électronique résiduelle, et sa représentation graphique. Ces cartes sont un critère de validation du modèle qui reproduit l'écart entre les données expérimentales et le modèle. Elle est calculée à partir de la série de Fourier de différences entre les facteurs de structure mesurés et ceux obtenus à partir du modèle. Deux types de cartes résiduelles peuvent être calculés suivant le modèle utilisé (sphérique ou multipolaire), dont les équations suivantes :

$$\Delta\rho_{res}^{sph}\left(\vec{r}\right) = \frac{1}{V}\sum\left[\frac{1}{K}F_{obs}\left(\vec{H}\right) - F_{sph}\left(\vec{H}\right)\right]e^{i\varphi_{sph}}.e^{-2\pi\pi i\vec{H}.\vec{r}} \qquad \text{(II-16)}$$

$$\Delta\rho_{res}^{mul}\left(\vec{r}\right) = \frac{1}{V}\sum\left[\frac{1}{K}F_{obs}\left(\vec{H}\right) - F_{mul}\left(\vec{H}\right)\right]e^{i\varphi_{mul}}.e^{-2\pi\pi i\vec{H}.\vec{r}} \qquad \text{(II-17)}$$

Où F_{obs}, F_{sph} et F_{mul} : sont respectivement les modules des facteurs de structure observés, ceux calculés à partir du modèle sphérique et ceux calculés à partir du modèle multipolaire.

K : est le facteur d'échelle.

V : est le volume de la maille cristalline.

φ_{sph} et φ_{mul} : sont les phases associées aux facteurs de structure obtenus à partir du modèle sphérique et du modèle multipolaire.

Les cartes de densité résiduelle nous montrent les résidus qui n'ont pas été pris en compte par le modèle affiné. A haute résolution, les cartes issues du modèle multipolaire sont donc plus claires (montrent moins de pics résiduels) que celles du modèle sphérique.

La carte $\Delta\rho_{res}^{sph}$ présente la déformation de la distribution électronique due aux interactions intra et intermoléculaires qui n'a pas été décrite par le modèle IAM.

Dans le cas idéal d'un affinement, les cartes de densité résiduelle doivent être vierges de tous pics résiduel.

IV. 4. Densité électronique de déformation expérimentale [22]

La densité électronique de déformation expérimentale correspond à la synthèse des différences Fourier entre les modules des facteurs de structure mesurés associés aux phases obtenues à partir du modèle multipolaire et les modules des facteurs de structure calculés associés aux phases obtenues à partir du modèle sphérique :

$$\Delta\rho_{exp}\left(\vec{r}\right) = \frac{1}{V}\sum\left[\frac{1}{K}\left|F_{obs}\left(\vec{H}\right)\right|e^{i\varphi_{mul}} - \left|F_{mul}\left(\vec{H}\right)\right|e^{i\varphi_{sph}}\right]e^{-2\pi\pi i\vec{H}.\vec{r}} \qquad \text{(II-18)}$$

Dans le modèle multipolaire et en cas de données de haute résolution, on peut considérer que les phases des facteurs de structure observés sont égales aux phases des facteurs de structure calculés. Ces cartes de déformation de densité électronique de valence expérimentale nous permettent de mettre en évidence l'information qui relève de la distribution pour une appréciation de la qualité du jeu de données collecté.

L'objectif d'un affinement est de réduire au maximum l'écart entre les amplitudes des facteurs de structure observés et des facteurs de structure calculés par un modèle (sphérique où multipolaire) tout on ajustant les paramètres d'un modèle moléculaire pour qu'il coïncide le plus possible avec les données expérimentales.

La méthode des moindres carrés et la plus utilisée dans les programmes d'affinement (MoPro, Shelxl, …). Ou la fonction résiduelle à minimiser est donnée comme suit :

$$S = \sum_{h,k,l} w_{hkl} \left(\left| F_{obs}\left(\vec{H}\right) \right| - \left| F_{cal}\left(\vec{H}\right) \right| \right)^2 \qquad \text{(II-19)}$$

w_{hkl} est le Facteur de pondération, affecté à chaque réflexion, $w_{hkl} = 1/\sigma(I)^2$ généralement.

Les paramètres du modèle qui font l'objet d'un affinement sont les suivants

- Facteur d'échelle.

Pour chaque atome de l'unité asymétrique en position générale :

- Un (01) facteur d'occupation.
- Trois (03) coordonnées fractionnaires.
- Six (06) paramètres de déplacement atomique (pour une hypothèse harmonique anisotrope).
- Vingt quatre (24) paramètres de déformation pour un niveau hexadécapolaire (03 dipôles, 05 quadripôles, 07 octapôles et 09 hexadécapôles)
- Deux (02) paramètres de contraction/dilatation κ/κ'.

A chaque stratégie d'affinement d'un modèle, on fait appel à des restrictions et des contraintes afin de diminuer le nombre de variables affinées et faciliter ainsi la convergence de la procédure de minimisation.

V. Caractérisation de la topologique de la densité électronique

V. 1. Définition des grandeurs fondamentales (matrice Hessienne)

En plus de la présentation de la densité électronique qui permet de déterminer la qualité des données et du modèle affiné, la théorie quantique de Bader (AIM theory, 1990 [23]) permet une analyse topologique de la densité électronique. Celle-ci donne une description quantitative des atomes, des liaisons, des interactions non-liantes, de la structure électronique et de la réactivité chimique. L'analyse topologique se base sur le calcul de dérivées successives de la densité électronique dans l'espace réel décrit par la base (e_i, 1<i<3) et les points $\vec{r}$.

$$\nabla\rho\left(\vec{r}\right)=\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial\rho}{\partial x_i}\vec{e_i}=0 \qquad \text{(II-20)}$$

On cherche ici les points ou le gradient de la densité électronique s'annule, qui sont dénommés « points critiques » (CP pour « critical points »). Pour les analyser, il faut calculer la matrice Hessienne de $\rho\left(\vec{r}\right)$ en ces points critiques selon trois directions principales :

$$H_{ij}=\frac{\partial^2\rho\left(\vec{r}\right)}{\partial x_i\partial x_j}, i\leq j=1,2,3. \qquad \text{(II-21)}$$

Ses valeurs propres sont notées comme suit (λ_1, λ_2, λ_3) avec comme convention $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$. On caractérise la densité électronique aux points critiques par le couple de valeurs (ω, σ), où ω est le rang de la matrice Hessienne (nombre de valeurs propres non nulles) et σ la signature (somme algébrique des signes des valeurs propres). Pour les structures moléculaires stables, tous les points critiques sont de rang 3. Dans ce cas, on trouve quatre types différents selon les valeurs de σ qui se résume comme suit :

a) Points critiques (3, -3) : les trois valeurs propres de la matrice Hessienne sont négatives, indiquant un maximum local de la densité électronique. Ces points critiques se placent sur les positions des noyaux atomiques.

b) Points critiques (3, +3) : les trois valeurs propres de la matrice Hessienne sont positives, indiquant un minimum local de la densité électronique et sont dénommés « Point Critiques de Cycle ».

c) Points critiques (3, -1) : Deux valeurs propre sont négatives et une valeur propre positive ($\lambda_1 < \lambda_2 < 0 < \lambda_3$). Ils représentent des points du type selle et ils se placent à l'intersection entre les chemins de liaison entre les atomes et leurs surfaces interatomiques. Ces points critiques se placent par exemple sur une liaison entre deux atomes ils sont dénommés points critiques de liaison (BCP « Bond Critical Point »).

d) Points critiques (3, +1) : Une valeur propre est négative et deux valeurs propres sont positives ($\lambda_1<0<\lambda_2<\lambda_3$). Ces points critiques se placent à l'intérieur des anneaux formés par la fermeture d'une succession de chemins de liaison. La densité électronique est minimale dans le plan défini par deux des axes principaux, qui correspondent aux deux valeurs propres indiquant des courbures positives, et maximale selon la troisième direction principale, on peut les dénommer « Point Critiques de Cage ».

Pour une distribution électronique, le nombre de points critiques qui sont présents dans un cristal doit vérifier la relation de Poincaré-Hopf ci-dessus :

$$n(3,-3) - n(3,-1) + n(3,+1) - n(3,+3) = 1 \qquad \text{(II-22)}$$

V. 2. Laplacien de la densité électronique

Les matrices Hessienne générées à des points critiques est alors diagonalisable donnant trois valeurs propres λ_1, λ_2 et λ_3 déjà discutées. Leur somme correspondant est le Laplacien de la densité électronique.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{3} \lambda_i \qquad \text{(II-23)}$$

D'après la valeur du Laplacien en un point indique si la densité est localement concentrée ($\Delta\rho(\vec{r})$ p 0) ou même diluée ($\Delta\rho(\vec{r})$ f 0) toujours par rapport au voisinage de ce point.

V. 3. Ellipticité de la densité électronique

L'équation de l'ellipticité s'écrit comme suit :

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2} \qquad \text{(II-24)}$$

Elle est un indice important du type des liaisons chimiques (σ ou π). La figure I-5 représente un type de liaison C-C (σ) du composé éthane. Plusieurs travaux ont fait l'étude pour différentes liaisons (ellipticité faible ou élevée discuté par Bader 1990 [23]). Elle a été utilisée pour caractériser les réactions électrocycliques par C. S. López et al., (2005) [25].

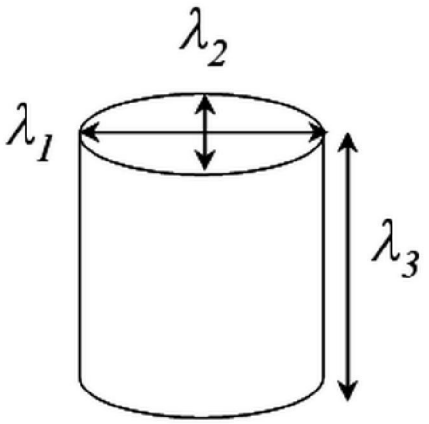


Figure II-5. Représentation des courbures d'une liaison chimique.

V. 4. Caractérisation des interactions interatomiques

L'analyse topologique de la densité électronique au point critique type (3,-1) permet de caractériser la nature de l'interaction interatomique entre deux atomes impliqués à partir des différentes propriétés topologiques (ρ, λ_i (i = 1, 2, 3), $\nabla^2\rho$) et énergétiques (les densités d'énergie cinétique G, potentielle V et totale H = G + V) de la distribution électronique.

En ce qui concerne les propriétés topologiques, tandis que ρ au point critique représente une mesure de la quantité de charge électronique partagée entre les deux atomes en interaction, les courbures λ_i reflètent le degré de tension qui apparaît sur la distribution électronique tout au long des trois directions principales. Etant donné que le point critique (3, -1) se caractérise par une topologie du type selle avec deux courbures négatives (λ_1, λ_2) et une courbure positive (λ_3), et que, par conséquent, la distribution électronique au point critique est un minimum local dans la direction de la liaison et un maximum local dans le plan de deux autres courbures, leurs magnitudes renseignent sur le degré de concentration (λ_1, λ_2) et de dilution (λ_3) local de $\rho(\vec{r})$ dans les directions respectives. La somme algébrique des trois courbures principales déterminera la valeur et le signe du Laplacien, qui indiquera la contribution dominante (concentration vs. dilution) au CP. La nature de l'interaction (à « couches partagées » ou à «couches fermées ») est associée au signe du Laplacien de la densité électronique au point critique ($\nabla^2\rho < 0$ ou $\nabla^2\rho > 0$, respectivement). En effet, si la charge électronique est partagée entre les deux atomes, la valeur du Laplacien est négative et importante sur le point critique (3, -1). Ceci exprime une concentration de charge électronique dans la région internucléaire qui se reflète par la dominance des contractions de la densité électronique vers le point critique depuis les directions perpendiculaires à la direction

d'interaction, pour regrouper la charge électronique. Notons également que la densité électronique au CP dans ce cas présente une valeur importante. Pour ce type d'interaction, les courbures négatives sont dominantes et le rapport $|\lambda_1|/\lambda_3$ est donc supérieur à 1. En outre, les interactions à couches fermées [24, 26] se caractérisent par une valeur positive du Laplacien et une densité électronique très faible au point critique, qui expriment une dilution locale de la charge électronique au point critique. Ici, le rapport $|\lambda_1|/\lambda_3$ est inférieur à 1. On trouve ces caractéristiques dans les interactions dites ioniques, de liaison hydrogène et de liaison halogène. A partir d'une fonctionnelle en ρ, $\nabla\rho$ et $\nabla^2\rho$, et pour les interactions dites à couches fermées, Abramov [27] a proposé une estimation de la densité d'énergie cinétique des électrons G(r) (à ~ 4% près de la valeur Hartree-Fock) sur des points qui se placent entre 0,5 et 2,1 Å de distance des noyaux. Sur le point critique d'interaction, la contribution de $\nabla\rho$ à la fonctionnelle s'annule et G s'écrit (en unités atomiques) :

$$G(r_{PC}) = \frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}\rho^{5/3}(r_{PC}) + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(r_{PC}) \qquad \text{(II-25)}$$

L'expression II-25 donne accès à la caractérisation expérimentale des propriétés énergétiques de la densité électronique, en particulier sur les points critiques des interactions. En effet, grâce à l'expression de Abramov [27] et au théorème local du Viriel on peut calculer la densité d'énergie potentielle des électrons (en unités atomiques) :

$$V(r_{PC}) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(r_{PC}) - 2G(r_{PC}) \qquad \text{(II-26)}$$

La densité d'énergie totale au point critique étant alors $H(r_{PC}) = G(r_{PC}) + V(r_{PC})$. Cette procédure fut utilisée pour la première fois dans une étude sur les liaisons hydrogène [28-31] et sa fiabilité a été montrée ensuite sur des complexes formés à partir des interactions H•••F [32].

VI. Caractérisation du potentiel électrostatique

Le potentiel électrostatique $V(\vec{r})$ est une propriété qui permet de fournir des informations sur la réactivité chimique ou décrire les interactions intermoléculaires. Grâce à la force électrostatique $\vec{F}(\vec{r})$ engendrée sur les lignes de champ, établies comme conséquence de $V(\vec{r})$ ($\vec{E}(\vec{r}) = -\nabla V(\vec{r})$), les molécules vont s'approcher et interagir entre elles selon certaines

directions préférentielles. Les régions électrophiles (régions de potentiel électrostatique positif) et nucléophiles (régions de potentiel électrostatique négatif) gèrent cette communication intermoléculaire et sont à l'origine des réactions chimiques. Le potentiel électrostatique est défini à partir de la distribution de charge totale par l'expression suivante :

$$V\left(\vec{r}\right)=\int\frac{\rho\left(\vec{r}\right)}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}d^3\vec{r}' \qquad \text{(II-27)}$$

A partir de la distribution de la densité électronique expérimentale, on peut déterminer le potentiel électrostatique d'un atome, d'une molécule ou d'un groupement moléculaire dans le cristal. Le potentiel électrostatique est une mesure du changement dans l'énergie quand une charge ponctuelle est déplacée de l'infini à une position dans le domaine de la distribution de charge. Si la valeur du potentiel électrostatique est négative, une charge ponctuelle +q est attirée vers la région de la distribution de charge. Si la valeur de potentiel électrostatique est positive, cela signifie que la charge ponctuelle +q va déstabiliser la région la distribution de charge proche.

Le potentiel électrostatique peut-être calculé directement à partir de la densité électronique du modèle Hansen-Coppens obtenue expérimentalement [33, 34]. En effet, dans cette procédure, le potentiel total se calcule comme l'addition des contributions atomiques, où chacune est décrite à partir d'une décomposition en trois contributions [35-38],

$$V_{at}\left(r\right)=V_{coeur}\left(r\right)+V_{val}\left(r\right)+\Delta V\left(r\right) \qquad \text{(II-28)}$$

Où $V_{coeur}\left(r\right)$, $V_{val}\left(r\right)$ et $\Delta V\left(r\right)$ sont respectivement les potentiels des électrons du cœur avec la contribution du noyau, des électrons de valence avec symétrie sphérique et des électron de valence avec une distribution non-sphérique, ils sont décrit par les expressions suivantes :

$$V_{coeur}\left(r\right)=\frac{Z}{\left|r-R\right|}-\int_0^\infty\frac{\rho_{coeur}\left(r'\right)}{\left|r-R-r'\right|}d^3r' \qquad \text{(II-29)}$$

$$V_{val}\left(r\right)=-\int_0^\infty\frac{P_{val}k^3\rho_{val}\left(kr'\right)}{\left|r-R-r'\right|}d^3r' \qquad \text{(II-30)}$$

$$\Delta V\left(r\right)=-4\pi\sum_{lm}\frac{k'P_{lm}}{2l+1}\left[\frac{1}{k'^{(l+1)}\left|r-R\right|^{(l+1)}}.\int_0^{k'|r-R|}t^{l+2}R_l\left(t\right)dt+k'^{l}\left|r-R\right|^{l}.\int_{k'|r-R|}^{\infty}\frac{R_l\left(t\right)}{t^{l-1}}dt\right]d_{lm}\left(\Omega\right) \qquad \text{(II-31)}$$

Où Z est la charge du noyau, ρ_{coeur} et ρ_{val} sont les densités électroniques du cœur et de la valence, R est la position du noyau et r' est la position de l'élément de volume relativement à R. La Figure II-6 montre la définition des différents vecteurs dans les expressions précédentes. Pour une description plus approfondie des trois termes [33].

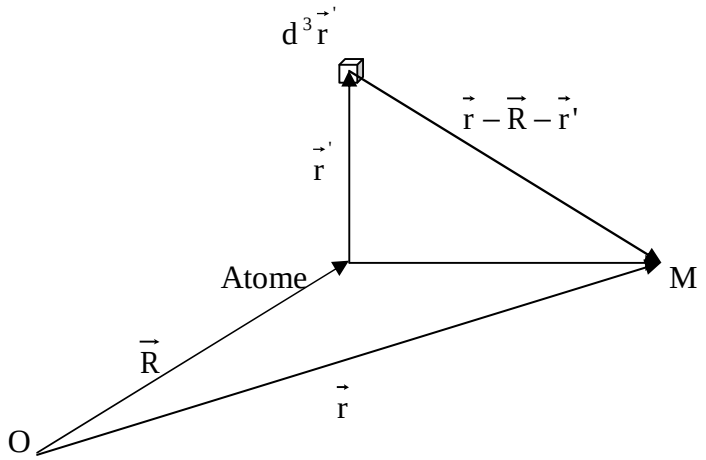


Figure II-6. Définition des vecteurs utilisés dans le calcul du potentiel électrostatique

Dans cette thèse, les cartes du potentiel électrostatique ont été calculées à l'aide du logiciel VMopro [13].

VII. Calcul du moment dipolaire [39]

Le moment dipolaire moléculaire est calculée comme une somme sur les contributions charge nette et les premiers moments de tous les atomes dans le système [40] :

$$\mu_{total} = \sum_i \mu_i + \sum \vec{r}_i q_i \qquad \text{(II-32)}$$

Où $\vec{r}_i$ est le vecteur de position du noyau mesurée à partir de l'origine au centre de la masse dans le cas de notre molécule neutre AMC-Cl. Le premier terme représente la contribution de transfert de charge et le deuxième terme la contribution résultant de la polarisation de chaque densité atomique.

Le premier moment de la distribution d'un atome d'électrons, le dipôle atomique, qui mesure le déplacement du centre de gravité de la charge négative d'un atome de la position de son noyau, est donnée par la relation suivante :

$$\mu_i = \int r_\Omega \rho(r)_i \, dr \qquad \text{(II-33)}$$

Où r_Ω est le rayon vecteur avec son origine à la position nucléaire **Ω**.

Le programme MoPro et VMoPro permettent de calculer et de visualiser le moment dipolaire.

Bibliographie

[1] C. Jelsch, V. Pichon-Pesme, C. Lecomte and A. Aubry Transferability of Multipole Charge-Density Parameters: Application to Very High Resolution Oligopeptide and Protein Structures Acta Cryst. (1998). D54, 1306-1318.

[2] S. Dahaoui, C. Jelsch, J. A. K. Howard and C. Lecomte. Charge density study of N-acetyl-L-tyrosine ethyl ester monohydrate derived from CCD area detector data. Acta Cryst. (1999). B55, 226-230.

[3] V. Pichon-Pesme, C. Jelsch, B. Guillot and C. Lecomte. A comparison between experimental and theoretical aspherical-atom scattering factors for charge-density refinement of large molecules Acta Cryst. (2004). A60, 204-208.

[4] B. Guillot, C. Jelsch, A. Podjarny and C. Lecomte. Charge-density analysis of a protein structure at subatomic resolution: the human aldose reductase case. Acta Cryst. (2008). D64, 567-588.

[5] Z. Otwinowski, W. Minor, DENZO-SMN, in Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A, Vol. 276 (Eds: C. W. Carter Jr, R. M. Sweet), New York: Academic Press, (1997), pp 307-326

[6] CrysAlis, Oxford Diffraction Polar Sp., CCD data Redution GUI, version 1, 117, 27p5 beta.

[7] R. H. Blessing, Data Reduction and Error Analysis for Accurate Single Crystal Diffraction Intensities. Crystallogr. Rev. (1987), 1, 3-58. sortav

[8] E. E. Bendeif. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I (2006).

[9] M. C. Burla, M.Carmalli, G. Cascarano, C. Giaccovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Vittorbo, SIR88 - a direct-methods program for the automatic solution of crystal structures. J. Appl. Cryst. (1989), 22, 389-393.

[10] L. J. Farrugia. WinGX suite for smallmolecule single-crystal crystallography J. Appl. Cryst. (1999). 32, 837-838.

[11] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C.Lecomte. Advances in protein and small-molecule chargedensity refinement methods using MoPro. J. Appl. Cryst. (2005). 38, 38–54.

[12] L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte and C. Jelsch. Refinement of proteins at subatomic resolution with MoPro. J. Appl. Cryst. (2001). 34, 214–223.

[13] B. Guillot. MoProViewer: a molecular viewer for the MoPro charge density analysis program. Acta Cryst. (2011). A67, C511-C512.

[14] N. K. Hansen and P. Coppens. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets. Acta Cryst. (1978). A34, 909–921.

[15] P. J. Becker and P. Coppens. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. III. Non-spherical crystals and anisotropy of extinction Acta Cryst. (1975). A31, 417–425.

[16] E. Clementi and C. Roetti. Basic Functions and heir Coefficients for Ground and Excited States of Neutral and Ionised atoms, Z ~ < 54. C. AT. Data Nucl. (1974). Data Tables 14, 177.

[17] F. L. Hirshfeld. Difference densities by least-squares refinement: fumaramic acid. Acta Cryst. (1971). B27, 769–781.

[18] R. F. Stewart. Electron population analysis with rigid pseudoatoms. Acta Cryst. (1976). A32, 565–574.

[19] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. B. (1964). 136, 864–871.

[20] B. Fournier. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I (2010).

[21] L. Pauling. The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca : NY. (1939). P.2-3; P.29.

[22] T. T. T. Bui. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I (2010).

[23] R. F. W. Bader. Atoms in Molecules – a Quantum Theory, Oxford Univ.Press, 1990.

[24] Ewald Prize awarded to Professor Philip Coppens. Acta Cryst. (2005). A61, 300.

[25] C. S. López, O. N. Faza, F. P. Cossío, D. M. York and A. R. de Lera. Ellipticity: A convenient tool to characterize electrocyclic reactions. Chem. Eur. J. (2005). 11, 1734–1738.

[26] R. W. F. Bader and H. Essén. The characterization of atomic interactions. J. chem. Phys. (1984). 80, 5, 1943-1960.

[27] Yu. A. Abramov.On the Possibility of Kinetic Energy Density evaluation from the Experimental electron-Density Distribution. Acta Cryst. (1997). A53, 264-272.

[28] E. Espinosa, C. Lecomte and E. Molins. Experimental electron dnsity overlapping in hydrogen bonds: topology vs. energetic. Chem. Phys. Lett. (1999). 745-748.

[29] E. Espinosa, E. Molins and C. Lecomte. Hydrogène bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities Chem. Phys. Lett. (1998). 285, 170-173.

[30] E. Espinosa and E. Molins. Retrieving interaction potentials from the topology of the electron density distribution: The case of hydrogen bonds. J. Chem. Phys. (2000) 113(14), 5686-5694.

[31] E. Espinosa, M. Souhassou, H. Lachekar and C. Lecomte. Topological analysis of the electron density in hydrogen bonds. Acta Cryst. (1999). B55, 563-572.

[32] E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero and E. Molins. About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-sell ineractions. Chem. Phys. Lett. (2001). 336, 457-461.

[33] N. Bouhmaida, N. E. Ghermani, C. Lecomte, A. Thalal. Modelling Electrostatic Potential from Experimentally Determined Charge Densities. II. Total Potential. Acta Cryst. (1997). A53, 556-563.

[34] N. E. Ghermani, N. Bouhmaida and C. Lecomte. Modelling electrostatic potential from experimentally determined charge densities. I. Spherical-atom approximation. Acta Cryst. (1993). A49, 781-789.

[35] N. E. Ghermani, N. Bouhmaida and C. Lecomte. (1992). ELECTROS: Computeur Programs to Calculate Electrostatic Properties from High Resolution X-ray Diffraction.

[36] N. E. Ghermani, C. Lecomte and N. Bouhmaida. Electrostatic potential from high-resolution X-ray diffraction. Application to a pseudo-peptide molecule. Zeitschrift für Naturforschung. A, A Journal of physical sciences. (1993). 48, 91-98.

[37] R. F. Stewart. On the Mappikg Electrostatic of Properties from Bragg Diffraction Data. Chem. Phys. Lett. (1979). 65, 335-338.

[38] R. F. Stewart. Mappikg Electrostatic to Potentials from Diffraction Data. God. Jugosl. cent. kristalogr. (1982). 17, 1-24.

[39] D. C. Liebschner. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I (2010).

[40] A. Volkov, C. Gatti, Y. Abramov and P. Coppens. Evaluation of net atomic charges and atomic and molecular electrostatic moments through topo-logical analysis of the experimental charge density. Acta Cryst. (2000). A56, 252-258.

Chapitre III

Composé 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate : densité électronique, topologie, potentiel électrostatique, moment dipolaire et distance X-H

I. Introduction

Le composé 2-carboxyle-4-méthylaniline (I) (voir Figure III-1) [1], est une molécule biologiquement active intermédiaire en sciences pharmaceutiques. A partir de ce composé, une variété de dérivés a été synthétisée qui pourraient être des agents potentiels anti-cancers pour la chimiothérapie [2-5]. Cette substance (numéro CAS: 2341-78-8) est irritante pour les yeux, la peau et peut ainsi causer une irritation des voies respiratoires. Le composé (I) a été acheté chez Aldrich et est présenté comme une poudre légère de couleur jaune.

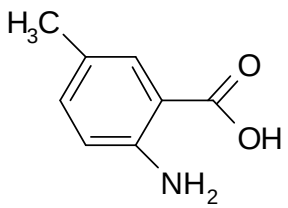


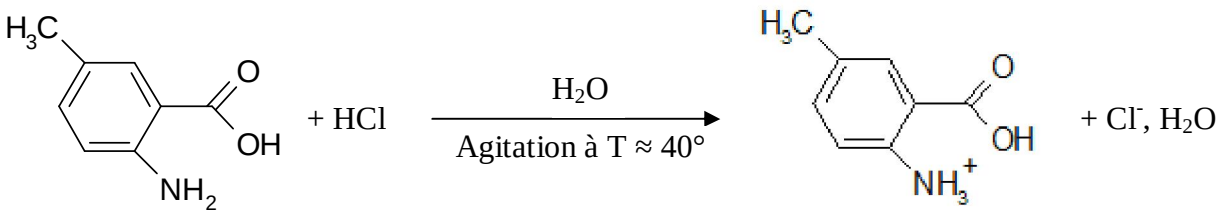
Figure III-1. Structure chimique du composé I.

La combinaison des composés organiques, plus particulièrement les acides aminés, avec les acides minéraux donne naissance à de nouveaux composés dits hybrides. Ces composés peuvent présenter des propriétés physiques intéressantes [6, 7].

II. Partie expérimentale

II. 1. Cristallisation

A une quantité de 2-carboxyle-4-methylaniline préalablement dissoute dans de l'eau distillée on rajoute de l'acide chlorhydrique (1M) avec un rapport molaire 1/1, la solution est laissée sous agitation pendant quelques minutes à une température de 40°C, l'évaporation lente sous une hotte à température ambiante conduit, après une semaine environ, à des cristaux prismatiques jaunes.



II. 2. Protonation du cation organique

L'utilisation de l'acide chlorhydrique fort laisse prévoir une libération complète des protons ce qui induit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le site susceptible d'accepter (le groupement amine $–NH_2$), comme le montre la figure suivante au dessus (et ça donne $–NH_3^+$).

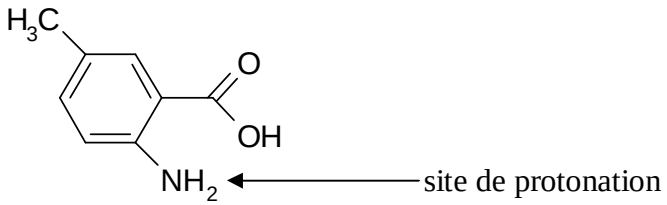


Figure III-2. Site de protonation de l'acide 2-carboxyle-4-methylaniline.

III. Caractérisation par diffraction des RX

III. 1. Etude cristallographique

L'enregistrement des données de diffraction du composé étudié à température cryogénique (100K) a été réalisé au laboratoire CRM[2], et la résolution structurale a conduit à une structure formée d'une entité cationique 2-carboxyle-4-methylanilinium, un anion de chlore (qui compense la charge positive issue de la protonation du groupement amine) et une molécule d'eau ordonnée. Nous avons procédé à cette collecte dans le but d'établir une étude de la densité électronique, des propriétés topologique, du potentiel électrostatique et du moment dipolaire ainsi, qu'une comparaison entre différents modèles calculés EXP_ELMAM, EXP_MUL et EXP_VIR.

III. 2. Enregistrement des intensités

La collection des données a été réalisée à une température de 100K à l'aide d'un diffractomètre Kappa CCD APEX II (Figure III-3) sur un monocristal de dimensions 0,24×0,19×0,13 mm. Les réflexions ont été recueillies à $\sin\theta/\lambda = 0{,}663$ Å^{-1} de résolution, utilisant la radiation monochromatique Kα du molybdène (Mo) ($\lambda = 0{,}71073$ Å). Les images de diffraction collectées ont été intégrées par le logiciel DENZO [8]. Les données de diffraction ont été moyennées (après mise à l'échelle) avec le programme SORTAV [9]. Les conditions d'enregistrement et les paramètres de maille sont consignés dans le Tableau III-1. Le composé $(NH_3C_7H_6COOH)^+$ $(Cl)^-$ (H_2O) cristallise dans le groupe d'espace $P2_{1/C}$.

Figure III-3. Présentation du diffractomètre Kappa CCD APEX II du CRM^2 utilisé pour la collecte des données de diffraction du composé :
2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate.

III. 3. Résolution et affinement de la structure

Les premières étapes d'affinements de la structure ont été effectuées à l'aide de SHELX97 [10] implanté dans le logiciel WinGX [11] utilisant le modèle sphérique IAM. Le modèle structural initial a été obtenu par les méthodes directes à l'aide du programme Sir92 [12]. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique ont été placés par calcul géométrique. Par la suite, le modèle a été transféré au logiciel de cristallographie MoPro [13, 14] avec lequel les paramètres de facteur d'échelle, de déplacement thermique et les positions atomiques de tous les atomes, dans un premier temps excepté les atomes d'hydrogène, ont été affinés jusqu'à convergence.

Tableau III-1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques :	
Formule chimique	$HOOC\text{-}C_7H_6\text{-}NH_3^{+\cdot}Cl^{-\cdot}$, H_2O
Masse molaire g/mol	205,631
Température de collecte (K)	100 (2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Radiation	Kα Mo
Monochromateur	Graphite
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Système cristallin	Monoclinique
paramètre de maille (Å, °)	a = 10,051 (4)
	b = 4,963 (2)
	c = 19,563 (15)
	β = 96,77 (2)
Volume (Å^3)	969,0(9)
Z	4
μ_{exp} (mm^{-1})	0,369
forme	prisme
Dimensions (mm)	0,24 × 0,19 × 0,13 mm
Couleur	Jaune
Conditions d'enregistrement :	Diffractomètre Kappa CCD APEX II
w scans	4,08 – 28,13°
réflexions mesurées	2368
hkl min	-13, -5, -26
hkl max	14, 7, 26
réflexions uniques / R_{int}	2276 / 0,055
Rudendence	4,3
Correction d'absorption T_{min} / T_{max}	0,9298 / 0,9711
Complétude	95,8%
Pondération	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1P)^2 + 0,01P]$, $P = (2F_o^2 + F_c^2)/3$

III. 4. Description de la structure

La structure (Figure III-4) étudiée est formée par une entité anionique (ion Cl^-) et une entité cationique monoprotonée, le 2-carboxyle-4-methylanilinium NH_3-$C_7H_6COOH^{+\cdot}$ ainsi que d'une molécule d'eau. La jonction entre l'anion minéral, le cation organique et la molécule d'eau est assurée par des liaisons hydrogène.

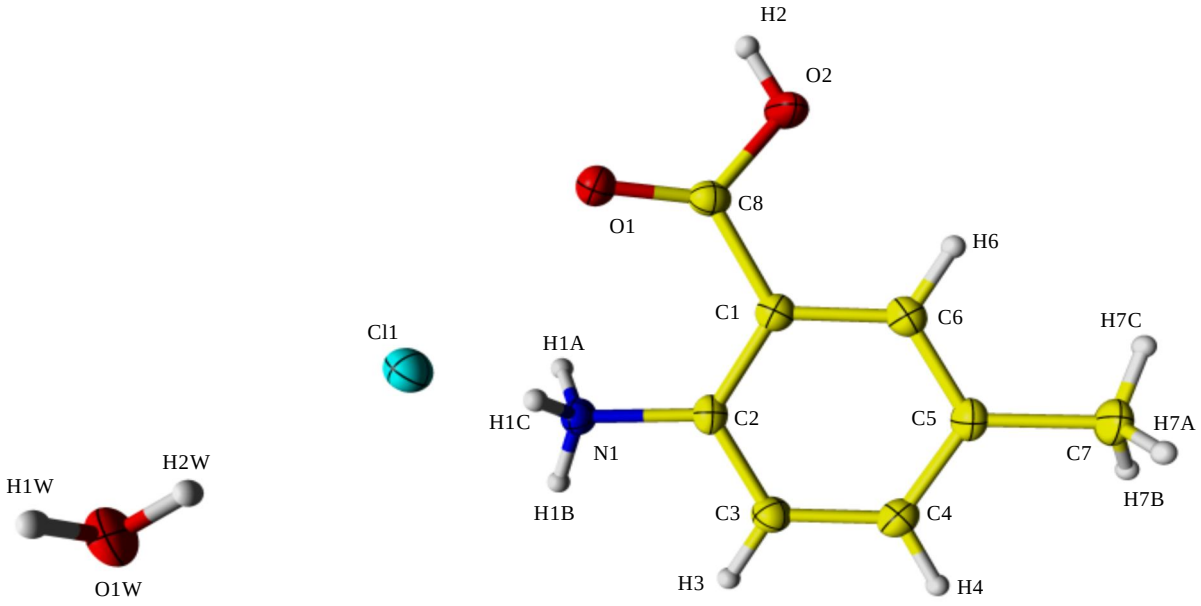
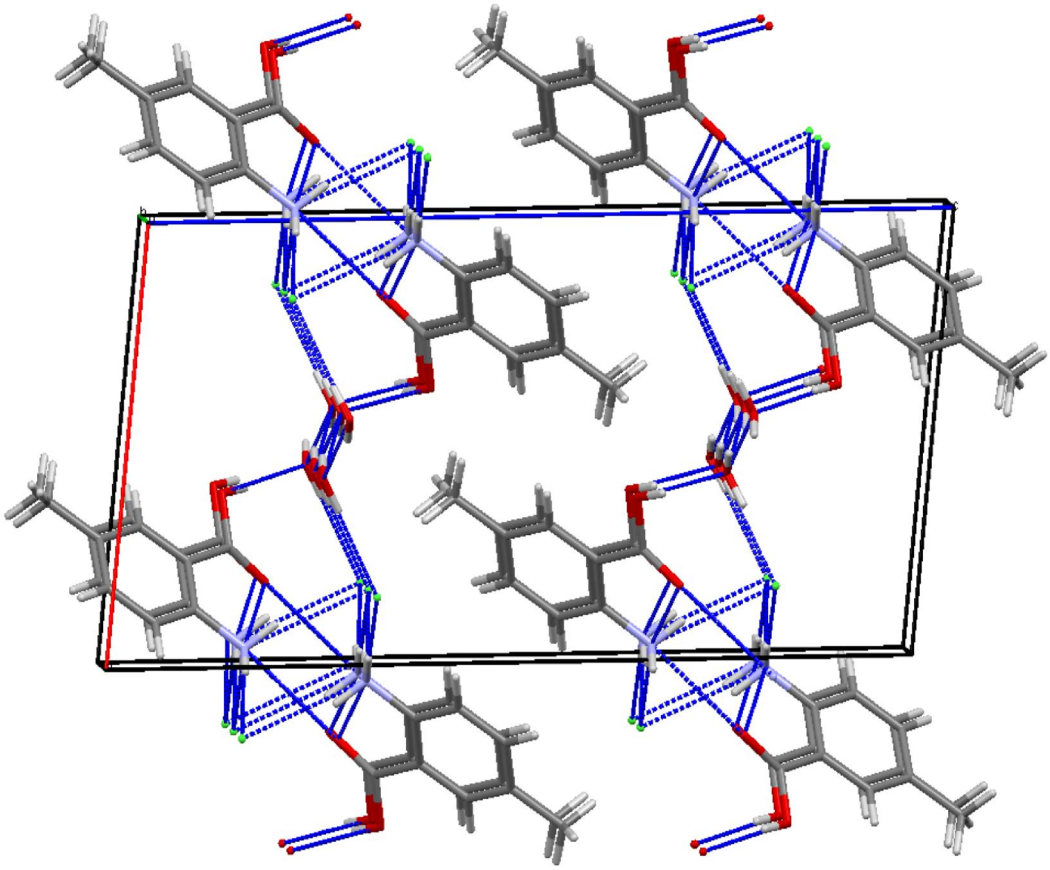


Figure III-4. Structure cristalline du composé 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate à 100K. Les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés avec une probabilité de 60% et le schéma a été généré avec le programme MoProViewer [15].

L'acide carboxylique COOH du groupement cationique est légèrement incliné par rapport au cycle aromatique par un angle de 14,7(1)° pour le modèle EXP_ELMAM. L'anion Cl^- forme trois ponts salins entre les trois atomes d'hydrogène des différents groupes NH_3^+ de cations organiques voisins $(HOOC\text{-}C_7H_6\text{-}NH_3)^+$ (voir tableau III-2). En outre, l'anion chlorure interagit avec un atome d'hydrogène de la molécule d'eau et des liaisons plus faible avec trois groupes H-C. La cohésion cristalline est également assurée par deux liaisons hydrogène O-H•••O et une liaison hydrogène N-H•••O et deux liaisons hydrogène faibles C-H•••O.



La Figure III-5 représente la projection de la structure cristalline de 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate ($HOOC\text{-}C_7H_6\text{-}NH_3^{+}\cdot Cl^{-}\cdot H_2O$) dans la direction b.

La structure étudiée est formée par une alternance de couches organiques-inorganiques dans lesquelles les cations organiques, des anions chlorure et des molécules d'eau sont reliés par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

III. 4. 1. Le cation organique

Les cations organiques sont reliés entre eux uniquement par l'intermédiaire d'une liaison intermoléculaire à partir du groupe ammonium vers le groupe carboxylique (N1-H1A•••O1) et une liaison faible entre le groupement méthyle et le groupement carboxylique (C7—H7C•••O2), pour former des doubles couches le long de l'axe c. Les doubles couches cationiques s'enchaînent en zig-zag le long de l'axe a (Figure III-6).

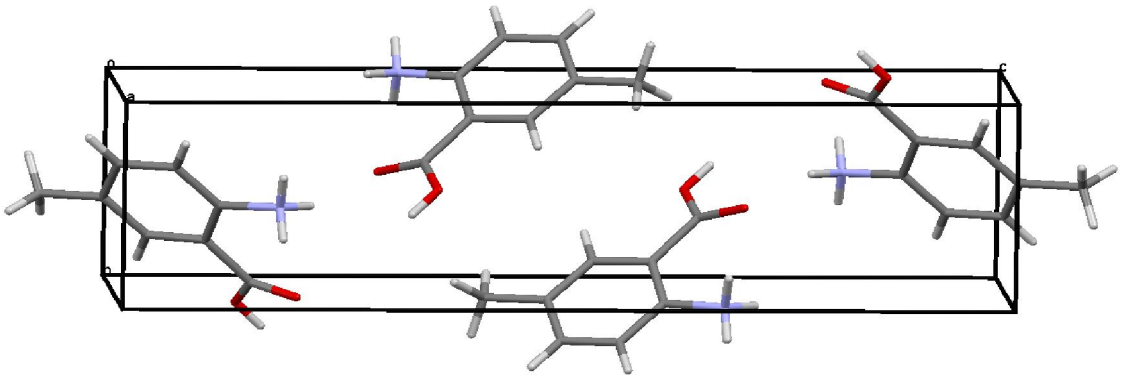


Figure III-6. Projection de l'entité cationique HOOC-C_7H_6-NH_3^+ suivant l'axe a.

Le cycle benzénique possède une bonne planéité, les liaisons C-C sont comprises entre 1,392(2) Å et 1,404(2) Å avec une valeur moyenne <C-C> de 1,399(2) Å. La moyenne des angles entre les liaisons C-C du cycle est pratiquement de 120°, mais ces angles varient sur le cycle : l'angle C1-C6-C5 entre les atomes porteurs du groupement méthyle et carboxylique est supérieur à 120° (C1-C6-C5 = 122,1(1)°), alors que le carbone porteur du groupement méthyle présente un angle inferieur à 120° (C4-C5-C6 = 117,8(1)°).

L'acide carboxylique COOH du groupement cationique est légèrement incliné par rapport au cycle aromatique par un angle dièdre entre les deux plans moyen du groupement carboxylique et celui du cycle benzénique de 14,7(1)°. Les liaisons C-OH et C=O ont pour longueurs respectives 1,332(2) et 1,215(2) Å, dénotant clairement leurs caractères respectivement simples et doubles. L'angle de liaison O1-C8-O2 a une valeur (123,7(1)°) proche de celle que prévoit l'hybridation sp^2. Les distances et les angles de liaison du cation organique sont comparables à leurs homologues cités dans la littérature [16-19].

Les caractéristiques géométriques de ces cations (Tableau III-2 et Tableau III-3) concordent avec celle de HOOC-C_7H_6-NH_3^+ dans la structure de 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate.

Tableau III-2. Les distances (Å) dans le cation HOOC-C_7H_6-NH_3^+.

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
C1	C2	1,404(2)
C1	C6	1,404(2)
C1	C8	1,497(2)
C2	C3	1,392(2)
C2	N1	1,468(2)
C3	C4	1,400(2)
C4	C5	1,399(2)
C5	C6	1,399(2)
C5	C7	1,507(3)
C8	O1	1,215(2)
C8	O2	1,332(2)

Tableau III-3. Les angles de liaisons (°) dans le cation HOOC-C_7H_6-NH_3^+.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
C2	C1	C6	118,6(1)
C2	C1	C8	121,2(1)
C6	C1	C8	120,1(1)
C1	C2	C3	120,3(1)
C1	C2	N1	121,8(1)
C3	C2	N1	118,0(1)
C2	C3	C4	119,9(1)
C3	C4	C5	121,3(1)
C4	C5	C6	117,8(1)
C4	C5	C7	121,2(1)
C6	C5	C7	121,0(1)
C1	C6	C5	122,1(1)
C1	C8	O1	123,7(1)
C1	C8	O2	112,5(1)
O1	C8	O2	123,7(1)

III. 4. 2. La molécule d'eau

La molécule d'eau joue un rôle important dans le réseau d'interactions intermoléculaires. Elle assure la cohésion et la stabilité de la structure par des liaisons hydrogène entre elles, et avec les ions. Les molécules d'eau s'enchaînent en zig-zag le long de l'axe a à c=1/4 et 3/4 (Figure III-7).

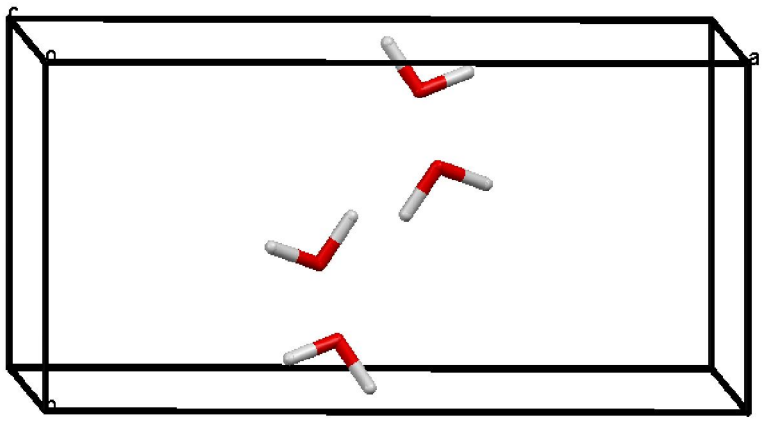


Figure III-7. Projection de la molécule d'eau suivant l'axe c.

Les caractéristiques géométriques de la molécule d'eau sont les suivantes : une distance entre l'atome d'oxygène et les deux atomes d'hydrogène égales à 0,957(1) et 0,967(1) Å pour chacune des liaisons et un angle égal à 99,65(9)°, cette dernière valeur est inférieure à l'angle conventionnel de la molécule d'eau environ 104,5°, ce qui est expliqué par les interactions forte avec le groupement carboxylique de l'entité cationique et la molécule d'eau voisine.

III. 4. 3. L'anion chlorure Cl^-

Une entité cationique est entourée par trois anions chlorure Cl^-, cette stabilité est assurée par des liaisons hydrogène faible N-H•••Cl et une liaison d'hydrogène avec la molécule d'eau O-H•••Cl. Les ions Cl^- sont situés à proximité des groupements NH_3^+ chargés positivement, ce qui contribue à la stabilisation de leurs charges négatives. Les molécules de chlorure sont représentées dans la Figure III-8.

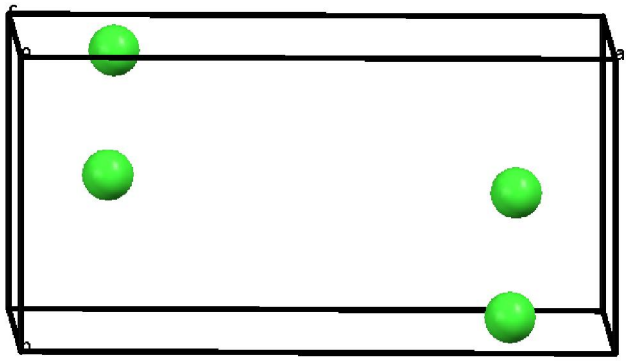


Figure III-8. Projection du Cl suivant l'axe c.

III. 5. Les liaisons hydrogène

On peut distinguer cinq types d'interactions type liaisons hydrogène: O-H•••Cl, N-H•••Cl, O-H•••O, C-H•••O et N-H•••O. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont résumés dans le Tableau III-4. Chaque molécule organique est impliquée dans cinq différentes interactions intermoléculaires. Les cations organiques sont reliés entre eux uniquement par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène forte à partir du groupe ammonium vers le groupe carboxylique (N1-H1A•••O1).

Tableau III-4. Géométrie des liaisons hydrogène dans le modèle EXP_ELMAM2.

D—H•••A	H•••A(Å)	D•••A(Å)	D-H•••A(°)
O2—H2•••OW$^{(i)}$	1,719	2,660(3)	163,5
N1—H1A•••O1$^{(ii)}$	2,417	2,729(3)	96,2
C6—H6•••O2$^{(ii)}$	2,375	2,730(3)	97,1
OW—H1•••OW$^{(iii)}$	1,980	2,916(2)	168,7
C7—H7C•••O2$^{(vi)}$	2,572	3,525(3)	149,3
OW—H2W•••Cl$^{(ii)}$	2,048	3,106(3)	176,8
N1—H1C•••Cl$^{(ii)}$	2,087	3,116(3)	173,8
N1—H1B•••Cl$^{(iv)}$	2,167	3,197(2)	174,4
N1—H1A•••Cl$^{(v)}$	2,289	3,290(5)	162,9

codes de Symétries: (i) 1-x,-y,1-z ; (ii) x,y,z ; (iii) 2-x,-y,1-z ; (iv) x,y-1,z ;
(v) 2-x,1-y,2-z ; (vi) –x,2-y,1-z.

III. 5. 1. Analyse de l'entité cationique

Le cation organique HOOC-C_7H_6-NH_3^+ est engagé dans des interactions intermoléculaires, via les groupements ammonium (–NH_3), carboxyle (-OH et –CO) et –CH (voir Tableau III-4). Il est entouré de trois autres cations organiques liés par deux liaisons C-H•••O et deux liaisons N-H•••O, de trois anions chlorure formant des liaisons hydrogène de type N-H•••Cl et une interaction avec la molécule d'eau de type de liaison O-H•••O.

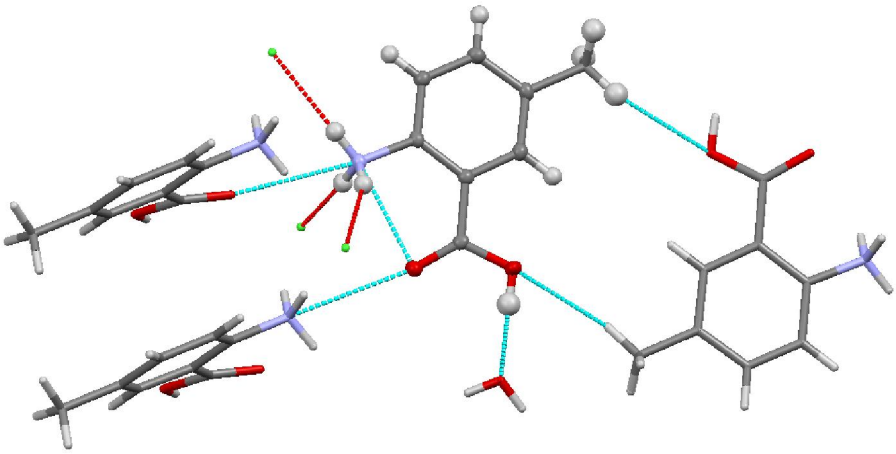


Figure III-9. Les interactions impliquant le cation organique.

III. 5. 2. Analyse de la molécule d'eau

La molécule d'eau est en interaction avec une autre molécule d'eau par une symétrie (2-x, -y, 1-z) formant une liaison hydrogène OW—H1•••OW afin de former une chaîne parallèle à l'axe c. En outre, la molécule d'eau joue le rôle d'un donneur de liaison hydrogène à l'anion chlorure et d'un rôle d'accepteur avec groupement COH de l'acide carboxylique.

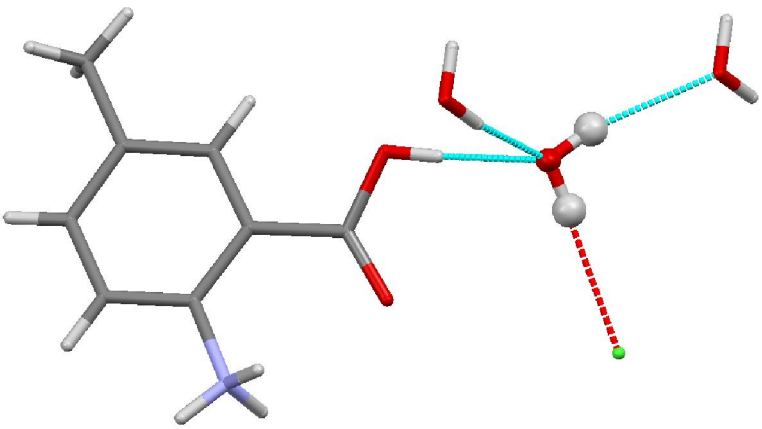


Figure III-10. Les interactions interatomiques avec la molécule d'eau.

En plus des liaisons hydrogène on trouve une liaison intramoléculaire de type C-H•••O entre le groupement carboxylique et l'atome d'hydrogène du même cycle C6-H6•••O2 égale 2,730(3) Å.

III. 5. 3. Analyse de l'anion Cl^-

L'ion chlorure est relié à trois groupements cationiques par des liaisons hydrogène de type N-H•••Cl et une liaison hydrogène de type O-H•••Cl avec la molécule d'eau (voir Tableau III-4).

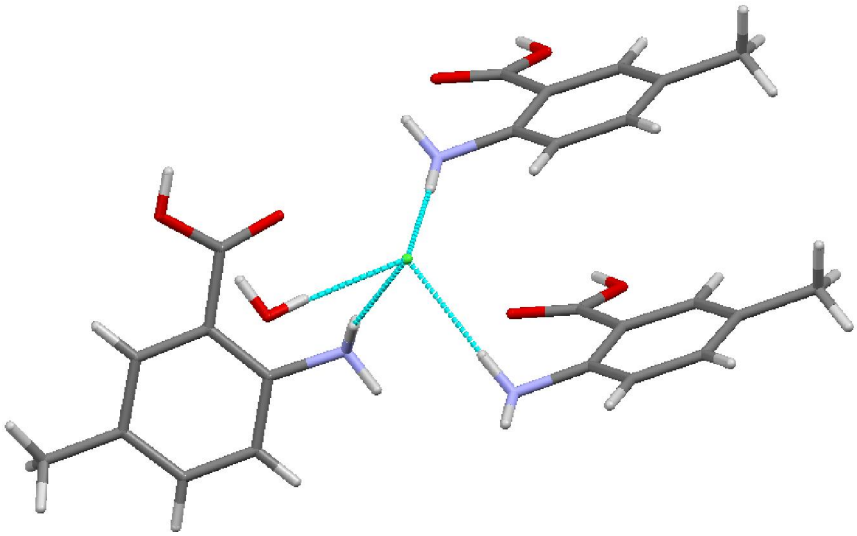


Figure III-11. Les interactions interatomiques avec l'ion Cl^-.

III. 5. 4. Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld

Afin d'examiner plus les contacts intermoléculaires, dans le composé 2-carboxy-4 methylanilinium de chlorure monohydrate, une analyse de surface de Hirshfeld a été réalisée avec le logiciel CrystalExplorer [20-22]. Il a été montré récemment que des outils basés sur les surfaces Hirshfeld sont une méthode très efficace pour caractériser les interactions dans les cristaux moléculaires.

Une surface Hirshfeld est définie comme l'ensemble des points où le rapport entre la densité électronique promoléculaire et la densité électronique du procristal est supérieur ou égal à 0,5. Elle est représentée en général pour un rapport égal à 0,5. Certaines propriétés peuvent être cartographiées sur une surface Hirshfeld telles que le d_i (la distance entre un point situé sur la surface et le plus proche noyau intérieur à la surface), d_e (la distance entre un point situé sur la

surface et le plus proche noyau en dehors de la surface) et le d_{norm} : la distance normalisée par rapport aux rayons de Van Der Waals des atomes.

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{VDW}}{r_i^{VDW}} + \frac{d_e - r_e^{VDW}}{r_e^{VDW}} \qquad \text{(III-1)}$$

Si d_{norm} est négatif, la somme $d_i + d_e$, c'est-à-dire la distance de contact, est plus courte que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes, et inversement si d_{norm} est positif.

Nous avons utilisé la structure moléculaire issue de l'affinement EXP_ELMAM2 (voir section suivante) pour déterminer la nature des contacts intermoléculaires dans l'empilement cristallin. La Figure III-12 montre une surface Hirshfeld mappée avec d_{norm} montrant les points où les accepteurs et les donneurs pour les liaisons hydrogène sont situés. La couleur rouge présente la région où la distance entre deux atomes intermoléculaire est plus courte que la somme de leurs rayons de Van Der Waals. L'intensité de la couleur indique l'intensité de l'interaction. Il est évident qu'il y'a un grand nombre d'interactions avec les molécules voisines. Afin d'analyser la proportion de diverses interactions, des figures de proportionnalité ($d_e = f(d_i)$) sont présentés ci-dessous (Figure III-13). Les contacts des interactions les plus nombreux sont les liaisons H•••H égale (40,0%). D'autres contributions sont cités dans l'ordre décroissant du pourcentage : O•••H (24,6%), Cl•••H (16,1%), C•••H (14,1%), C•••C (2,6%), C•••O (1,7%), et O•••Cl (0,9%). Les liaisons hydrogène représentent donc 40,6% des contacts de surface.

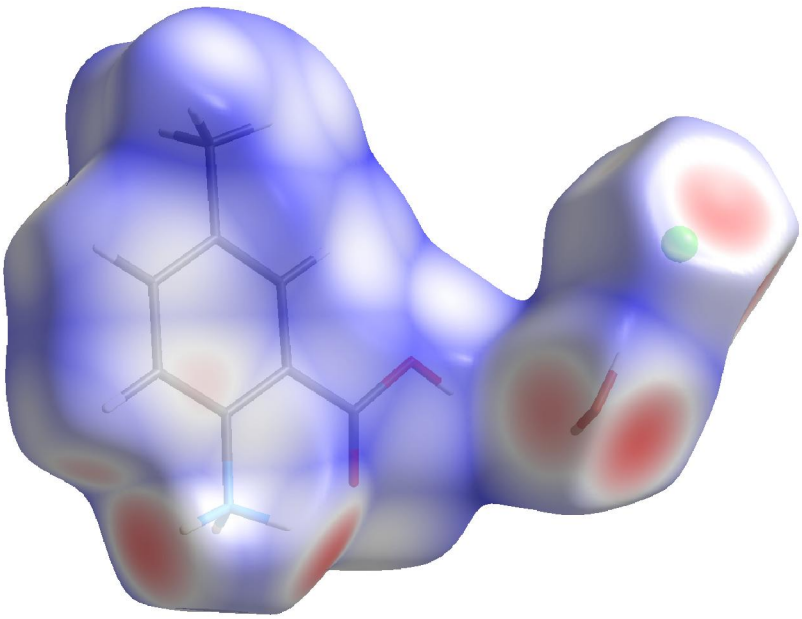


Figure III-12. Surface Hirshfeld du 2-carboxyle-4 methylanilinium de chlorure monohydrate.

La surface Hirshfeld montre les principales zones d'interactions. La couleur rouge présente les régions où les distances interatomiques sont plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals.

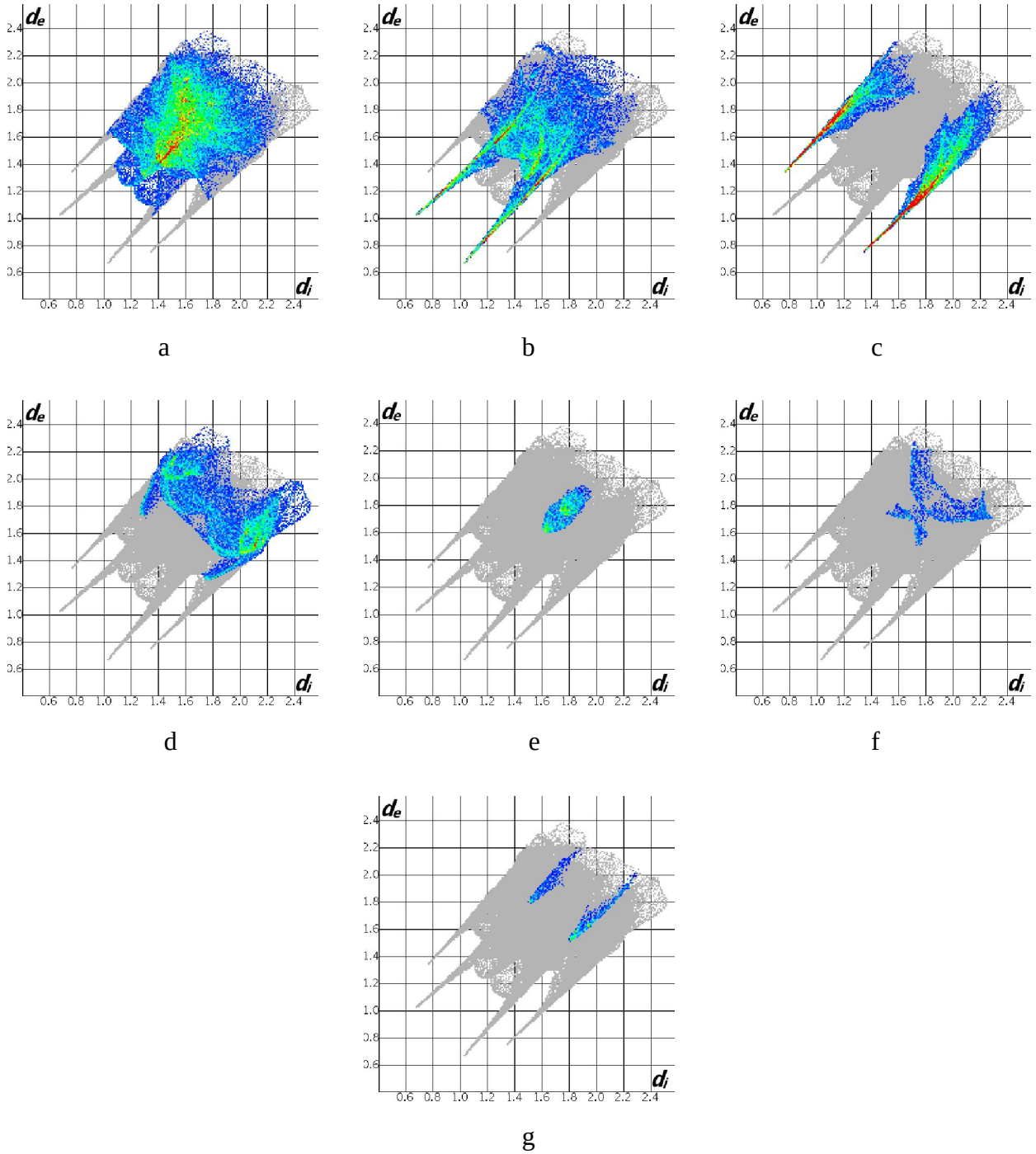


Figure III-13. Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques. (a) H•••H, (b) O•••H, (c) Cl•••H, (d) C•••H, (e) C•••C, (f) C•••O et (g) O•••Cl.

III. 6. Affinement de la densité électronique

La densité de déformation non prise en compte par le modèle d'atomes sphériques nécessite un modèle plus performant. Pour l'étude de la densité électronique ainsi que l'analyse topologique du composé 2-carboxy-4 methylanilinium de chlorure monohydrate nous avons fait appel a trois modèles différents lors de cet affinement. Cette étude vise à déterminer les propriétés dérivées de la densité électronique dans le but d'éclairer le rôle des interactions, et faire une comparaison des différents modèles utilisés. Les modèles sont les suivants :

- Un premier modèle basé sur la transférabilité des paramètres de la banque multipolaire ELMAM2.
- Un deuxième tiré d'un modèle affiné contre des données théoriques.
- Un dernier modèle, basé sur les atomes virtuels affiné contre les données expérimentales.

III. 6. 1. Modèle multipolaire transféré de la banque ELMAM II (EXP_ELMAM2)

Le principe de la transférabilité des paramètres de la densité d'électrons a été d'abord appliqué dans les années 1990, par Brock et al. (1991) [23]. Il est basé sur l'hypothèse que les caractéristiques de la densité de déformation d'électrons sont similaires, en première approximation, pour un type atomique donné dans des molécules différentes ou dans des cristaux différent. La distribution de densité de charge pourrait ainsi être transférée sur une structure cristalline sans affinement multipolaire.

Suite à divers travaux de recherche, plusieurs bibliothèques de paramètres de densité de charge ont été développées que ce soit expérimentalement [24, 25] ou théoriquement [26, 27]. Les avantages de l'utilisation des bases de données d'atome asphériques dans la modélisation cristallographique sont devenus une routine vu que plusieurs études ont été signalées [28-36]. La bibliothèque ELMAM, développée au laboratoire CRM^2, est basée sur la moyenne des paramètres multipolaires obtenus à partir des analyses expérimentales de densité de charge de peptides et d'acides aminés. Elle permet de modéliser la densité d'électrons dans les structures protéiques [35, 37]. Elle a été construite pour permettre d'étendre les principes de l'affinement multipolaire des petites molécules aux structures haute résolution de polypeptides, de protéines ou d'acides nucléiques. La banque rassemble donc les paramètres multipolaires décrivant les atomes de diverses fonctions chimiques : la première version rassemblait essentiellement les paramètres des fonctions chimiques des acides aminés. Les paramètres multipolaires moyens de la banque de données sont donc destinés à être transférés vers les atomes d'une macromolécule, dont les repères locaux auront été définis correctement, pour modéliser un

point de départ réaliste de l'affinement multipolaire, et améliorer ainsi sa convergence, ou encore calculer le potentiel électrostatique de la macromolécule.

Puis la base de données a été étendue à ELMAM 2 [38, 39], qui est adaptée à des molécules organiques communes, et est maintenant basée sur des systèmes de coordonnées locales optimales [39]. Les nouveaux environnements chimiques (types d'atomes) sont définis sur la base des espèces chimiques, des états d'hybridation et sur le voisinage (premier et second atomes voisins). Cette préservation d'environnement est tiré du formalisme Hansen et Coppens [40], deux pseudo-atomes de même nature présentent des environnements covalents similaires ainsi que la même stéréochimie, auront des distributions de charges proches. L'utilisation des propriétés de symétrie de la déformation d'électrons densité, types d'atomes sont calculées de telle façon que seules les multipoles significatifs sont conservés, et les restants sont ignorés (Figure III-14). Cette bibliothèque est intégrée dans le logiciel MoPro et la procédure de transfert se passe automatiquement par une simple commande. Les paramètres de densité de charge transférés peuvent être utilisés comme un ensemble de paramètres de départ pour un affinement multipolaire. La bibliothèque est en extension constante : de nouveaux types d'atomes peuvent être ajoutés facilement à la base de données ELMAM 2. On peut résumer l'objectif de la cette bibliothèque comme suit :

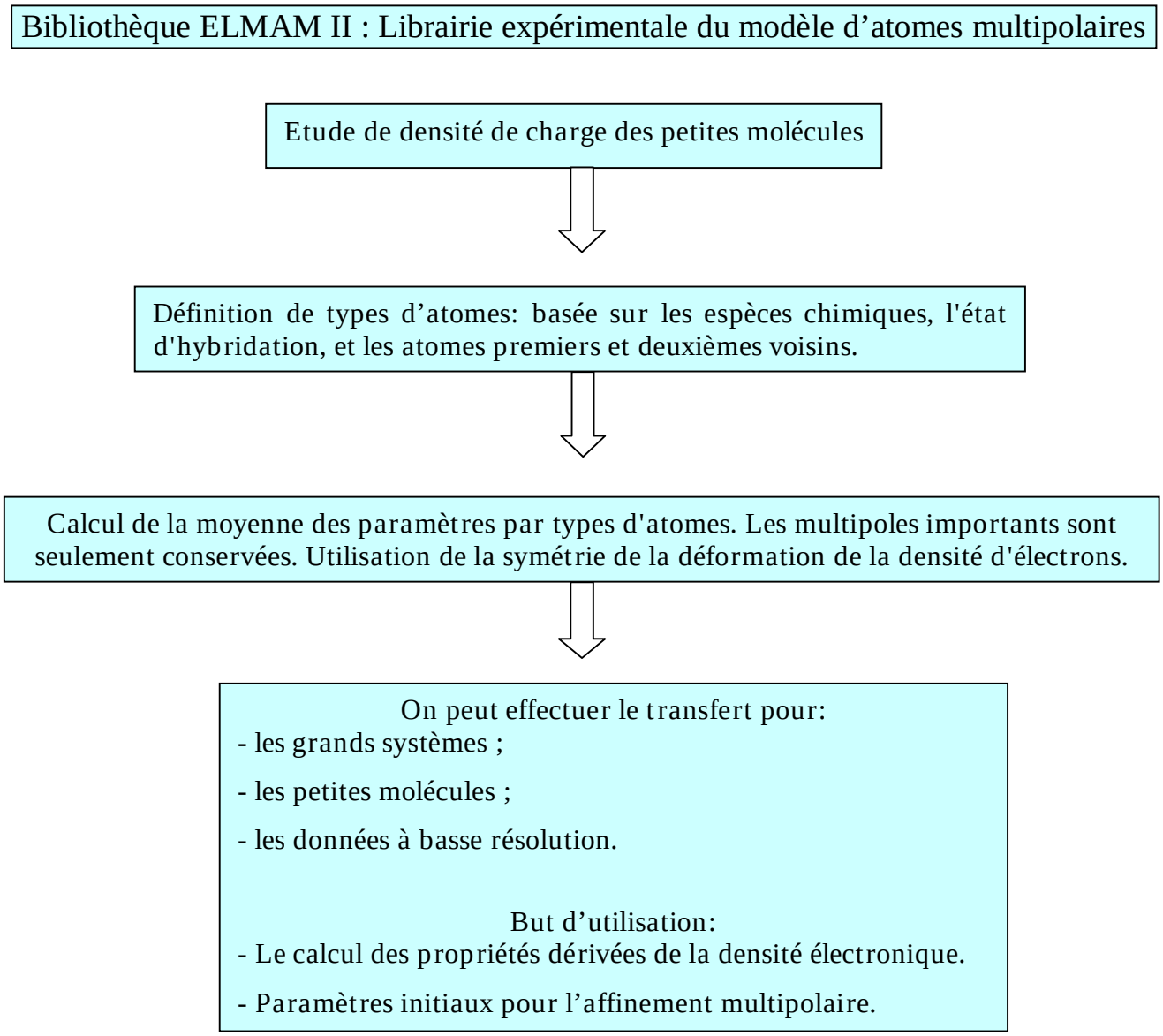


Figure III-14. Organigramme décrivant la construction et l'utilisation de la bibliothèque ELMAM2.

Dans ce travail, le transfert des paramètres de la base de données étendue ELMAM 2 a pour but la modélisation multipolaire du composé 2-carboxyle-4 methylanilinium de chlorure monohydrate.

Le transfert des paramètres depuis la banque ELMAM 2 est pris en charge par le logiciel MoPro, permettant l'obtention d'un modèle de distribution de charges à résolution atomique. Pour les modèles multipolaires qui suivent, les multipoles seront développés jusqu'à l'hexadécapole

pour l'ion chlorure « Cl » ; jusqu'aux octapoles pour les atomes carbone « C », azote « N » et oxygène « O » ; et dipôle pour les atomes d'hydrogènes « H ». Puis, nous avons appliqué une série d'affinements pour tous les atomes, excepté les atomes d'hydrogène, des paramètres suivant : facteurs d'échelle coordonnées atomiques fractionnaires (x, y, z) et paramètres de déplacement thermique (U_{ij}) tout en gardant fixes les paramètres multipolaires transférés de la banque ELMAM 2 (voir Tableau III-6). Pour cette stratégie d'affinement, on applique des contraintes stéréochimiques sur les atomes hydrogènes, initialement sur les angles valenciels pour la génération des géométries idéales pour les groupes chimiques contenant des atomes d'hydrogène et sur les distances X-H dont les valeurs cibles sont définies par les valeurs standard obtenues à partir de la diffraction des neutrons [41]. De plus, des contraintes de mouvement thermique sur les atomes d'hydrogènes ont été appliquées. D'autre part, lors de l'affinement, on applique également des restrictions qui assurent la similarité d'angles et de distances de liaisons covalentes pour des groupements chimiques équivalents.

Le modèle multipolaire transféré de la librairie ELMAM 2 (noté EXP_ELMAM2) montre des facteurs d'accord cristallographiques et des cartes de densité électronique résiduelle qui ont été améliorées par rapport aux résultats obtenus avec le modèle sphérique IAM (voir Tableau III-7 et Figure III-15).

III. 6. 2. Modèle multipolaire (EXP_MUL)

Avant de procéder à l'affinement multipolaire du modèle nous avons calculé tout d'abord les facteurs de structure théoriques de notre composé par le code CRYSTAL09 [42] déjà discuté dans le chapitre I.

III. 6. 2. a. Affinement multipolaire théorique

Après génération des facteurs de structure théoriques (F_{hkl}) à une résolution de 1,50 $Å^{-1}$, nous avons procédé à une série d'étapes d'affinement dans le cadre du formalisme du modèle de Hansen & Coppens [40], implémenté dans le logiciel MoPro [13, 14].

La stratégie d'affinement du modèle multipolaire contre les facteurs de structure théorique (noté THEO_MUL) (voir Tableau III-6) est la suivante :

- les positions atomiques ont été maintenues fixes aux valeurs obtenues à partir de la géométrie relaxée utilisée pour le calcul de facteurs de structure;
- le facteur d'échelle est fixé à la valeur absolue (1,0) ;
- les paramètres atomiques de déplacements thermiques ont été mis et maintenus à zéro ;
- des restrictions et des contraintes sur la distribution de la densité d'électrons ont été imposées, mais uniquement sur les atomes d'hydrogène. Les paramètres κ ont été maintenus à une valeur de 1,16 (1) [43]. Les équivalences chimiques [25] ont été appliquées sur la densité de charge des atomes d'hydrogène ;
- les populations de valence, les populations multipolaires et les paramètres κ κ' (excepté ceux des atomes d'hydrogène énoncés ci-dessus) ont été affinés séquentiellement jusqu'à convergence.

Cette stratégie a mené à un modèle de distribution de charge (THEO_MUL), obtenu par affinement contre des facteurs de structure théoriques. Les cartes de densité électronique résiduelle et de densité de déformation statique dans le plan aromatique sont présentées ci-dessous.

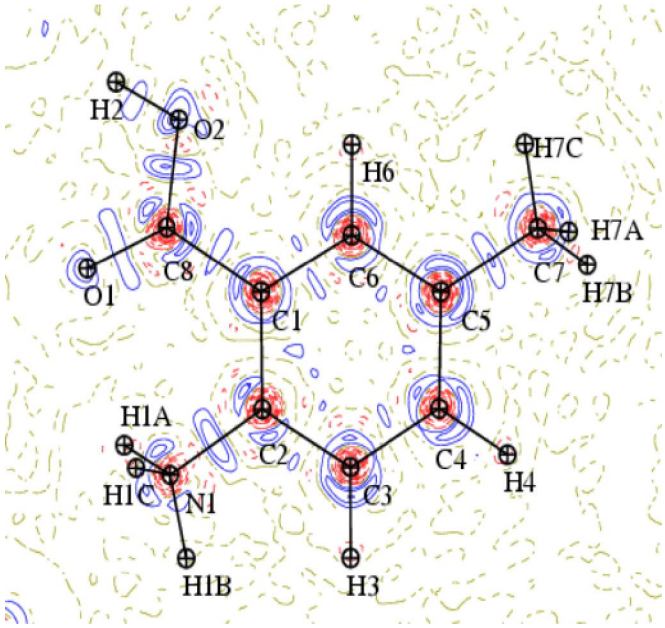


Figure III-15. Carte de densité électronique résiduelle dans le plan aromatique du composé 2-Carboxyle-4-methylanilinium chlorure monohydrate pour le modèle THEO_MUL : Les intervalles de contours sont de ± 0,05 e/Å^3. Les valeurs positives et les valeurs négatives sont en ligne bleu continues et en ligne rouges en pointillé, respectivement.

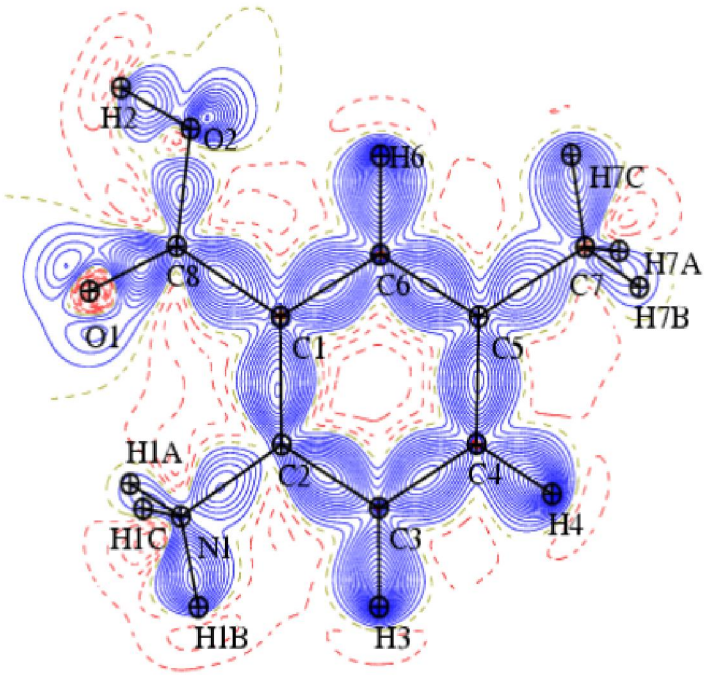


Figure III-16. Carte de densité de déformation statique dans le plan aromatique du composé 2-Carboxyle-4-methylanilinium chlorure monohydrate pour le modèle THEO_MUL : Les intervalles de contours sont de ± 0,05 e/Å^3. Les valeurs positives et les valeurs négatives sont en ligne bleu continues et en ligne rouges en pointillé, respectivement.

III. 6. 2. b. Affinement multipolaire contre les données expérimentales

Nous avons utilisé pour cet affinement le fichier paramètre du modèle théorique et le fichier des facteurs de structures expérimentales.

La stratégie d'affinement du modèle multipolaire expérimental (noté EXP_MUL, voir Tableau III-6) est présentée comme suit :

Les facteurs d'échelle, les positions atomiques (x, y, z) et les facteurs de déplacements thermiques (U_{ij}) ont fait l'objet d'un affinement contre les données expérimentales pour tous les atomes, excepté les atomes d'hydrogène. Pour cette stratégie d'affinement, nous avons appliqué des contraintes stéréochimiques sur les atomes hydrogènes ainsi que des restrictions de similarité identiques à celles choisies pour l'affinement contre les données théoriques (voir paragraphe précédent).

III. 6. 3. Modèle basé sur les atomes virtuels

Pour cet affinement, nous allons nous baser sur la structure issue du modèle théorique et sur les facteurs de structure théoriques. Avec une simple commande automatiquement, MoPro permet de générer des positions initiales pour les atomes virtuels (sur les liaisons covalentes, et aux sites de paires d'électrons libres) [13, 14].

III. 6. 3. a. Affinement du modèle théorique basé sur les atomes virtuels

L'affinement du modèle par rapport aux facteurs de structure théorique a été réalisée en utilisant toutes les réflexions à s = 1,25 $Å^{-1}$. La stratégie d'affinement se présente comme suit :

- les positions atomiques de départ pour tous les atomes virtuels supplémentaires ont été générées avec le programme MoPro. Ces atomes virtuels ont d'abord été placés au milieu des liaisons. Les atomes virtuels correspondant aux deux paires libres (LP1 et LP2) de l'atome d'oxygène ont été placés à une distance d = 0,28 Å du noyau dans une géométrie trigonale (LP1-O-LP2 = 120°) pour le groupe carbonyle C = O et dans une géométrie tétraédrique pour le COH et les groupes HOH ;
- les paramètres de déplacement thermiques ont tous été fixés à zéro et le facteur d'échelle a été fixé à l'unité ;
- la population de valence initiale de tous les atomes virtuels a été mise à zéro. La population P_{val} est le premier paramètre à être affinée, permettant ensuite le raffinement des autres paramètres pour les atomes virtuels ;

- les paramètres (P_{val}, κ; xyz) des atomes virtuels sont affinés successivement, puis les paramètres P_{val} et κ ont été affinés pour tous les atomes, incluant les atomes réels. Par contre les paramètres de position xyz sont affinés seulement pour les atomes virtuels. La procédure a été suivie jusqu'à convergence du modèle.

Nous avons présenté les valeurs finales des paramètres de valence P_{val} et kappa κ pour tous les atomes dans le Tableau III-5.

Tableau III-5. Densité de charge des paramètres du modèle THEO_VIR.

atome	P_{val} (e)	κ	atome	P_{val} (e)	κ
CL1	7,43(1)	0,9900(8)	QO1C8	0,38(1)	0,941(9)
O1	6,17(2)	0,943(1)	QO2C8	0,195(8)	1,07(2)
O2	6,26(2)	0,967(1)	QO2H2	0,204(8)	1,13(1)
N1	4,25(5)	1,033(2)	QN1C2	0,26(1)	0,97(1)
C1	3,33(2)	1,046(2)	Q5 Q6 Q7	0,40(1)	0,951(7)
C2	3,21(3)	1,036(2)	QC1C8	0,58(1)	0,830(6)
C3	3,17(3)	1,029(2)	QC1C2	0,55(1)	0,820(7)
C4	3,04(2)	1,032(3)	QC1C6	0,58(1)	0,809(6)
C5	3,10(3)	1,037(3)	QC2C3	0,62(1)	0,809(6)
C6	3,07(2)	1,030(2)	QC3C4	0,66(1)	0,793(6)
C7	2,78(5)	1,048(3)	QC3H3	0,46(1)	0,875(8)
C8	2,59(3)	1,029(4)	QC4C5 QC5C6	0,66(1)	0,798(4)
H2	0,47(1)	1,23(2)	QC4H4 QC6H6	0,456(9)	0,879(6)
H3	0,75(2)	1,16(1)	QC5C7	0,54(2)	0,799(8)
H4 H6	0,78(1)	1,158(7)	Q19 Q20 Q21	0,54(1)	0,832(5)
H1A H1B H1C	0,627(9)	1,176(7)	Q22 Q23	0,207(7)	1,15(1)
H7A H7B H7C	0,76(1)	1,161(6)	LP1 LP2	0,169(5)	1,44(1)
OW	6,36(2)	0,948(1)	LP3 LP4	0,092(4)	1,55(2)
H1W H2W	0,49(1)	1,14(1)	LPW5 LPW6	0,130(5)	1,50(2)

Cette stratégie a mené à un modèle de distribution de charge (THEO_VIR), obtenu par affinement contre des facteurs de structure théoriques. Les cartes de densité électronique résiduelle et de densité de déformation statique dans le plan aromatique sont présentées ci-dessous.

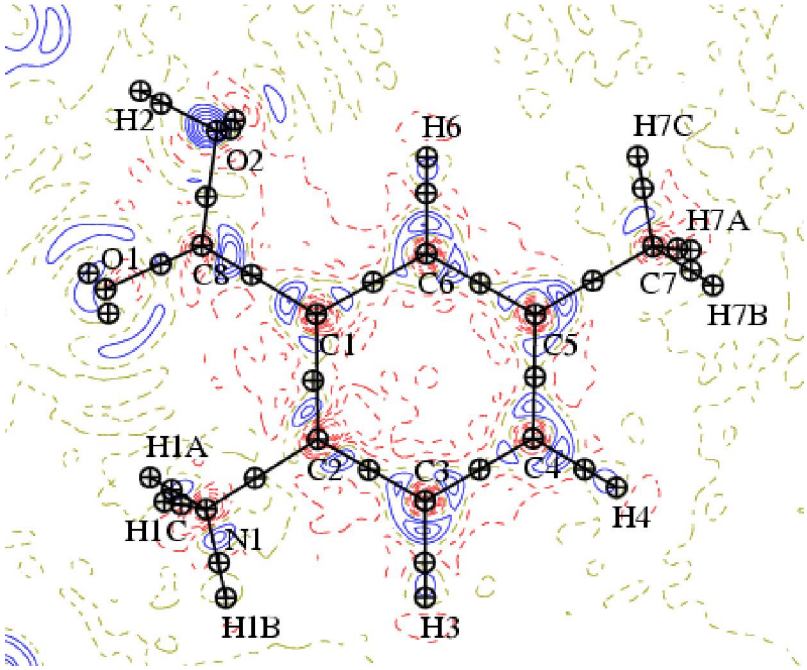


Figure III-17. Carte de densité électronique résiduelle dans le plan aromatique du composé 2-Carboxyle-4-methylanilinium chlorure monohydrate pour le modèle THEO_VIR : Les intervalles de contours sont de ± 0,05 e/Å^3. Les valeurs positives et les valeurs négatives sont en ligne bleu continues et en ligne rouges en pointillé, respectivement.

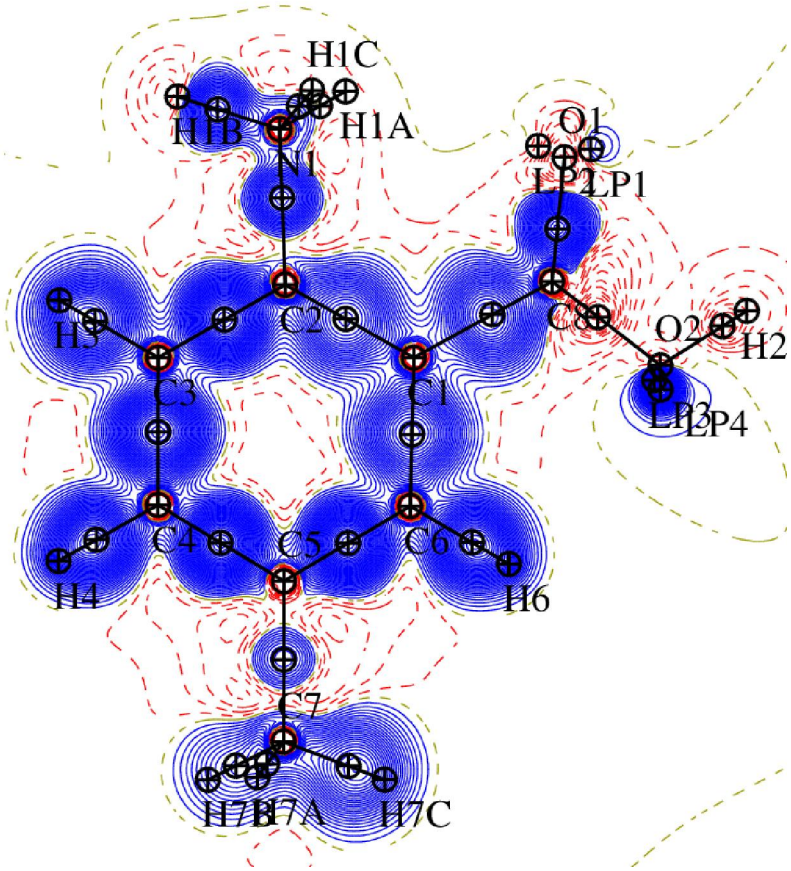


Figure III-18. Carte de densité de déformation statique dans le plan aromatique du composé 2-Carboxyle-4-methylanilinium chlorure monohydrate pour le modèle THEO_VIR : Les intervalles de contours sont de ± 0,05 e/Å^3. Les valeurs positives et les valeurs négatives sont en ligne bleu continues et en ligne rouges en pointillé, respectivement.

III. 6. 3. b. Affinement du modèle d'atomes virtuels contre les données expérimentales

Ce modèle représente une originalité dans cette thèse pour le calcul de la densité, car il se base sur des atomes virtuels sphériques et des atomes réels asphériques. Nous avons utilisé pour cet affinement, le dernier jeu de paramètres tiré du modèle théorique basé sur les atomes virtuels (THEO_VIR), mais cette fois affinés contre les facteurs de structures expérimentaux. Ce modèle sera noté par la suite EXP_VIR.

La stratégie du raffinement du modèle d'atomes virtuels expérimental EXP_VIR (voir Tableau III-6) est présentée comme suit : Le facteur d'échelle, les positions atomiques (xyz) et les facteurs de déplacements thermiques (U_{ij}) ont fait l'objet d'un affinement contre les données expérimentales.. Pour cette stratégie d'affinement on applique à nouveau des contraintes stéréochimiques sur les atomes d'hydrogène décrites auparavant. De plus, des contraintes du mouvement thermique sont appliquées sur les atomes d'hydrogènes. D'autre part, dans le cas de groupements chimiquement équivalents, on applique des restrictions qui assurent la similarité d'angles, la similarité des distances de liaisons X-H, la similarité de distance et de proportionnalité entre les facteurs U_{ij} entre deux atomes voisins.

Tous les affinements des modèles étudiés sont résumés dans le Tableau III-6 :

Tableau III-6. Résumé des modèles de densité d'électrons et des raffinements cristallographiques. Où SCA, xyz, U_{ij} sont respectivement les facteurs d'échelle, les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement thermique. « H » dénote les atomes d'hydrogène, et Q les atomes virtuels. Des données de diffraction sont obtenus par des calculs théoriques (THEO) ou expérimentalement (EXP).

Nom du modèle	Paramètres affinés	Données hkl	Restrictions et Contraintes
THEO_MUL	- fixation de la géometrie. - P_{val}, P_{lm}, κ, κ'	Théo	- κ des H. - équivalence chimique sur H.
THEO_VIR	- fixation de la géometrie. - xyz (Q), P_{val} et κ pour tous les atomes.	Théo	- κ des H. - stéréochimie sur Q. - équivalence chimique sur H et Q.
EXP_IAM	- SCA xyz U_{IJ} excepté pour H.	Exp	- stéréochimie et agitation thermique sur H.
EXP_ELMAM2	- SCA xyz U_{IJ} excepté pour H.	Exp	- stéréochimique et agitation thermique sur H.
EXP_MUL	- SCA xyz U_{IJ} excepté pour H.	Exp	- stéréochimique et agitation thermique sur H.
EXP_VIR	- SCA xyz U_{IJ} excepté pour H.et Q.	Exp	- stéréochimique et agitation thermique sur H. et Q.

IV. 1. Qualité de la densité de charge des modèles

Les statistiques des affinements des différents modèles présentés dans ce travail sont répertoriées dans le Tableau III-7. Les quatre modèles affinés contre les données expérimentales représentent différentes distribution de densité de charge. Le nombre de contraintes et de variables de structure ou d'agitation thermique affinées est le même pour les quatre modèles. Par contre, le nombre des paramètres de densité de charge sont différents. On commence par zéro (0) paramètre pour le modèle sphérique EXP_IAM qui ne tient pas compte de la déformation de la densité électronique à (144) paramètre (non affinés) pour le modèle transféré EXP_ELMAM2. Le nombre double presque pour le modèle multipolaire EXP_MUL. Enfin le nombre diminue pour le modèle basé sur les atomes virtuels EXP_VIR puisque pour ce modèle ont n'affine pas les multipôles des atomes et de plus il y a 26 paramètres de positions des atomes virtuels qui sont affinés aussi. Le nombre de paramètres décrivant la densité de charge est beaucoup plus élevée avec le modèle multipolaire EXP_MUL qu'avec modèle EXP_VIR, ce qui peut constituer une différence majeure entre ces deux méthodes de modélisation de la densité électronique de déformation. Le nombre de paramètres de densité de charge est également réduit dans le transfert de la banque des données ELMAM2 grâce aux symétries locales qui sont appliquées aux multipôles, donc beaucoup de paramètres multipolaires sont maintenus à zéro. Comme prévu, par rapport au modèle simplement sphérique EXP_IAM qui ne modélise pas la déformation de la densité électronique, les trois modèles qui en tiennent compte montrent une amélioration des statistiques cristallographiques (Tableau III-7). D'après les statistiques, le modèle EXP_VIR est un modèle intermédiaire entre les modèles multipolaires et le modèle sphérique EXP_IAM. La moyenne quadratique (rms) de la densité électronique expérimentale résiduelle est réduite de 13% pour les modèles multipolaires par rapport au modèle sphérique EXP_IAM. Par contre le modèle basé sur les atomes virtuels EXP_VIR, la diminution n'est que de 9%. D'après ces statistiques on peut considérer que le modèle basé sur les atomes virtuels EXP_VIR est un modèle intermédiaire entre le modèle sphérique et les modèles multipolaires.

Tableau III-7. Statistiques des affinements contre les données expérimentales. *: il existe 26 paramètres de position des atomes virtuels, inclus dans la modélisation de la densité électronique pour le modèle EXP_VIR.

modèle	EXP_IAM	EXP_ELMAM2	EXP_MUL	EXP_VIR
Paramètres des # densités de charge	0	144	248	76 +26*
R(F)	0,039	0,033	0,033	0,034
wR^2 (I)	0,146	0,129	0,123	0,130
Goodness-of-fit (I)	1,24	1,04	1,04	1,10
$\Delta\rho_{max}$ [e $Å^{-3}$]	0,43	0,25	0,31	0,32
$\Delta\rho_{min}$ [e $Å^{-3}$]	-0,29	-0,25	-0,35	-0,36
r.m.s.($\Delta\rho$) [e $Å^{-3}$]	0,067	0,058	0,059	0,061

La qualité de la modélisation de la densité électronique a également été évaluée par l'analyse des cartes de densités électroniques résiduelles à la fin de chaque affinement des quatre modèles qui sont présentés dans la Figure III-19. Ces cartes sont calculées, via une synthèse de Fourier, à partir des différences entre la densité totale affinée et la densité de la promolécule. Elles représentent la densité électronique non prise en compte par les modèles, en densité différence positive lorsque le modèle sous-estime la densité électronique, et négative lorsqu'il la sur-estime. Les figures présentent le plan du cycle benzénique aromatique. Dans le cas du modèle IAM (Figure III-19a), elles montrent bien la densité électronique de déformation sur les liaisons covalentes, qui n'est pas prise en compte dans ce cas. Une modélisation précise de la densité d'électrons devrait se traduire par un ajustement du modèle par rapport aux informations issues des données de diffraction assez bon pour faire en sorte que seul le bruit aléatoire apparaisse dans les cartes résiduelles. C'est le cas pour les trois modèles qui tiennent compte de la densité électronique de déformation qui sont plus claires tandis que le modèle sphérique EXP_IAM montre la densité de déformation caractéristique non-modélisée.

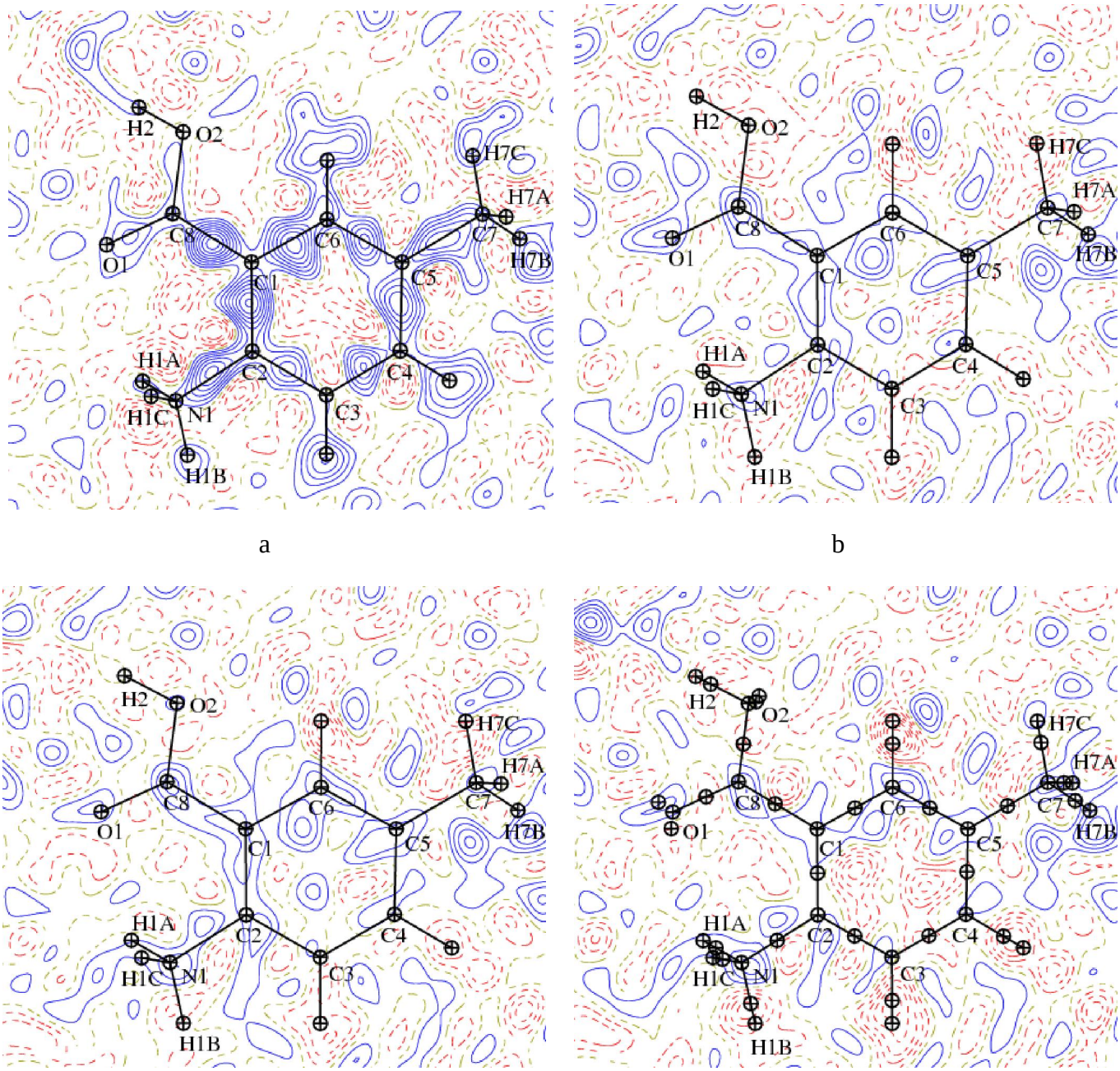


Figure III-19. Cartes de densité électronique résiduelle dans le plan aromatique du composé 2-Carboxyle-4-methylanilinium chlorure monohydrate pour les modèles : (a) EXP_IAM, (b) EXP_ELMAM2, (c) EXP_MUL et (d) EXP_VIR. Les intervalles de contours sont de ± 0,05 e/Å^3. Les valeurs positives et les valeurs négatives sont en ligne bleu continues et en ligne rouges en pointillé, respectivement.

IV. 2. Densités électroniques de déformation

Les cartes de déformation de la densité électronique statique dans le plan aromatique et dans le plan sp^2 de l'acide carboxylique (contenant les électrons des paires libres de l'atome O1) sont présentées dans les Figures III-20 et III-21. Les différences entre les cartes de déformation de la densité électronique (voir Figure III-16) indiquent les différences entre les modèles. Les cartes de différence sont qualitativement conformes aux coefficients de corrélation résumés dans le tableau III-8. Dans ce tableau l'accord qualitatif entre le modèle EXP_ELMAM2 et le modèle EXP_MUL représente le plus haut coefficient de corrélation r = 0,95. Par contre les coefficients de corrélation entre les deux modèles multipolaires et le modèle basé sur les atomes virtuels EXP_VIR affichent des coefficients de corrélations de seulement r = 0,65 et r = 0,72, respectivement. Globalement, les deux modèles multipolaires montrer les mêmes caractéristiques de la densité de déformation électronique, tandis que le modèle EXP_VIR montre une valeur légèrement inférieure du rms, dénotant sa différence dans le principe de modélisation.

Tableau III-8. Coefficient de corrélation et valeurs du rms (sur la diagonale) de la densité électronique de déformation ρ_{def} calculées pour les trois modèles de densité de charge.

Corrélation	EXP_ELMAM2	EXP_MUL	EXP_VIR
EXP_MUL	0,933		
EXP_VIR	0,903	0,928	
rms ρ_{def}	0,0797	0,0811	0,0837

La Figure III-20 montre que pour les trois modèles, les pics de densité électronique de liaison sont centrés sur les liaisons atomiques C-C, tandis que pour la liaison C-N, la densité d'électrons est plus proche de l'atome d'azote qui est plus électronégatif. Les distances affinées d(Q, C) = 0,819 (2) Å et d(Q, N) = 0,647 (1) Å dans le modèle EXP_VIR donne une image claire de la dissymétrie de la déformation de la densité électronique sur la liaison C-N, et est en accord avec les modèles multipolaires.

Les liaisons C-C sur le cycle benzène montrent les hauteurs des pics de déformation allant de 0,55 à 0,60 e/Å^3 pour les modèles EXP_ELMAM2 et EXP_MUL et environ 0,60 e/Å^3 pour le modèle EXP_VIR. Les densités de déformation sur les liaisons C-H sont toutes polarisées vers les atomes d'hydrogène et leur hauteur de pic maximum et de 0,85, 0,90 et 0,90 e/Å^3 pour les modèles EXP_ELMAM2, EXP_MUL et EXP_VIR respectivement.

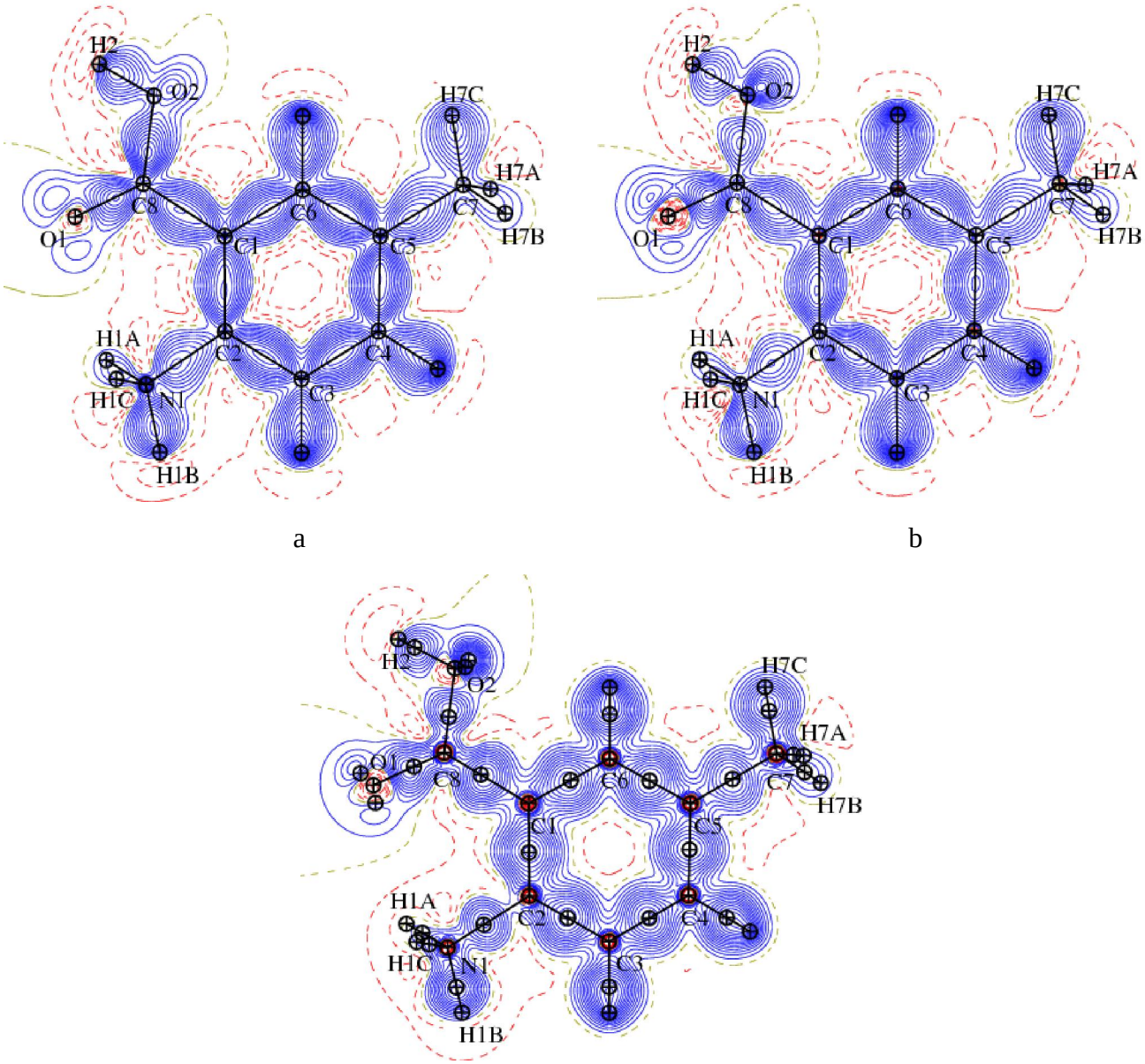


Figure III-20. Cartes de densité de déformation statique dans le plan (C1, C5, C3). Contours +/- 0,05 e/Å^3. Pour les modèles : (a) EXP_ELMAM2, (b) EXP_MUL et (c) EXP_VIR.

La figure ci-dessous permet de comparer les paires d'électrons libres sur l'atome d'oxygène pour les trois modèles. Les hauteurs des pics sur les paires libres sont 0,60, 0,85 et 0,75 e/Å^3 pour les modèles EXP_ELMAM2, EXP_MUL et EXP_VIR respectivement.

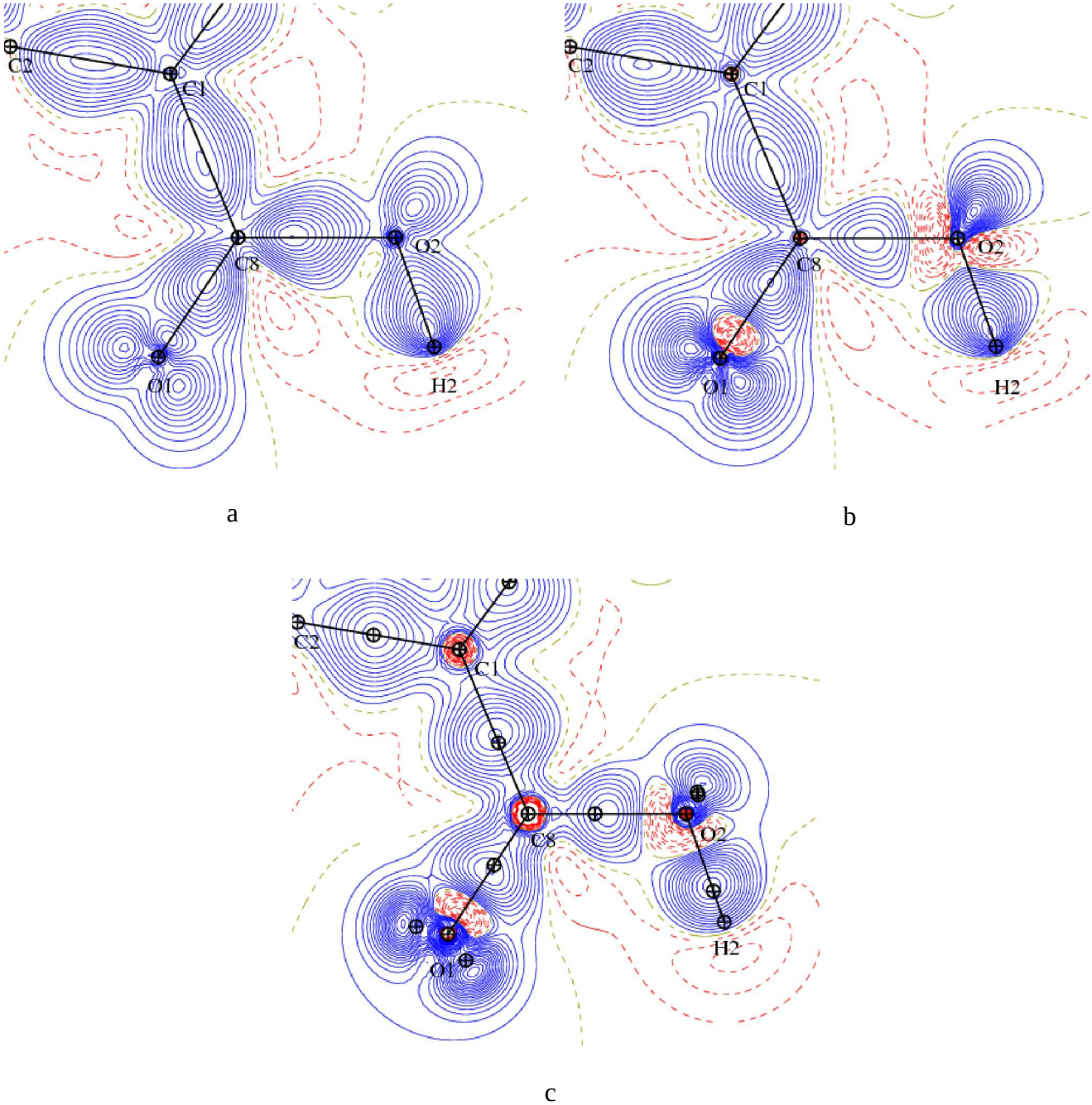


Figure III-21. Cartes de densité de déformation statique dans le plan (C8, O1, O2). Contours +/- 0,05 e/Å^3. Pour les modèles : (a) EXP_ELMAM2, (b) EXP_MUL et (c) EXP_VIR.

Nous avons effectué une comparaison de la géométrie des paires d'électron libres sur les trois atomes d'oxygène, qui sont de différents types chimiques, pour le modèle basé sur les atomes virtuels EXP_VIR. Nous avons constaté que dans la molécule d'eau l'angle QLP1-O-QLP2 est égal à 131°, cette valeur étant plus grande que l'angle de 109,5 ° typique de la géométrie tétraédrique. De même pour l'atome d'oxygène dans le groupe COH de l'acide carboxylique, où l'angle vaut 96°, également inférieur à l'angle de la géométrie tétraédrique. Cette différence est probablement liée à des effets de résonance avec les atomes voisins. Les paires d'électrons libres de l'oxygène d'un groupe hydroxyle ont tendance à se rapprocher l'une de l'autre lorsque l'atome de carbone voisin est aromatique ou d'hybridation sp^2 [44]. Dans l'acide carboxylique, l'angle QLP1-O-QLP2 est de 137 ° pour le groupe C=O et est donc plus grand que l'angle de 120 ° dans la géométrie trigonale. Les hauteurs des pics sur les paires libres d'électrons sont les suivants : 0,90, 0,85 et 0,90 e/$Å^3$ pour les modèles EXP_ELMAM2, EXP_MUL et EXP_VIR respectivement (Figure III-21).

La Figure III-22 montre les différences entre les densités électroniques statiques obtenues pour les différents modèles, dans le plan du cycle aromatique, pour les combinaisons suivantes : EXP_VIR-EXP_ELMAM2, EXP_MUL-EXP_ELMAM2 et EXP_VIR-EXP_MUL. On constate qu'il n'y a pas beaucoup de différence entre la densité transférée et celle affinée expérimentalement, ce qui est cohérent avec la similitude d'approche entre les deux modèles. Par contre, les figures III-22 a et III-22 c montrent de nettes différences entre les modèles de types multipolaires et le modèle basé sur les atomes virtuels.

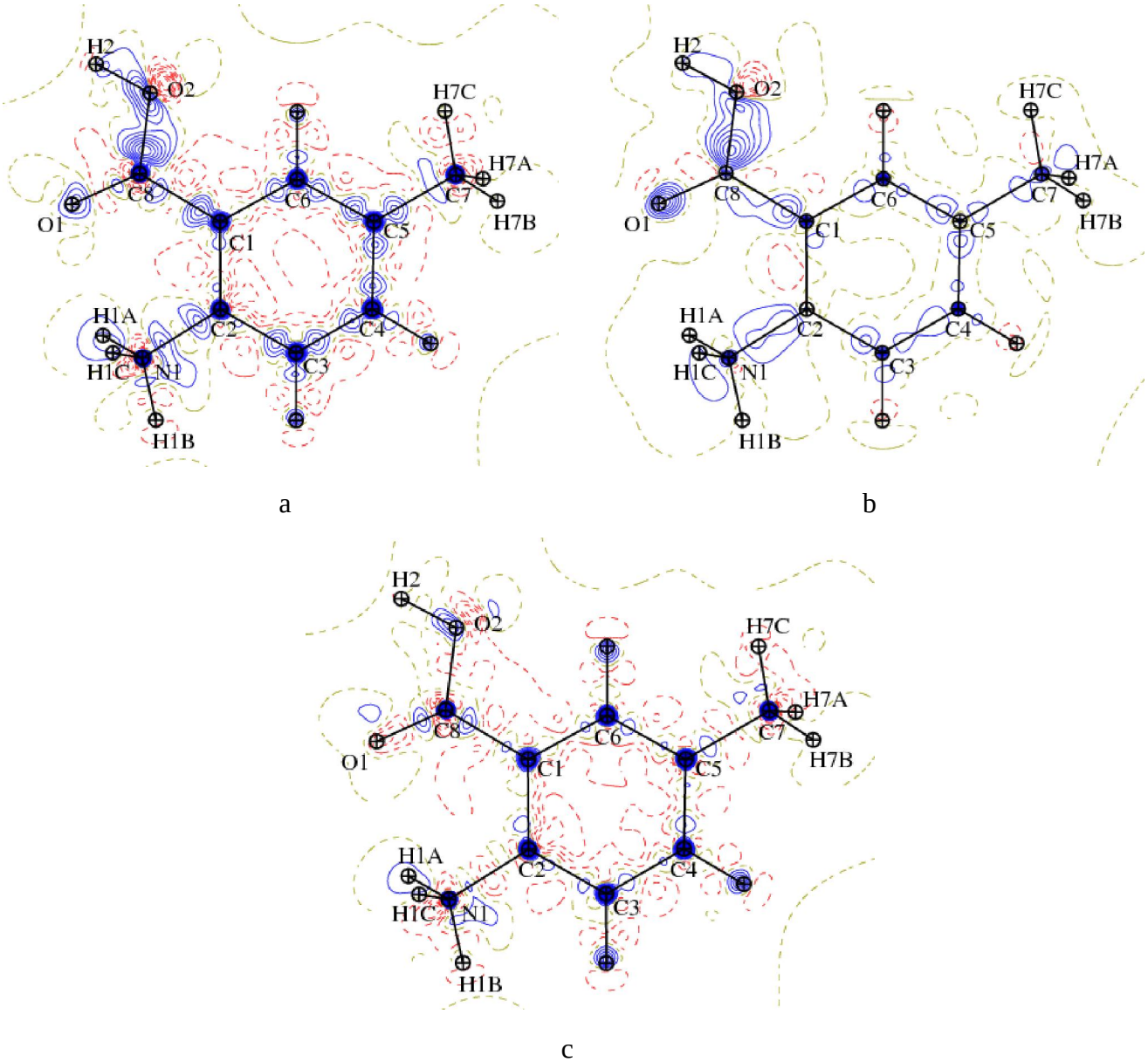


Figure III-22. Cartes de différence de densité électronique statique entre différents modèles (C8, O1, O2). (a) EXP_VIR-EXP_ELMAM2, (b) EXP_MUL-EXP_ELMAM2 et (c) EXP_VIR-EXP_MUL. Contours +/- 0,05 e/Å^3. Lignes bleues solides et lignes rouges pointillés indiquent les contours positifs et négatifs, respectivement. Les contours zéro sont représentés par des lignes jaunes.

IV. 3. Caractérisation des liaisons

La Figure III-23 ci-dessus montre le Laplacien de la densité électronique dans le plan du cycle aromatique du cation de la molécule. Cette figure révèle la forme anisotrope de la concentration de charge autour des atomes de carbone et d'azote.

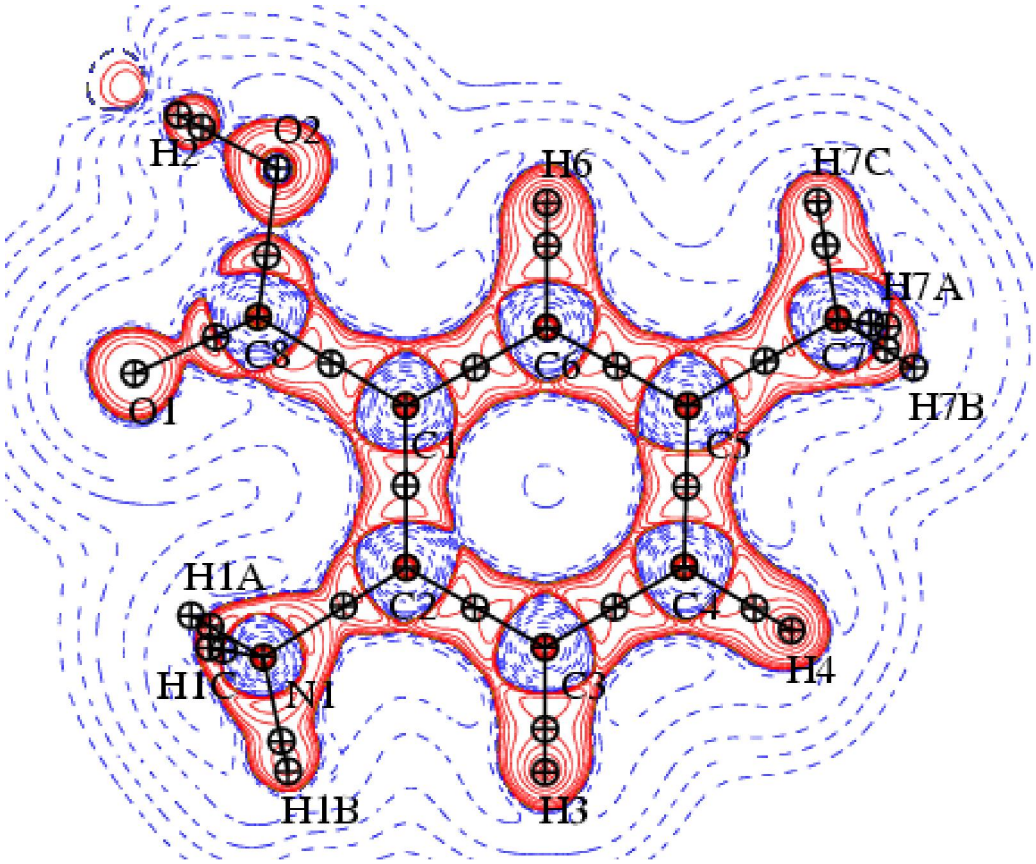


Figure III-23. Carte du Laplacien $\nabla^2\rho$ dans le plan du cycle du composé. Les contours en trait continu et en pointillés représentent respectivement des valeurs négatives et positives. La variation des contours est quasi-logarithmique.

L'analyse topologique de la densité électronique totale ρ(r) et la localisation des points critiques de liaisons (CPs) ont été réalisés à l'aide de VMoPro. Dans le Tableau III-9 sont répertoriées les valeurs des grandeurs topologiques sur les points critiques (CP), qui nous permettent de faire une analyse précise de toutes les interactions, covalentes ou non. Sur tous les points critiques (3, -1) de liaisons, la valeur du Laplacien est négative. Ceci indique une concentration locale de la densité électronique mettant en évidence une interaction à «couches partagées» qui est caractérisée par une mise en commun d'électrons appartenant aux deux atomes en interaction. Les six liaisons C–C du cycle présentent une densité électronique supérieure à 2,0

e.Å^{-3} et un Laplacien de ≈ -18 e.Å^{-5}. Dans ces liaisons C_{sp^2} – C_{sp^2} du cycle les rapports entre les courbures de la densité électronique $|\lambda_1/\lambda_3|$ sont toujours supérieurs à l'unité (1,38). Les trois liaisons N–H du groupement ammonium présentent une densité électronique de 2,2 e.Å^{-3} et un Laplacien de ≈ -35 e.Å^{-5}, et à nouveau, les rapports $|\lambda_1/\lambda_3|$ sont toujours supérieurs à l'unité (1,24). Par ailleurs, deux points critiques du type cycle (3, +1) se trouvent au centre du cycle benzénique et au centre du cycle ouvert formé par le cycle aromatique, le groupement carboxyle et le groupement ammonium. Les valeurs topologiques des courbures (deux positives et une négative) indiquent une dilution locale de charge dans les deux plans (cycle benzénique du cycle et entre le cycle et le carboxyle et le groupement ammonium) et une concentration locale selon la direction perpendiculaire a chaque plan. Les valeurs positives du Laplacien (addition des trois courbures) indiquent des interactions à couches fermées entre les atomes formant les cycles, comme le montrent également les faibles valeurs de la densité électronique sur ces points.

points critiques

Tableau III-9. Valeurs caractéristiques des grandeurs topologiques aux points critiques (3, -1) (liaisons chimiques) et (3, +1) (cycle) dans la Figure III-23.

atom1	atom2	$d_{At1-At2}$ (Å)	d_{At1-pc} (Å)	d_{At2-pc} (Å)	ρ (e.Å^{-3})	$\nabla^2\rho$ (e.Å^{-5})	λ_1(e.Å^{-5})	λ_2 (e.Å^{-5})	λ_3 (e.Å^{-5})	$\lvert\lambda_1/\lambda_3\rvert$	ε	Gcp	Vcp
O2	C8	1,3322	0,7791	0,5532	2,4600	-24,45	-21,33	-18,54	15,42	1,38	0,13	958,4	-2582,6
O2	H2	0,9806	0,7510	0,2296	2,4670	-55,76	-42,82	-42,56	29,62	1,45	0,01	396,5	-2311,8
O1	C8	1,2153	0,7954	0,4199	2,8131	-24,13	-27,69	-25,99	29,54	0,94	0,06	1315,5	-3288,1
OW	H1W	0,9563	0,7408	0,2155	2,5809	-62,50	-46,93	-46,90	31,33	1,50	0,00	384,2	-2470,7
OW	H2W	0,9670	0,7439	0,2231	2,5302	-58,20	-44,84	-44,45	31,09	1,44	0,01	412,9	-2410,8
N1	C2	1,4682	0,8294	0,6389	1,7927	-9,94	-12,90	-11,68	14,64	0,88	0,09	647,1	-1564,8
N1	H1A	1,0330	0,7610	0,2720	2,2046	-35,35	-29,62	-29,50	23,77	1,25	0,00	526,2	-2015,3
N1	H1C	1,0330	0,7606	0,2724	2,2072	-35,22	-29,57	-29,47	23,82	1,24	0,00	531,0	-2021,2
N1	H1B	1,0330	0,7609	0,2721	2,2027	-35,34	-29,58	-29,53	23,77	1,24	0,00	524,7	-2012,1
C1	C6	1,4038	0,6896	0,7142	2,0379	-16,98	-15,33	-12,66	11,00	1,39	0,17	716,3	-1895,1
C1	C2	1,4043	0,6946	0,7098	2,0179	-16,40	-15,28	-12,22	11,10	1,38	0,20	710,2	-1867,1
C1	C8	1,4968	0,7446	0,7527	1,8018	-13,12	-13,42	-11,15	11,45	1,17	0,17	596,4	-1550,1
C6	C5	1,3994	0,6950	0,7044	2,1265	-18,72	-16,23	-13,37	10,88	1,49	0,18	760,2	-2030,1
C6	H6	1,0830	0,7084	0,3746	1,8705	-19,83	-17,97	-17,00	15,14	1,19	0,05	528,3	-1596,5
C3	C4	1,4000	0,7001	0,6998	2,1144	-18,37	-15,96	-13,21	10,80	1,48	0,17	756,0	-2012,4
C3	C2	1,3917	0,7004	0,6913	2,1172	-18,42	-16,18	-12,94	10,71	1,51	0,20	757,5	-2016,8
C3	H3	1,0830	0,7085	0,3745	1,8705	-19,83	-17,98	-17,00	15,16	1,19	0,05	528,2	-1596,6
C4	C5	1,3993	0,6953	0,7040	2,1279	-18,71	-16,23	-13,37	10,89	1,49	0,18	761,4	-2032,6
C4	H4	1,0830	0,7086	0,3744	1,8709	-19,82	-17,96	-17,02	15,16	1,18	0,05	528,6	-1597,2
C7	C5	1,5071	0,7295	0,7777	1,6743	-10,01	-11,12	-10,19	11,31	0,98	0,08	556,8	-1386,1
C7	H7B	1,0590	0,6665	0,3925	1,8514	-17,48	-16,20	-15,55	14,27	1,14	0,04	555,8	-1587,8
C7	H7C	1,0590	0,6665	0,3925	1,8507	-17,49	-16,21	-15,55	14,27	1,14	0,04	555,2	-1586,6
C7	H7A	1,0590	0,6926	0,3665	1,7690	-17,83	-16,15	-15,72	14,04	1,15	0,03	485,6	-1456,9
CL1	H2W	2,1409	1,4019	0,7391	0,2394	0,85	-1,23	-1,23	3,31	0,37	0,00	44,2	-65,4
CL1	H1C	2,0863	1,4006	0,6858	0,2340	1,28	-1,16	-1,16	3,60	0,32	0,00	51,0	-67,2
O1	C2	2,9200	1,4257	1,5833	0,0802	1,76	-0,14	0,36	1,54	0,09	0,76	36,7	-25,3
C1	C3	2,4244	1,4005	1,3942	0,1456	3,49	-0,27	1,76	2,00	0,14	0,12	76,0	-56,9

IV. 4. Potentiel électrostatique

Le logiciel MoProViewer [15] permet le calcul des propriétés électrostatiques dérivées de la densité de charge d'une molécule. Cette propriété est un outil précieux pour la compréhension des interactions moléculaires. Le potentiel électrostatique (PES) généré par le cation organique a été calculé et a été représenté sur une surface de densité d'électrons de 0,001 e/Å^3, celle-ci étant colorée selon la valeur du (PES) dans la Figure III-20. Le PES est essentiellement positif autour du cation indiquant une valeur qualitativement semblable pour les trois modèles autour des différents types de groupes fonctionnels chimiques. La valeur la plus négative du PES se trouve à proximité des deux atomes d'oxygène de l'acide carboxylique, tandis que le groupement NH_3^+ et le groupes CH_3 présentent la plus forte PES.

Dans les trois modèles, comme attendu pour un système cationique, le potentiel électrostatique positif est très important par rapport au potentiel négatif, ce dernier est confiné près des deux atomes d'oxygène. On remarque que le potentiel négatif autour de l'atome d'oxygène du carbonyle est le plus fort dans le modèle EXP_VIR par rapport aux deux modèles multipolaires, ce qui dénote la différence de modélisation des paires d'électrons libres.

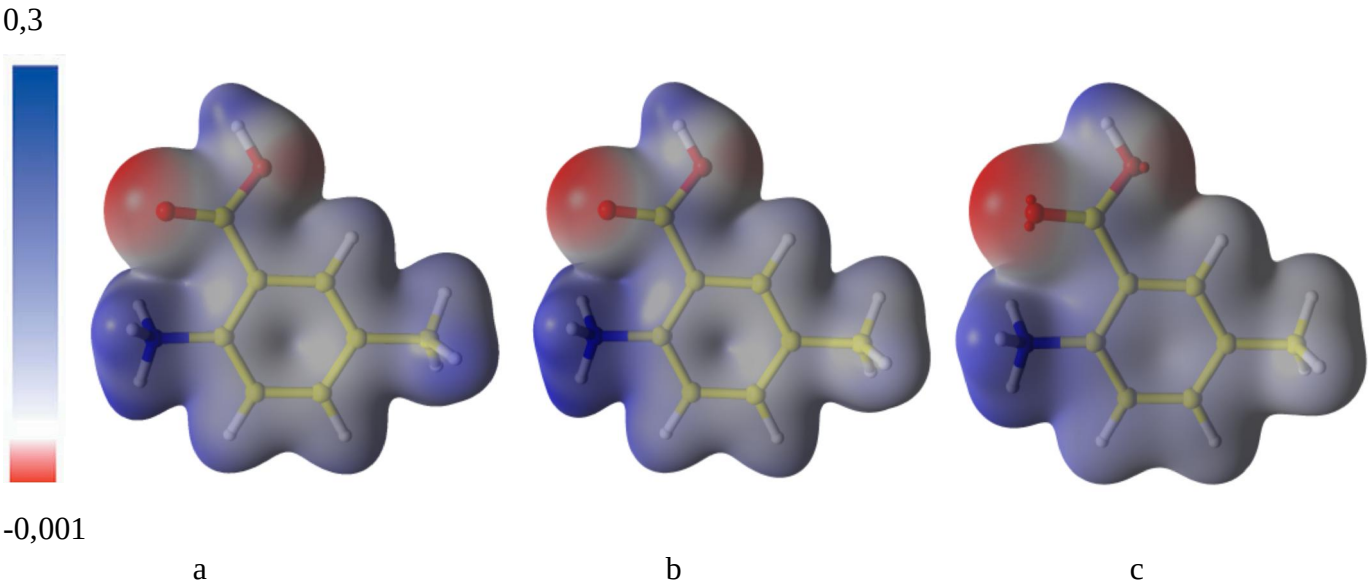


Figure III-24. Potentiel électrostatique calculé autour de la partie cationique de la molécule. Pour les modèles : (a) EXP_ELMAM2, (b) EXP_MUL et (c) EXP_VIR. Le positive en Blue et la négative en rouges. Le schéma a été généré avec le programme MoProViewer [15].

Pour une comparaison quantitative des modèles, le potentiel électrostatique (PES) est calculé dans un volume autour de la surface de van der Waals de la partie cationique de la molécule (Figure III-24), à une distance allant de 0 à 2 Å. Les valeurs maximum, minimum, le rms et les coefficients de corrélations du Potentiel électrostatique sont présentés dans le Tableau III-10 et sont quantitativement comparables entre les trois modèles à ± 15% près.

Tableau III-10. Coefficient de corrélation du potentiel électrostatique V calculé pour les trois modèles de densité électronique. Les statistiques des valeurs V (e/Å) sont comparées dans un volume limité à une distance d = 0 à 2 Å de la surface extérieure de Van Der Waals de la molécule 2-Carboxyle-4-methylanilinium de chloride monohydrate.

corrélation	EXP_ELMAM2	EXP_MUL	EXP_VIR
EXP_MUL	0,978		
EXP_VIR	0,922	0,962	
V max	0,208	0,240	0,279
V min	-0,196	-0,189	-0,180
V rms	0,061	0,053	0,051

Un bon accord quantitatif est observé entre les valeurs de rms du potentiel électrostatique (PES) pour les trois modèles, le PES du modèle EXP_ELMAM2 montre une valeur légèrement supérieure par rapport aux rms des autres modèles (EXP_MUL et EXP_VIR).

IV. 5. Moment dipolaire

Le moment dipolaire incluant les parties cationiques et anioniques de la molécule est représenté dans la Figure III-25. Le moment dipolaire du modèle EXP_ELMAM2 présente une valeur de 12,4 Debye. Les moments dipolaires provenant des modèles EXP_MUL et EXP_VIR ont des amplitudes de 10,3 et 8,7 Debye respectivement.

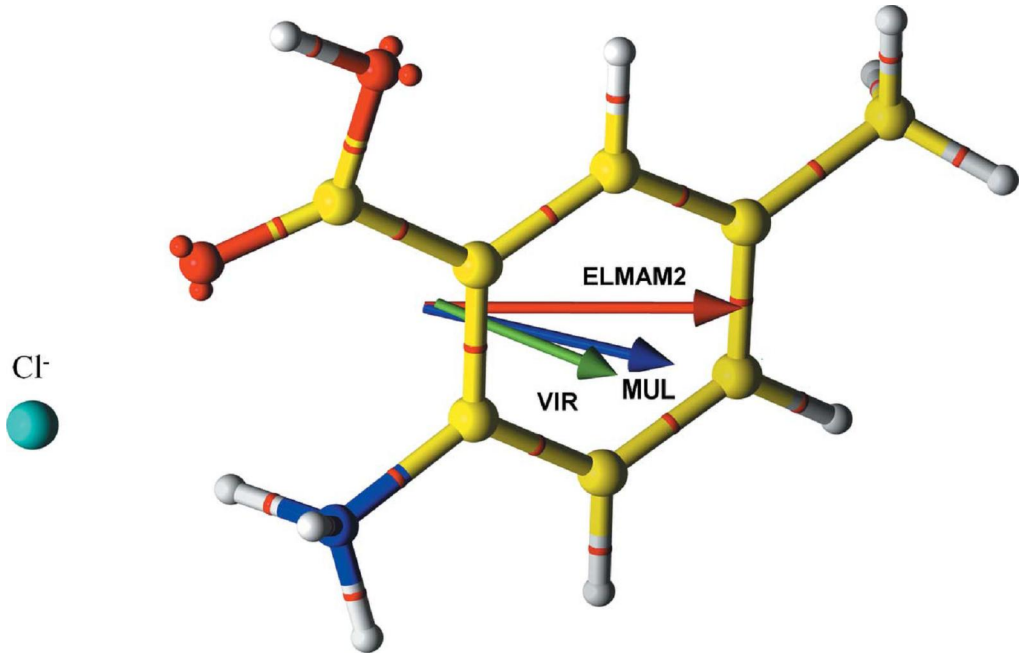


Figure III-25. Moment dipolaire calculée autour de la molécule. Pour les modèles : (rouge) EXP_ELMAM2, (bleu) EXP_MUL et (vert) EXP_VIR. L'origine est le centre de masse. Le schéma a été généré avec le programme MoProViewer [15].

D'après la Figure III-25 le moment dipolaire est dominé par les positions et les charges de l'anion chlorure et le groupe d'ammonium pour les trois modèles. Les moments dipolaires des modèles EXP_MUL et EXP_VIR ont des directions similaires où l'angle entre les deux vecteurs est égal à 8°. Le moment dipolaire du modèle EXP_ELMAM2 montre un écart à la fois en grandeur et direction avec les modèles EXP_MUL et EXP_VIR, d'où les angles entre les vecteurs sont de 17 et 25°, respectivement.

IV. 6. Distances X-H

L'effet des différents modèles de densité de charge sur les distances X-H dans la structure expérimentale du composé 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate a fait l'objet d'une analyse. Les différentes structures ont été complétées par un affinement supplémentaire des coordonnées des atomes d'hydrogène, sans application de contraintes de distance X-H. La Figure III-26 montre la distance moyenne des différents types de liaisons X-H et les valeurs standards obtenues à partir de la diffraction des neutrons [39] ainsi que la distance moyenne du modèle théorique (DFT). Comme prévu [45], les distances X-H à partir

du modèle d'atome sphérique IAM sont généralement plus faibles d'environ 0,1 Å que les distances de neutrons.

Les distances N-H et C-H (méthyle) montrent une très bonne cohérence dans les trois modèles de densité de charge et ils sont en conformité avec la distance standard de diffraction de neutrons. Les distances C-H (sp^2) dans le cycle de l'acide benzoïque montrent une consistance plus faible, mais toujours bonne et acceptable.

La modélisation du modèle EXP_ELMAM2 conduit pour les trois groupes OH à de grandes distances O-H. La liaison hydrogène O2-H2•••OW est très forte ($d_{H...O}$ = 1.971Å, voir tableau III-4), donc la distance O2-H2 devrait être allongée d'après [42] par rapport à la distance de neutrons standard (d_{O-H} = 0,967 Å). Les deux liaisons O2-H2 et OW-H1W des groupes donneurs sont impliqués dans des liaisons hydrogène O-H•••O avec un angle supérieur à 160°, donc la formule proposée par Yukhnevich en 2009 [46], qui relie les distances d_{O-H} et $d_{H...O}$, peut être appliquée. En calculant la distance O2-H2 par cette méthode nous trouvons une distance d_{O2-H2} = 0,981 Å, en effet cette valeur (CALC) est plus élevé que la distance par diffraction de neutrons (voir Figure III-26). Pour ce type d'atome d'hydrogène, tous les modèles de densité de charge donnent des valeurs de distances beaucoup plus élevées que O2-H2. Pour la liaison OW-H1W•••OW dont la distance O-H est plus faible pour les molécules d'eau, la distance calculée est réduite et elle est en meilleur accord avec le modèle EXP_VIR. Un accord inférieur pour les distance O-H entre les distance neutron ou celles calculées, et les trois modèles de densité de charge, peut être attribué à l'effet de l'anisotropie thermique intrinsèque plus élevée de ce type d'atomes d'hydrogène [47], qui est encore amplifié du fait que la molécule d'eau est plus agitée (voir Figure III-26).

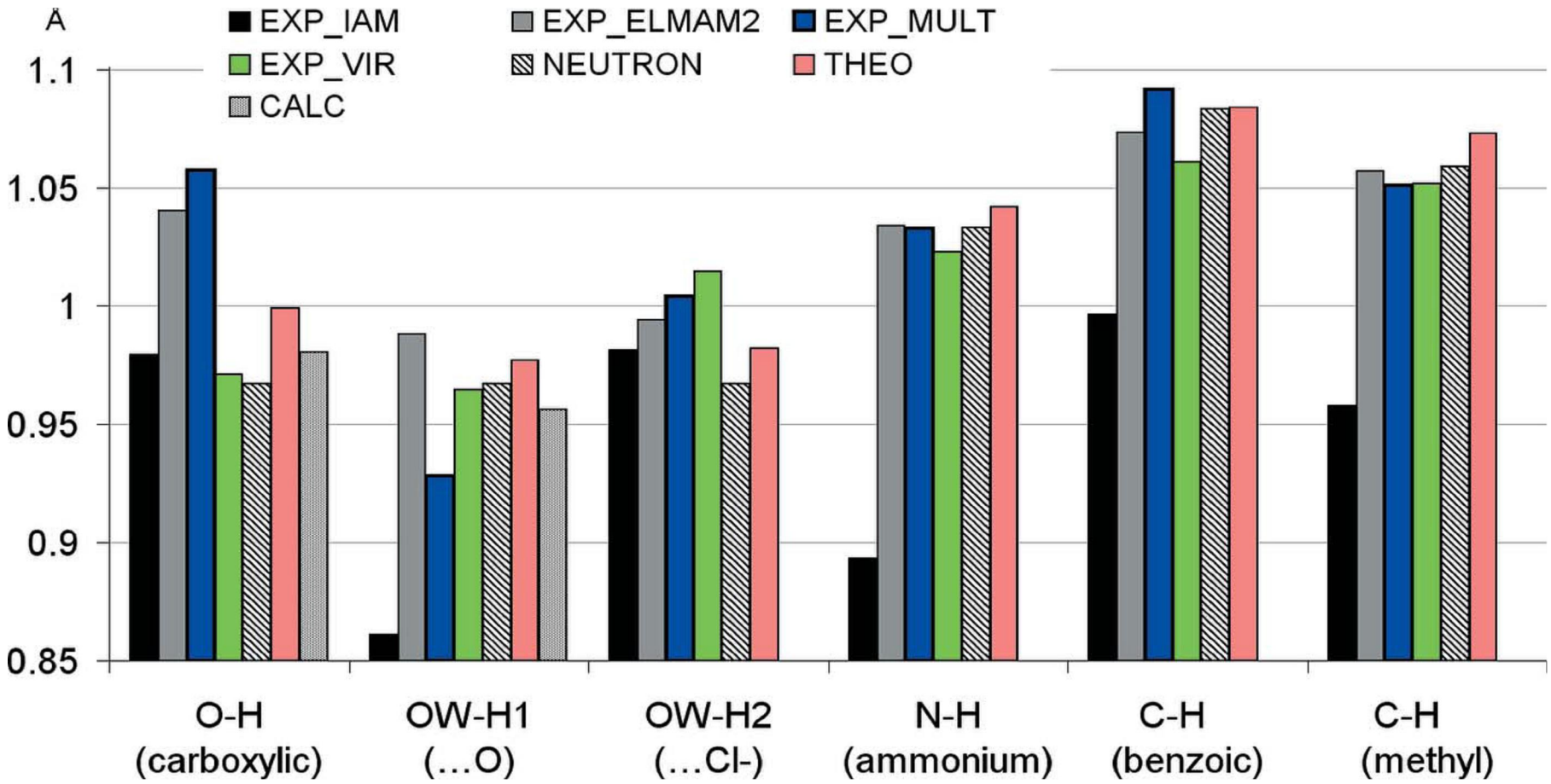


Figure III-26. Distances X-H de la structure cristalline affinée avec les différents modèles. Les distances N-H (ammonium) C-H (du cycle benzoïque et du méthyle) sont moyennées. Les distances standard à partir de la diffraction des neutrons [39] sont également indiquées. Les valeurs des distances O-H (du carboxyle et de la molécule d'eau impliqués dans les liaisons hydrogène de type OW-H1•••O) et les valeurs CALC calculé à partir de la méthode de Yukhnevich [46]. Les valeurs moyennées du modèle théorique DFT sont également indiquées (THEO).

V. Conclusion

L'étude de cette nouvelle structure cristalline du 2-carboxyle-4-methylanilinium de monohydrate de chlorure déterminée à partir des données de diffraction des rayons X, porte sur la modélisation de sa densité électronique par différentes méthodes. Nous avons comparé les distributions de charge obtenues par affinement contre des données expérimentales et théoriques, employant le modèle multipolaire et le modèle d'atomes virtuels. En outre nous avons inclus dans la comparaison la densité électronique issue d'un transfert de paramètres de la librairie ELMAM2. Nos résultats montrent que l'approche réaliste du modèle EXP_ELMAM2 issu de base de données améliore plusieurs facteurs, tels que les positions atomique d'hydrogène et les cartes résiduelles de densité d'électrons, lorsque ceux-ci sont comparées avec le modèle d'atomes sphérique EXP_IAM.

La structure a été analysée en termes de géométrie, d'empilement moléculaire et d'interactions intra et intermoléculaires. L'analyse de surface Hirshfeld des contacts intermoléculaires a montré que les contacts H•••H, suivis par les interactions O•••H sont ceux qui dominent dans cette structure cristalline.

Dans cette étude, nous avons vu que en l'absence de données de diffraction à haute résolution, le transfert à partir de la banque de données ELMAM2 nous permet d'estimer la densité de charge. Cette densité d'électrons est comparable à celle obtenue par affinement contre des facteurs de structure théoriques ou expérimentaux en utilisant le modèle d'atome multipolaire. Les statistiques des affinements cristallographiques (Tableau III-7) sont meilleures et les cartes résiduelles sont plus claires avec chacun des trois modèles de densité de charge par rapport à l'affinement utilisant le modèle d'atomes sphériques EXP-IAM. D'après les résultats indiqués tableau III-7, le modèle basé sur les atomes virtuels EXP_VIR est un modèle intermédiaire entre les deux modèles multipolaire et le modèle sphérique EXP_IAM.

Le potentiel électrostatique autour de la partie cationique de la molécule et autour de l'unité asymétrique complète ont été calculés. Tous les potentiels électrostatiques (PES) des trois modèles de densité d'électrons sont fortement corrélés, mis à part le modèle EXP_VIR qui montre cependant une atténuation du PES.

Un affinement structural sans contraintes des distances X-H reproduit généralement les longueurs des liaisons X-H obtenues par diffraction des neutrons de façon plus satisfaisante que pour les trois modèles non sphériques que pour le modèle EXP_IAM.

Bibliographie

[1] B. H. Zheng, Z. J. Fang, Y. Jiao and Y. H. Jiang. Improvement on the Processing Conditions of 2-Amino-5-methylbenzoic Acid. (College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology,Nanjing 210094,China) (2007). Jiansu Chemical Industry. 01.

[2] Y. C. Mi, L. Kwang-Ok, W. K. Jong, G. L. Chang, Y. S. Ji, H. K. Young, S. L. Gwan, B. P. Seung and S. K. Maeng. Discovery of A Novel Her-1/Her-2 Dual Tyrosine Kinase Inhibitor for the Treatment of Her-1 Selective Inhibitor-Resistant Non-small Cell Lung Cancer. J. Med. Chem. (2009). 52, 6880–6888.

[3] S. L. Cao, Y. P. Feng, Y. Y. Jiang, S. Y. Liu, G. Y. Ding and R. T. Liu. Synthesis and in vitro antitumor activity of 4(3H)-quinazolinone derivatives with dithiocarbamate side chains. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. (2005). 15, 1915–1917.

[4] S. L. Cao, Y. P. Feng, X. L. Zheng, Y. Y. Jiang, M. Zhang, Y. Wang and M. Xu. Synthesis of Substituted Benzylamino- and Heterocyclylmethylamino Carbodithioate Derivatives of 4-(3H)-Quinazolinone and their Cytotoxic Activity. Arch. Pharm. Chem. Life Sci. (2006). 339, 250–254.

[5] S. L. Cao, Y. W. Guo, X. B. Wang, M. Zhang, Y. P. Feng, Y. Y. Jiang, Y. Wang, Q. Gao, J. Ren Synthesis and Cytotoxicity Screening of Piperazine-1-carbodithioate Derivatives of 2-Substituted Quinazolin-4(3H)-ones. Arch. Pharm. Chem. Life Sci. (2009). 342, 182–189.

[6] N. Benali-Cherif, A. Direm, F. Allouche and K. Soudani. Hydrogen bonding in 4-carboxyanilinium dihydrogenphosphate. Acta Cryst. (2007). E63, o2272–o2274.

[7] El-E. Bendeif, S. Dahaoui, N. Benali-Cherif, C. Lecomte. Tautomerism and hydrogen bonding in guaninium phosphite and guaninium phosphate salts. Acta Cryst. (2007). B63, 448–458.

[8] Z. Otwinowski and W. Minor, DENZO-SMN, in Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A, Vol. 276 (Eds: C. W. Carter Jr, R. M. Sweet), New York: Academic Press. (1997). pp 307-326.

[9] R. H. Blessing. Outlier Treatment in Data Merging. J. Appl. Cryst. (1997). 30, 421–426.

[10] G. Sheldrick, A short history of SHELX. Acta Cryst. (2008). A64, 112–122.

[11] L. J. Farrugia. WinGX suite for smallmolecule single-crystal crystallography J. Appl. Cryst. (1999). 32, 837-838.

[12] M. C. Burla, M.Carmalli, G. Cascarano, C. Giaccovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Vittorbo, SIR88 - a direct-methods program for the automatic solution of crystal structures. J. Appl. Cryst. (1989). 22, 389-393.

[13] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte and C. Jelsch. Refinement of proteins at subatomic resolution with MoPro. J. Appl. Cryst. (2001). 34, 214–223.

[14] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C.Lecomte. Advances in protein and small-molecule chargedensity refinement methods using MoPro. J. Appl. Cryst. (2005). 38, 38–54.

[15] B. Guillot. MoProViewer: a molecular viewer for the MoPro charge density analysis program. Acta Cryst. (2011). A67, C511-C512.

[16] A. J. Dobson and R. E. Gerkin. 5-Ammoniosalicylic Acid Chloride Monohydrate Acta Cryst. (1998). C54, 1632-1634.

[17] A. J. Dobson and R. E. Gerkin. Hydrogen bonding and CmH...X interactions in two triclinic phases of 4-carboxyquinolinium chloride monohydrate. Acta Cryst. (1999). C55, 1499-1503.

[18] D. Firley, B. Fraisse, F. Zouhiri, A. Spasojević-de Biré , D. Desmaële, J. d'Angelo and N. Ghermani. 7-Carboxylato-8-hydroxy-2-methyl-quinolinium monohydrate and 7-carboxy-8-hydroxy-2-methyl-quinolinium chloride monohydrate at 100 K. Acta Cryst. (2005). C61, o154-o157.

[19] G. Bruno, A. Rotondo, G. Brancatelli, F. Nicoló and N. Marinob. 2,5-Dicarboxyanilinium chloride monohydrate. Acta Cryst. (2006). C62, o587-o589.

[20] M. A. Spackman and J. J. McKinnon. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. CrystEngComm. (2002). 4, 378-392.

[21] J. J. McKinnon, M. A. Spackman and A. S. Mitchell. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. Acta Cryst. (2004). B60, 627-668.

[22] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. Chem. Commun. (2007). 3814–3816.

[23] C. P. Brock, J. D. Dunitz, F. L. Hirshfeld. Transferability of deformation densities among related molecules: atomic multipole parameters from perylene for improved estimation of molecular vibrations in naphthalene and anthracene. Acta Cryst. (1991). B47, 789–797.

[24] V. Pichon-Pesme, C. Lecomte, and H. Lachekar. On Building a Data Bank of Transferable Experimental Electron Density Parameters: Application to Polypeptides. J. Phys. Chem. (1995). 99, 6242–6250.

[25] S. Domagala, P. M. Munshi, M. Ahmed, B. Guillot, C. Jelsch. Structural analysis and multipole modelling of quercetin monohydrate – a quantitative and comparative study. Acta cryst. (2011). B67, 63-78.

[26] B. Dittrich, C. B. Hübschle, M. Messerschmidt, R. Kalinowski, D. Girnt, and P. Luger. Acta Cryst. (2005). A61, 314–320.

[27] A. Volkov, X. Li, T. Koritsanszky, and P. Coppens. Ab Initio Quality Electrostatic Atomic and Molecular Properties Including Intermolecular Energies from a Transferable Theoretical Pseudoatom Databank. J. Phys. Chem. (2004). A108, 4283–4300.

[28] C. Jelsch, V. Pichon-Pesme, C. Lecomte and A. Aubry. Transferability of Multipole Charge-Density Parameters: Application to Very High Resolution Oligopeptide and Protein Structures. Acta Cryst. (1998). D54, 1306-1318.

[29] B. Dittrich, P. Munshi and M. A. Spackman. Redetermination, invariom-model and multipole refinement of L-ornithine hydrochloride. Acta Cryst. (2007). B63, 505–509.

[30] B. Dittrich, J. J. McKinnon and J. E. Warren. Improvement of anisotropic displacement parameters from invariom-model refinements for three L-hydroxylysine structures. Acta Cryst. (2008). B64, 750–759.

[31] B. Dittrich, C. B. Hübschle, J. J. Holstein and F. P. A. Fabbiani. Towards extracting the charge density from normal-resolution data. J. Appl. Cryst. (2009). 42, 1110–1121.

[32] B. Dittrich, C. B. Hübschle, P. Luger and M. A. Spackman. Introduction and validation of an invariom database for amino-acid, peptide and protein molecules. Acta Cryst. (2006). D62, 1325-1335.

[33] B. Dittrich, M. Strumpel, M. Schäfer, M. A. Spackman and T. Koritsánszky. Invarioms for improved absolute structure determination of light-atom crystal structures. Acta Cryst. (2006). A62, 217–223.

[34] B. Dittrich, M. Weber, R. Kalinowski, S. Grabowsky, C. B. Hübschle and P. Luger. How to easily replace the independent atom model - the example of bergenin, a potential anti-HIV agent of traditional Asian medicine. Acta Cryst. (2009). B65, 749–756.

[35] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomte, C. Jelsch. On the application of an experimental multipolar pseudo-atom library for accurate refinement of small-molecule and protein crystal strucrures. Acta Cryst. (2006). A63, 108-125.

[36] J. M. Bak, P. M. Dominiak, C. C. Wilson and K. Wozniak. Experimental charge-density study of paracetamol - multipole refinement in the presence of a disordered methyl group. Acta Cryst. (2009). A65, 490–500.

[37] V. Pichon-Pesme, C. Jelsch, B. Guillot and C. Lecomte. A comparison between experimental and theoretical aspherical-atom scattering factors for charge-density refinement of large molecules. Acta Cryst. (2004). A60, 204-208.

[38] J. M. Bak, S. Domagala, C. Hübschle, C. Jelsch, B. Dittrich and P. M. Dominiak. Verification of structural and electrostatic properties obtained by the use of different pseudoatom databases. Acta Cryst. (2011). A67, 141-153.

[39] S. Domagala and C. Jelsch. Optimal local axes and symmetry assignment for charge-density refinement. J. Appl. Cryst. (2008). 41, 1140-1149.

[40] N. K. Hansen and P. Coppens. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets. Acta Cryst. (1978). A34, 909–921.

[41] F. H. Allen, O. Kennard, D. Watson, L. Brammer, A. Orpen and R. Taylor. International Tables for Crystrallography, Vol. C, Part 9.5. 685-706. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, (1992).

[42] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zocovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco and M. Llunell. (2010). CRYSTAL-09 User's Manual_University of Turin, Turin.

[43] R. F. Stewart. Electron population analysis with rigid pseudoatoms. Acta Cryst. (1976). A32, 565-574.

[44] T. Steiner and W. Saenger. Lengthening of the covalent O-H bond in O-H···O hydrogen bonds re-examined from low-temperature neutron diffraction data of organic compounds. Acta Cryst. (1994). B50, 348–357.

[45] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, b. Guillot, C. Lecomte and C. Jelsch.On the application of an experimental multipolar pseudo-atom library for accurate refinement of small-molecule and protein crystal structures. Acta Cryst. (2006). A63, 108–125.

[46] G. V. Yukhnevich. Relation between the bond lengths in an O-H…O bridge. Crystallogr. Rep. (2009). 54, 184–189.

[47] A. Ø. Madsen., SHADE web server for estimation of hydrogen anisotropic displacement parameters. J. Appl. Cryst. (2006). 39, 757–758.

Chapitre IV

4-méthylanilinium nitrate : densité électronique et topologie moléculaire

I. Introduction

Le méthylaniline se trouve sous d'autre nom le toluidine ou aminotoluène. Il existe trois isomères de cette structure, l'ortho-méthylaniline, la méta-méthylaniline et le para-méthylaniline. Le préfixe de ces trois composés indique des positions de groupes amino par rapport au groupe méthyle sur le même noyau benzénique. Le composé para-méthylaniline (voir Figure IV-1) est une amine aromatique monocyclique (base faible). Cette molécule est génétiquement active, cancérigène chez les rats [1-3]. Des études suggèrent que le produit de la décomposition de p-méthylaniline peut être le mutagène approximativement active plutôt que la molécule mère [4].

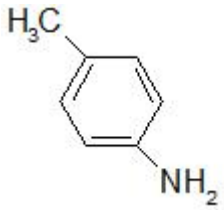
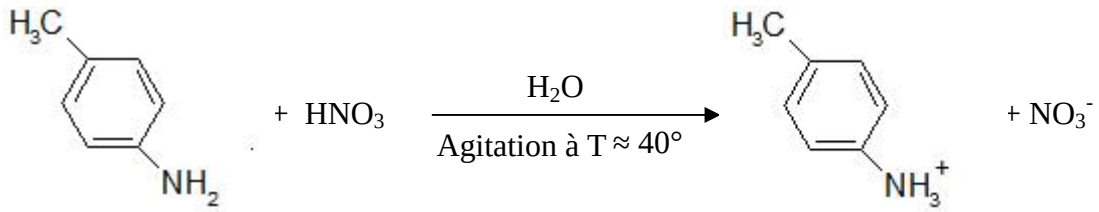


Figure IV-1. Structure chimique du composé para-méthylaniline.

II. Partie expérimentale

II. 1. Cristallisation

A une quantité de para-méthylaniline préalablement dissoute dans de l'eau distillée en rajoute de l'acide nitrique (1M) avec un rapport molaire 1/1, la solution est laissée sous agitation pendant quelques minutes à une température de 40°C, l'évaporation lente sous une hotte à température ambiante conduit, après quelques jours, à de beaux cristaux prismatiques marron.



II. 2. Protonation du cation organique

L'utilisation de l'acide nitrique fort laisse prévoir une libération complète des protons ce qui induit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le site susceptible d'accepter des protons qui est le groupement amine $–NH_2$ comme le montre la réaction suivante :

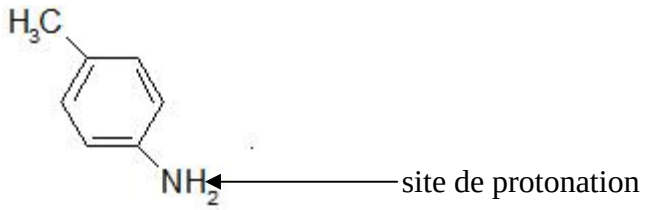


Figure IV-2. Site de protonation de para-méthylaniline.

III. Caractérisation par diffraction des RX

III. 1. Etude cristallographique

L'enregistrement des données diffractées du composé étudié « 4-méthylanilinium nitrate (p-METANIN) » à température cryogénique 100K a été réalisé, et la résolution structurale a conduit à une structure formée d'une entité cationique 4-méthylanilinium, un anion de nitrate ordonné. Nous avons procéder à cette collecte dans le but d'établir une étude des liaisons hydrogène puisque d'après la résolution on ne peut pas aller au delà.

III. 2. Enregistrement des intensités

La collection des données a été réalisée à une température de 100K à l'aide d'un diffractomètre Kappa CCD APEX II (Figure III-3) sur un monocristal de dimensions 0,20×0,15×0,10 mm. Les réflexions ont été recueillies à $\sin\theta/\lambda$ = 0,724 $Å^{-1}$ de résolution, utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du molybdène (Mo) (λ = 0,71073 Å) dans un domaine angulaire en ¯ allant de 2,65 à 31,48. Après, les images de diffraction collectées ont été intégrées par le logiciel DENZO [5]. Les données de diffraction ont été moyennées (mise à l'échelle et fusion) avec le programme SORTAV [6] (Bénédiction, 1997). Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont consignés dans le Tableau IV-1. Le composé $(NH_3C_7H_6)^+$ $(NO_3)^-$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_{1/n}$.

III. 3. Résolution et affinement de la structure

Les premières étapes d'affinements de la structure ont été effectuées à l'aide de SHELX97 [7] implanté dans le logiciel WinGX [8] utilisant le modèle sphérique IAM. Le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir2004 [9]. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique ont été placés par calcul géométrique. Après une série d'affinements de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97 [7], en mode anisotrope pour tous les atomes non hydrogène et en fixant les distances C-H, N-H et O-H à 0,96, 0,89 et 0,82 Å, respectivement, et les facteurs thermiques isotropes U_{iso} (H) à 1,2 Ueq (C) et 1,5 U_{eq} (N, O), les facteurs d'accord R et R_w ont convergés vers les valeurs 4,34 % et 12,03% [10].

Tableau IV-1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques :	
Formule chimique	C_7H_6-$NH_3^+ \cdot NO_3^-$
Masse molaire g/mol	235,13
Température de collecte (K)	100 (2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Radiation	*K*α Mo
Monochromateur	Graphite
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Système cristallin	Monoclinique
paramètre de mail (Å, °)	a = 5,6725 (9)
	b = 8,5507 (8)
	c = 17,621 (2)
	β = 98,771 (2)
Volume (Å^3)	844,69 (18)
Z	4
μ_{exp} (mm^{-1})	0,106
forme	prism
Dimensions (mm)	0,20 × 0,15 × 0,10 mm
Couleur	marron
Conditions d'enregistrement :	Diffractomètre Kappa CCD APEX II
w scans	2,65 – 31,48°
réflexions mesurées	13921
hkl min	-7, -12, -24
hkl max	5, 12, 24
réflexions uniques / R_{int}	2875 / 0.080
réflexions I>2σ(I)	2437
Complétude	98,3%
Pondération	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0565P)^2 + 0{,}4244P]$,
	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

III. 4. Description de la structure

La structure (Figure IV-3) étudiée est formée par une entité anionique, qui est l'ion nitrate NO_3^- et une entité cationique monoprotonée, qui est la 4-methylanilinium NH_3-$C_7H_7^+$, la jonction entre l'anion minéral et le cation organique est assurée par des liaisons hydrogène.

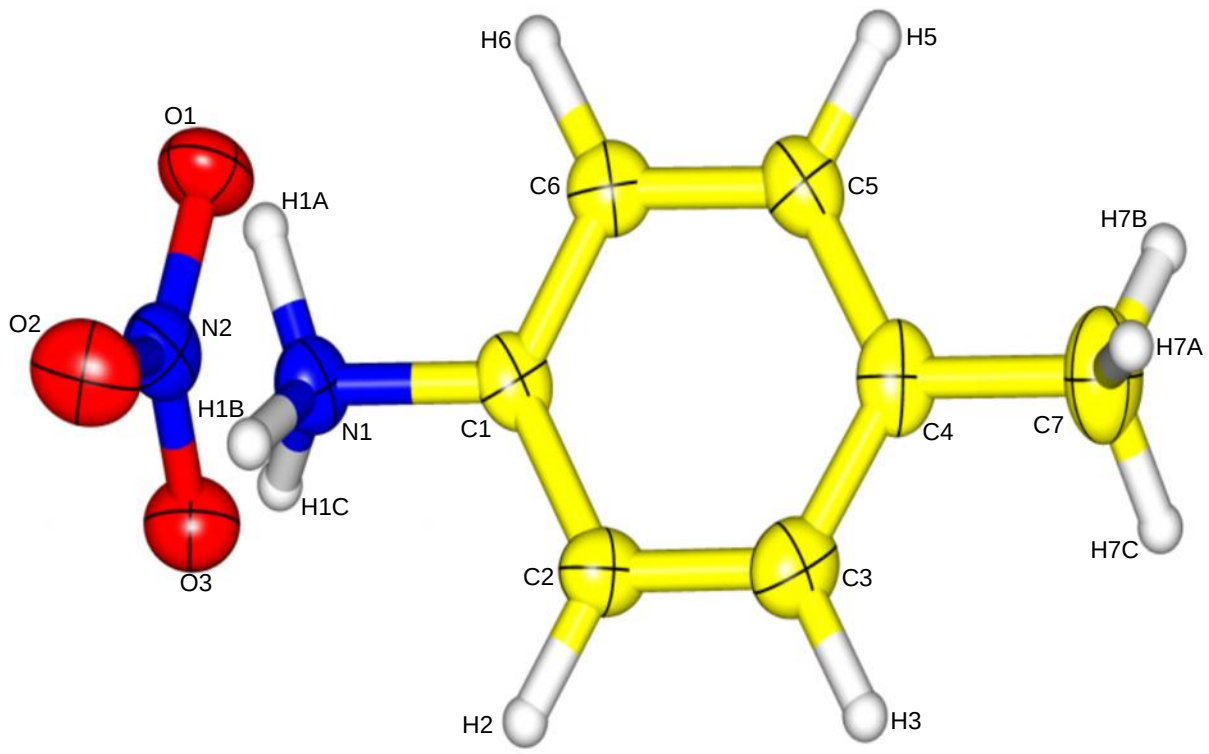
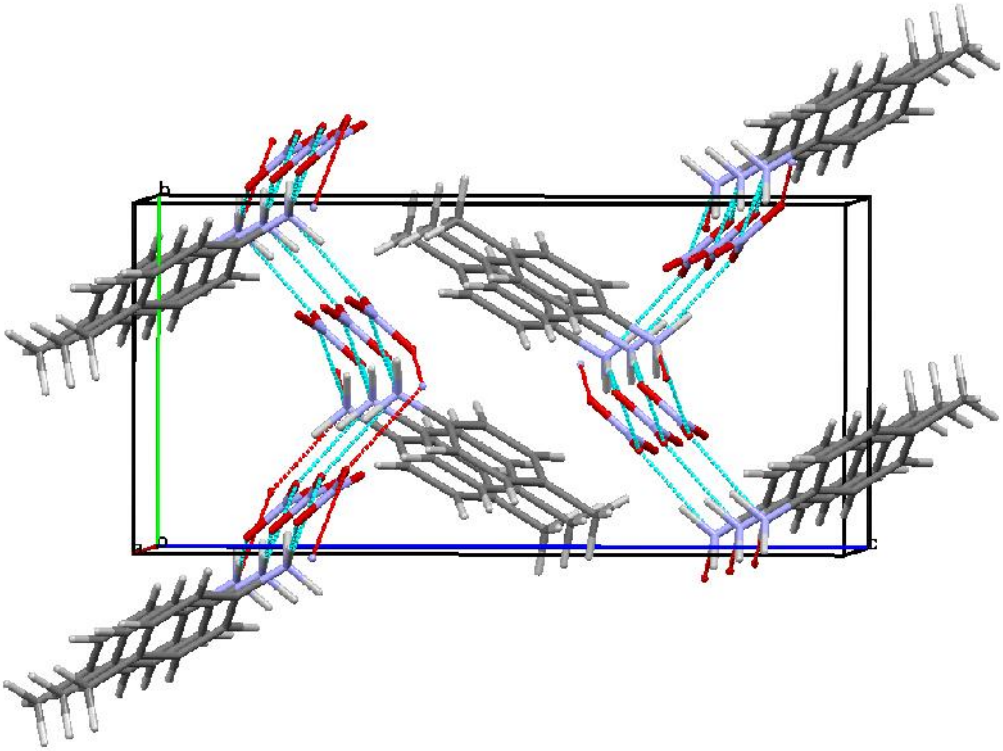


Figure IV-3. Structure cristalline du composé 4-methylanilinium nitrate 100K. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés avec une probabilité de 60% et le schéma a été généré avec le programme MoProViewer [11].

L'anion NO_3^- forme trois ponts salins avec les trois atomes d'hydrogène des différents groupes NH_3^+ des cations organiques voisins $(C_7H_7\text{-}NH_3)^+$ (voir Tableau IV-6). La cohésion cristalline est également assurée par trois liaisons hydrogène modérées N-H•••N et quatre liaisons hydrogène faibles C-H•••O.



La **Figure IV-4** représente la projection de la structure cristalline de 4-methylanilinium nitrate (C_7H_7-$NH_3^{+\cdot}$ NO_3^-) dans la direction **a**.

III. 4. 1. Le cation organique

Les cations organiques s'enchaînent en zig-zag le long de l'axe **c** (Figure IV-5).

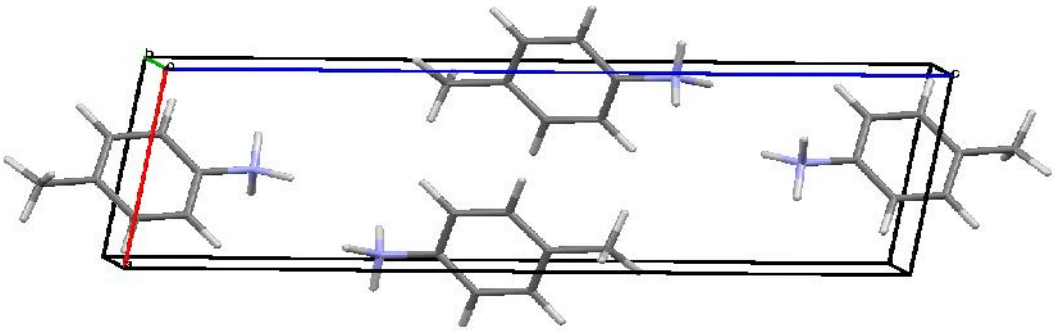


Figure IV-5. Projection de l'entité cationique C_7H_7-NH_3^+ suivant l'axe **b**.

Les atomes du cation organique possèdent une bonne planéité, les liaisons C-C du cycle benzénique sont comprises entre 1,3790(1) Å et 1,4015(2) Å avec une valeur moyenne <C-C> de 1,393 (4) Å. La moyenne des angles du cycle est pratiquement de 120°, ces angles sont différents entre eux, et celui relatif au carbone entre les carbone porteur du groupement ammonium est supérieur à 120° (C2-C1-C6 = 121,7(2)°). Le carbone porteur du groupement méthyle présente un angle dièdre inférieur à 120° (C3-C4-C5 = 118,3(2)°). L'atome d'azote

présente un environnement tétraédrique déformé. La protonation est dénotée par la longueur de la liaison $C-NH_3^+$ (C1-N1 = 1,473 (3)Å).

Les caractéristiques géométriques de ces cations (Tableau.IV-2 et IV-3) concordent avec celle de C_7H_7-NH_3^+ dans la structure de 4-methylanilinium nitrate [10, 12].

Tableau IV-2. Les distances (Å) dans le cation C_7H_7-NH_3^+.

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
C1	C2	1,392(4)
C1	C6	1,379(3)
C1	N1	1,473(3)
C2	C3	1,393(4)
C3	C4	1,392(4)
C4	C5	1,401(4)
C4	C7	1,512(3)
C5	C6	1,401(3)

Tableau IV-3. Les angles de liaisons (°) dans le cation C_7H_7-NH_3^+.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
C2	C1	C6	121,7(2)
C2	C1	N1	118,6(2)
C6	C1	N1	119,7(2)
C1	C2	C3	118,4(2)
C2	C3	C4	121,8(2)
C3	C4	C5	118,3(2)
C3	C4	C7	120,8(2)
C5	C4	C7	120,9(2)
C4	C5	C6	120,9(2)
C5	C6	C1	119,0(2)

III. 4. 2. L'anion nitrate

L'entité anionique, se déploie en zigzag le long de la direction c, à ***y = 1/3 et y = 2/3***.

L'ion nitrate à une géométrie plane et ses atomes sont caractérisés par des distances et des angles présentés dans les tableaux IV-5 et IV-6 ci-dessous.

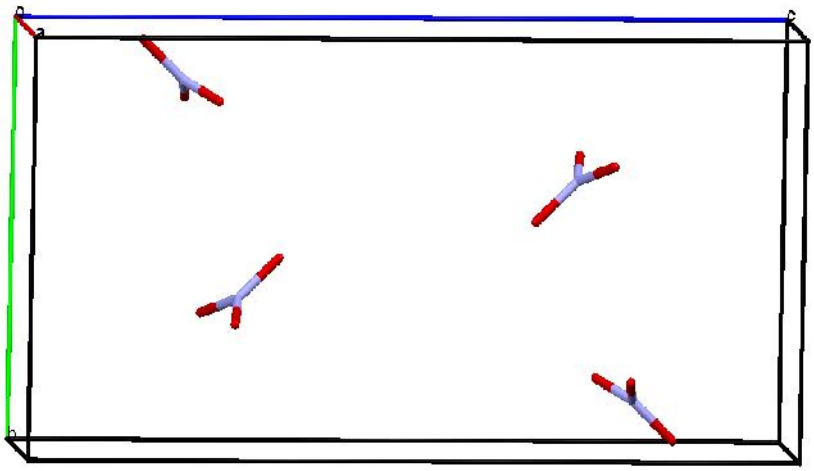


Figure IV-6. Projection de l'entité anionique NO_3^+ suivant l'axe **a**.

Tableau IV-4. Les distances (Å) dans l'anion nitrate NO_3^-.

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
N2	O1	1,2261(1)
N2	O2	1,2540(1)
N2	O3	1,2695(2)

Tableau IV-5. Les angles de liaisons (°) dans l'anion nitrate NO_3^-.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
O1	N2	O2	121,76(2)
O1	N2	O3	120,8(2)
O2	N2	O3	117,44(2)

III. 5. Les liaisons hydrogène

Des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène sont formés à partir du cation **4** méthylanilinium et de l'anion nitrate.

D'après le tableau ci-dessous, on peut distinguer trois types de liaisons hydrogène : N-H•••N, C-H•••O et N-H•••O. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont résumés dans le Tableau IV-6. Chaque molécule organique est impliquée dans trois différentes interactions intermoléculaires.

Tableau IV-6. Géométrie des liaisons hydrogène dans le modèle ELMAM2.

D—H•••A	H•••A(Å)	D•••A(Å)	D-H•••A(°)
N1—H1B•••O3$^{(iii)}$	1,791	2,804()	165,8
N1—H1A•••O2$^{(iv)}$	1,789	2,821()	176,3
N1—H1C•••O3$^{(ii)}$	1,973	2,945()	155,7
N1—H1B•••O1$^{(iii)}$	2,551	3,148()	116,3
C2—H2•••O2$^{(ii)}$	2,597	3,154()	111,2
N1—H1C•••O2$^{(ii)}$	2,353	3,174()	135,5
N1—H1A•••O1$^{(iv)}$	2,628	3,340()	125,9
C6—H6•••O2$^{(iv)}$	2,629	3,432()	130,4
C5—H5•••O3$^{(v)}$	2,616	3,525()	141,1
C2—H2•••O1$^{(i)}$	2,501	3,555()	164,0
N1—H1B•••N2$^{(iii)}$	2,493	3,384()	144,1
N1—H1C•••N2$^{(ii)}$	2,494	3,452()	153,9
N1—H1A•••N2$^{(iv)}$	2,532	3,484()	153,0

codes de Symétries: (i) x-1,y,z ; (ii) $-x$+1/2,y-1/2,-z+3/2 ; (iii) x,y,z ;
(iv) $-x$+3/2,y-1/2,-z+3/2 ; (v) x+1/2,-y+1/2,z-1/2.

III. 5. 1. Analyse de l'entité cationique

Le cation organique C_7H_7-NH_3^+ est engagé dans des interactions intermoléculaires, via les groupements ammonium ($-NH_3^+$) et –CH (voir Tableau IV-6). Il est entouré de cinq autres anions liés par quatre liaisons hydrogène C-H•••O, six liaisons hydrogène N-H•••O et trois liaisons hydrogène N-H•••N.

Les atomes d'hydrogène du groupement ammonium ($–NH_3^+$) établissent des liaisons hydrogène de type N-H•••O, N-H•••N.

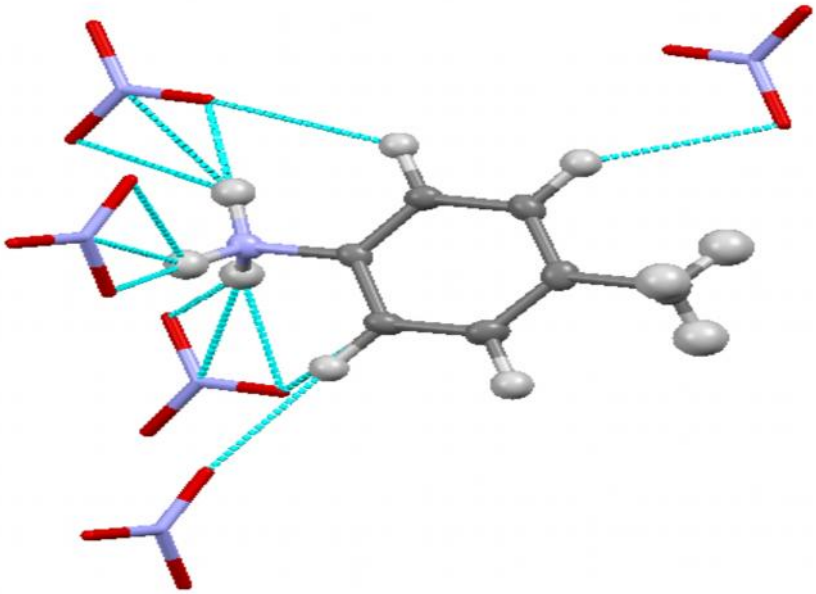


Figure IV-7. Les interactions impliquant le cation organique.

III. 5. 2. Analyse de l'entité anionique

L'anion NO_3^- est entouré de cinq autres cations liés par quatre liaisons hydrogène C-H•••O, six liaisons hydrogène N-H•••O et trois liaisons hydrogène N-H•••N (voir Tableau IV-6).

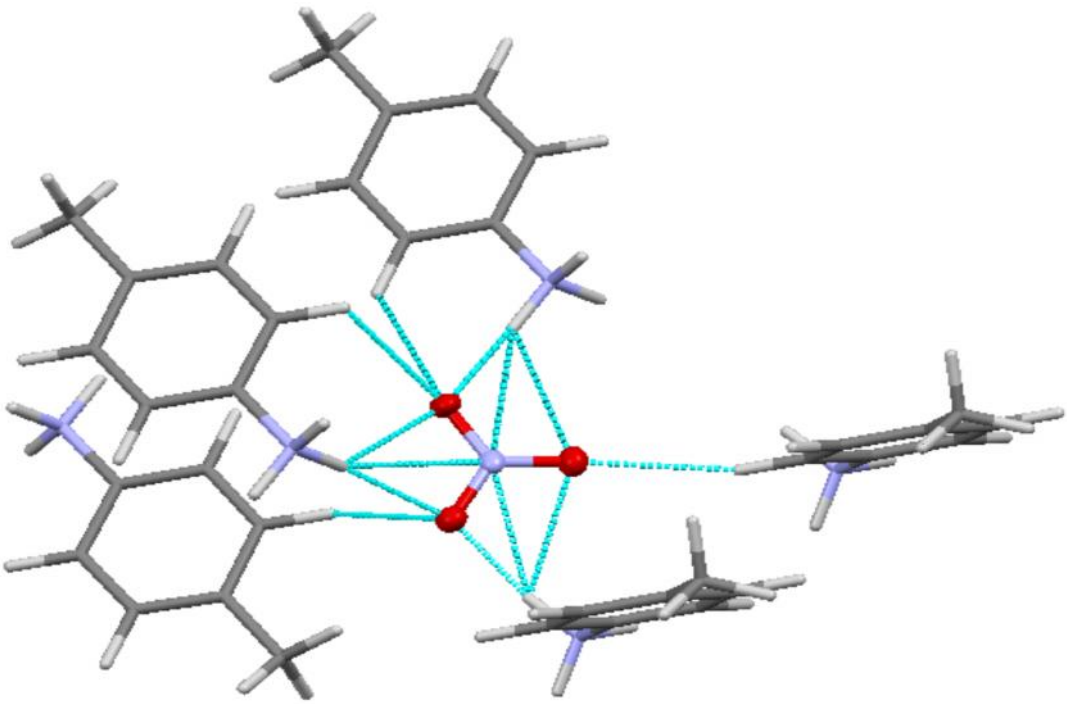


Figure IV-8. Les interactions impliquant l'anion nitrate.

III. 5. 3. Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld

Afin d'examiner plus les contacts intermoléculaires, dans le composé 4-methylanilinium nitrate, une analyse de surface de Hirshfeld a été réalisée avec le logiciel CrystalExplorer [13-15].

Nous avons utilisé la structure moléculaire issue de l'affinement ELMAM2 pour déterminer la nature des contacts intermoléculaires dans l'empilement cristallin. La Figure IV-9 montre une surface Hirshfeld mappée avec d_{norm} montrant les points où les accepteurs et les donneurs pour les liaisons hydrogène sont situés. La couleur rouge présente la région où la distance entre deux atomes intermoléculaire est plus courte que la somme de leurs rayons de van der Waals. L'intensité de la couleur indique l'intensité de l'interaction. Il est évident qu'il y a un grand nombre d'interactions avec les molécules voisines. Afin d'analyser la proportion de diverses interactions, des figures de proportionnalité ($d_e = f(d_i)$) sont présenté ci-dessous (Figure IV-10). Les contacts des interactions les plus fréquentes est celui des liaisons H•••H (28,8%). D'autres contributions sont cités dans l'ordre décroissant de pourcentage : O•••H (25,6%), H•••O (22,6%), C•••H (9,1%), H•••C (6,9%), N•••H (2,0%), C•••C (1,9%), H•••N (1,7%), O•••O (0,9%), C•••O (0,4%) et O•••C (0,1%). Les liaisons hydrogène représentent donc 51.98% des contacts de surface.

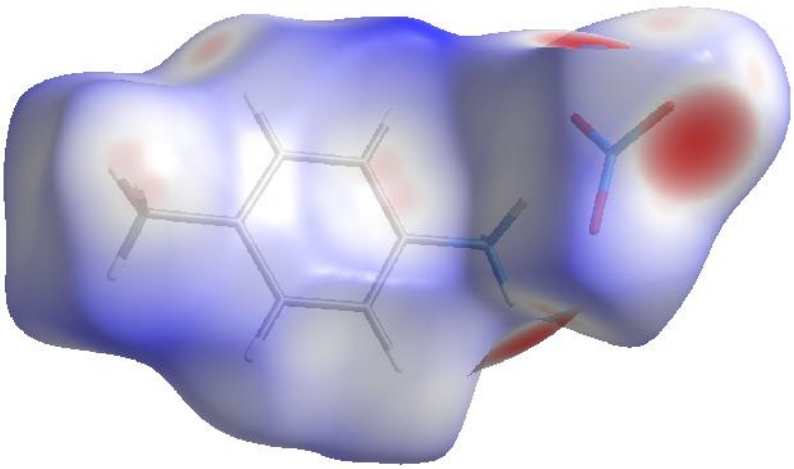


Figure IV-9. Surface Hirshfeld du composé 4-methylanilinium nitrate.

La surface Hirshfeld montre les principales zones d'interactions.

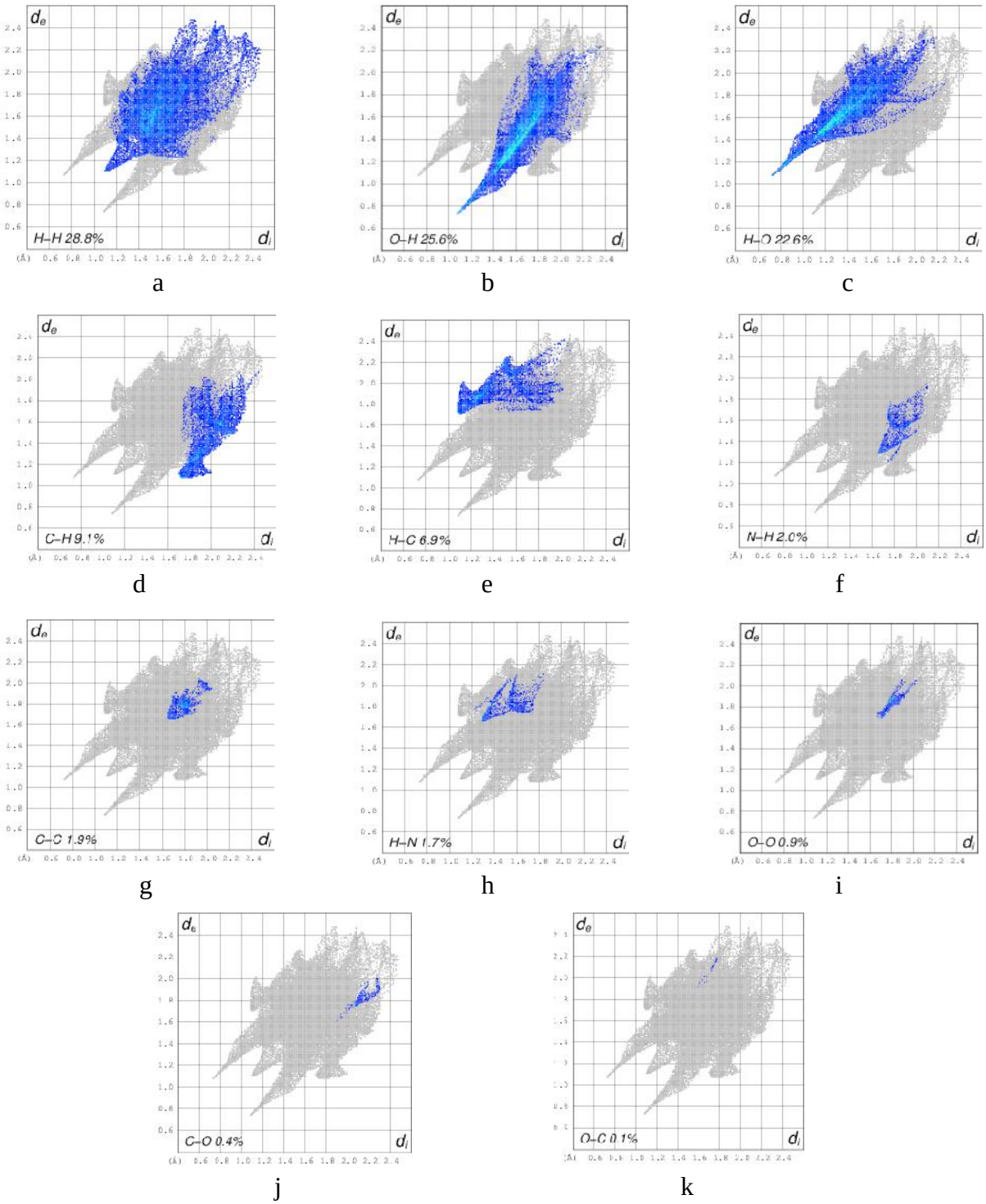


Figure IV-10. Contacts des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques. (a) H•••H, (b) O•••H, (c) H•••O, (d) C•••H, (e) H•••C, (f) N•••H, (g) C•••C, (h) H•••N, (i) O•••O, (j) C•••O et (k) O•••C.

III. 6. Affinement de la densité électronique

La densité de déformation non prise en compte par le modèle d'atomes sphériques nécessite un modèle plus performant. Pour l'étude de la densité électronique ainsi que l'analyse topologique du composé 4 methylanilinium nitrate, nous avons fait appel au modèle basé sur la transférabilité des paramètres de la banque multipolaire ELMAM2 [16].

Dans ce présent travail, on a essayé d'améliorer ces dernières valeurs on utilisant le logiciel de cristallographie MoPro [17, 18]. Le modèle a été transféré et les paramètres de facteur d'échelle, de déplacement thermique et les positions atomiques de tous les atomes, excepté les atomes d'hydrogène, ont été affinés jusqu'à convergence. Avant de procédé au transfert des multipôles et des kappas, nous avons procédé à un calcul théorique de la molécule par le logiciel CRYSTAL09 [19] de la même manière décrit avant. Cette étape était nécessaire car la banque de données ELMAM2 [16] manque de certains paramètres pour la partie anionique. Le transfert de la partie cationique depuis la banque de données ELMAM2 implanté dans le logiciel MoPro est facile puis nous avons recopié les paramètres calculés théoriquement de la partie anionique. La stratégie d'affinement du modèle est présentée comme suit : Les facteurs d'échelle (SCA), les positions atomiques (*xyz*) et le facteur de déplacement thermique (U_{ij}) ont fait l'objet d'un affinement contre les données expérimentales. Cet affinement est appliqué pour tous les atomes sauf pour les atomes d'hydrogène. Pour cette stratégie d'affinement on applique des contraintes stéréochimiques sur les atomes hydrogènes : appliqué sur les angles pour une génération des géométries idéales pour les groupes chimiques contenant des atomes d'hydrogène. D'autre part nous avons appliqué des contraintes sur les distances HX qui sont définie par des valeurs standard obtenus à partir de la diffraction des neutrons [20]. Aussi, des contraintes du mouvement thermique sur les atomes d'hydrogènes ont été appliqués. D'autre part, on applique aussi des restrictions qui assurent la similarité d'angles, la similarité des distances de liaisons XH, la similarité de la distance entre deux (02) atomes voisins et la proportionnalité entre les facteurs U_{ij} des deux atomes.

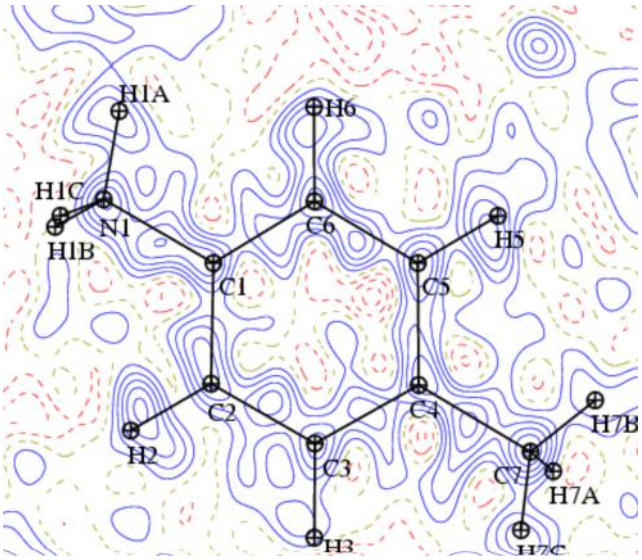
IV. 1. Qualité de la densité de charge des modèles

Les statistiques des affinements des deux modèles présentés dans ce travail sont répertoriées dans le Tableau IV-7. Comme prévu, par rapport au modèle simplement sphérique IAM qui ne modélise pas la déformation de la densité électronique, le modèle ELMAM2 qui en tien compte montre une amélioration des statistiques cristallographiques (Tableau IV-7).

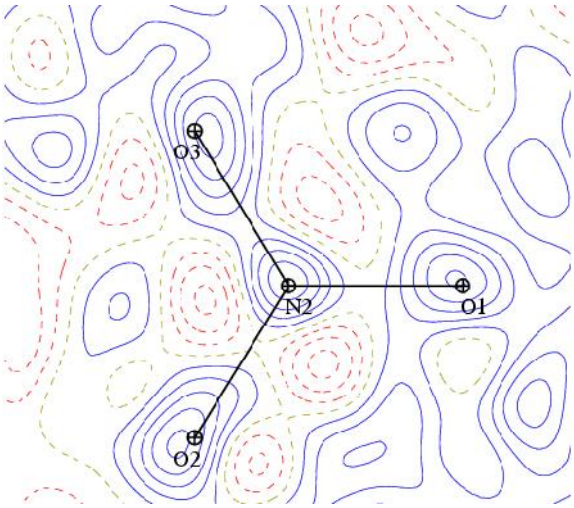
Tableau IV-7. Statistiques des affinements contre les données expérimentales.

modèle	IAM	ELMAM2
Paramètres des # densités de charge	0	109
$R(F)$	0,047	0,038
wR^2 (I)	0,118	0,074
Goodness-of-fit (I)	1,44	1,41
$\Delta\rho_{max}$ [e Å^{-3}]	0,32	0,27
$\Delta\rho_{min}$ [e Å^{-3}]	-0,25	-0,23
r.m.s.($\Delta\rho$) [e Å^{-3}]	0,070	0,066

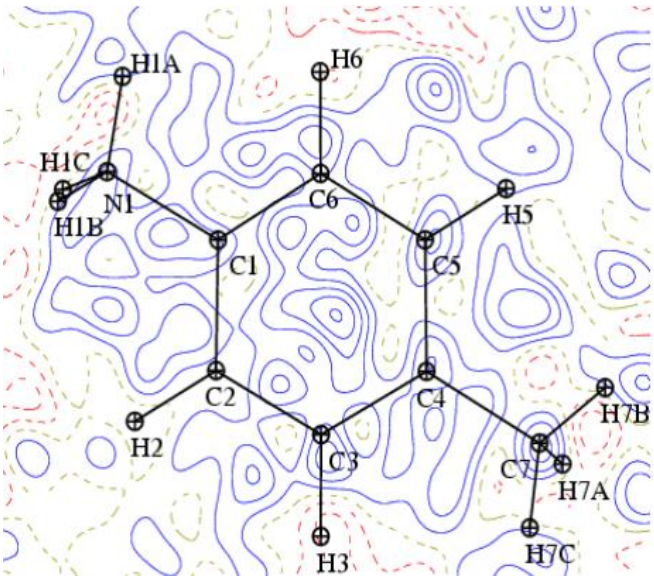
La qualité de la modélisation de la densité électronique a également été évaluée par l'analyse des cartes de densités électroniques résiduelles à la fin de chaque affinement des deux modèles qui sont présentés dans la Figure IV-11. Ces cartes sont calculées, via une synthèse de Fourier, à partir des différences entre la densité totale affinée et la densité de la promolécule. Elles représentent la densité électronique non prise en compte par les modèles, en densité différence positive lorsque le modèle sous-estime la densité électronique, et négative lorsqu'il la surestime. Les figures présentent le plan du cycle benzénique aromatique et le plan de l'anion nitrate NO_3^-. Dans le cas du modèle IAM (Figure IV-11 : 1-a et 2-a), elles montrent bien la densité électronique de déformation sur les liaisons covalentes, qui n'est pas prise en compte dans ce cas. Une modélisation précise de la densité d'électrons devrait se traduire par un ajustement du modèle par rapport aux informations issues des données de diffraction assez bon pour faire en sorte que seul le bruit aléatoire apparaisse dans les cartes résiduelles. C'est le cas pour le modèle ELMAM2 (Figure IV-11 : 1-b et 2-b) qui tient compte de la densité électronique de déformation qui est plus claire tandis que le modèle sphérique IAM montre la densité de déformation caractéristique non-modélisée.



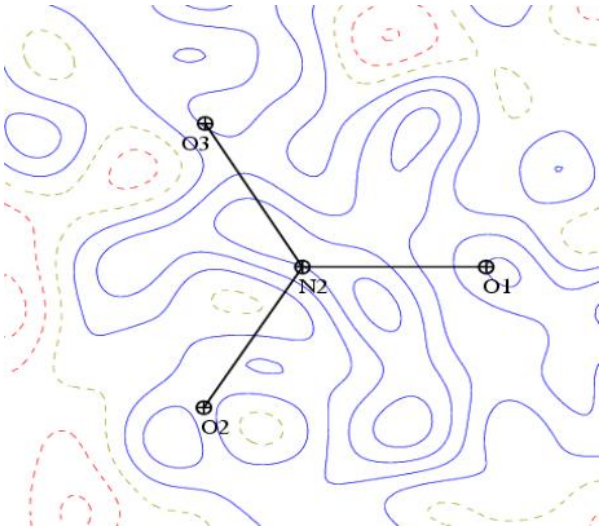
1-a



2-a



1-b



2-b

Figure IV-11. Cartes de densité électronique résiduelle dans (1) le plan aromatique et dans (2) l'anion nitrate du composé -4-methylanilinium nitrate : (a) modèle IAM et (b) modèle ELMAM2. Les intervalles de contours sont de ± 0.05 e/Å^3. Les valeurs positives et les valeurs négatives sont en ligne bleu continues et en ligne rouges en pointillé, respectivement.

IV. 2. Densités électroniques de déformation

Les cartes de déformation de la densité électronique statique dans le plan aromatique et dans l'anion nitrate sont présentées dans les Figures IV-12 et IV-13.

La Figure IV-12 montre que pour ce modèle transféré, les pics de densité électronique de liaison sont centrés sur les liaisons atomiques C-C, tandis que pour la liaison C-N, la densité d'électrons est plus proche de l'atome d'azote qui est plus électronégatif. Les liaisons C-C sur le cycle benzène montrent les hauteurs des pics de déformation de 0,60 e/Å^3 et pour la liaison C-C non aromatique la hauteur de pic est de 0,45 e/Å^3. Les densités de déformation sur les liaisons C-H sont toutes polarisées vers les atomes d'hydrogène et leur hauteur de pic maximum est de 0,85 e/Å^3 et pour la liaison C-N la hauteur de pic est de 0,4 e/Å^3 pour le modèle transféré.

La Figure IV-13 montre les pics de densité électronique de liaison sur l'anion nitrate. Les liaisons N-O montrent les hauteurs des pics de déformation de 0,40 e/Å^3.

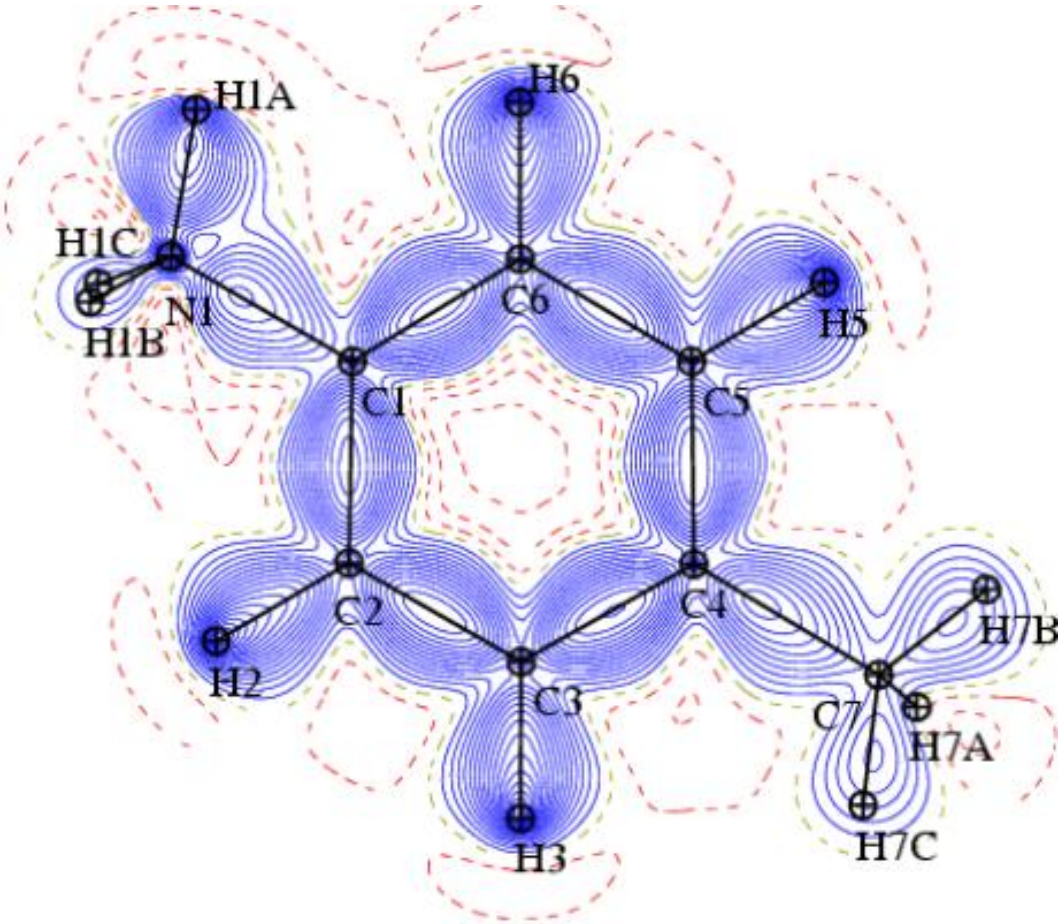


Figure IV-12. Cartes de densité de déformation statique dans le plan (C1, C5, C3). Contours +/- 0,05 e/Å^3. Pour le modèle ELMAM2.

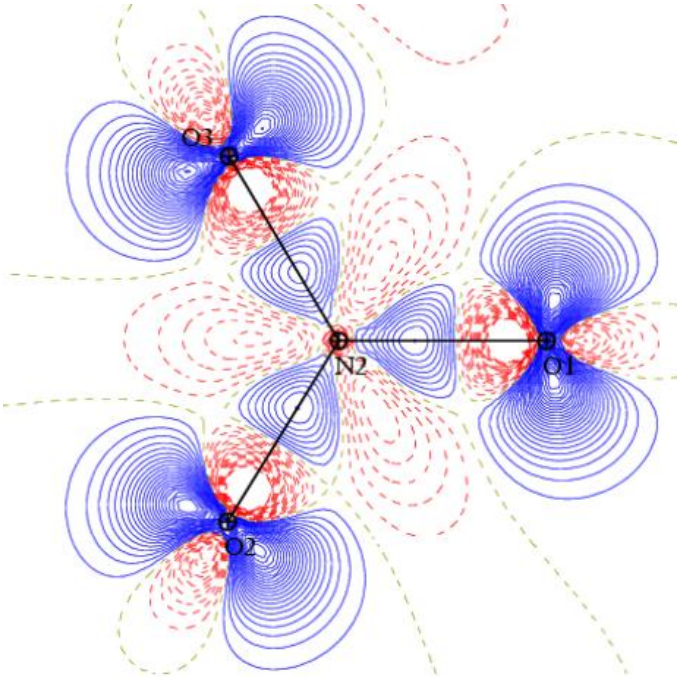


Figure IV-13. Cartes de densité de déformation statique dans le plan (N2, O1, O2). Contours +/- 0,05 e/Å^3. Pour le modèle ELMAM2.

IV. 3. Caractérisation des liaisons

La Figure IV-14 ci-dessous montre le Laplacien de la densité électronique dans le plan du cycle aromatique du cation de la molécule. Cette figure révèle la forme anisotrope de la concentration de charge autour des atomes de carbone et d'azote.

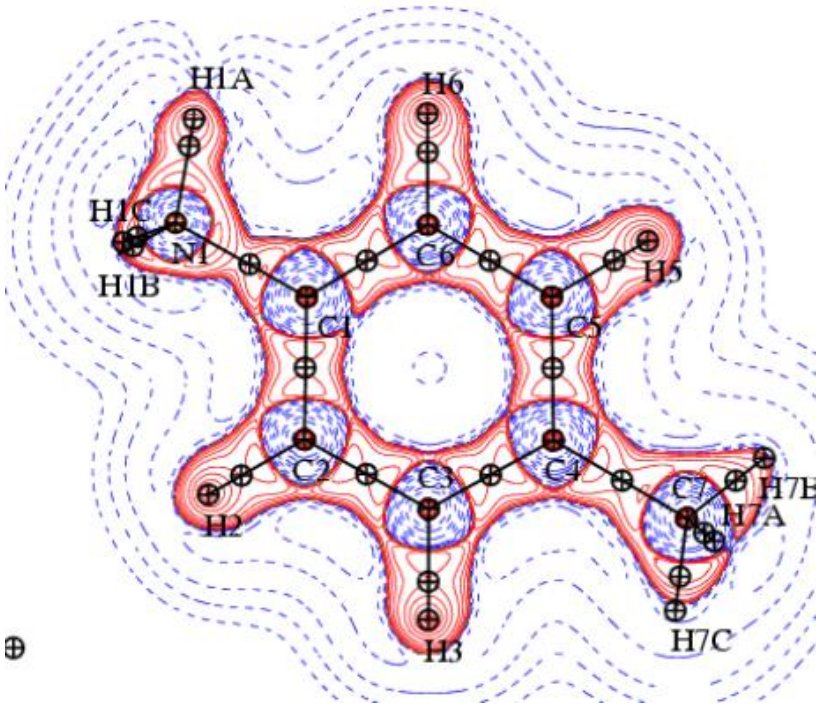


Figure IV-14. Carte du Laplacien $\nabla^2 \rho$ dans le plan du cycle du composé. Les contours en trait continu et en pointillés représentent respectivement des valeurs négatives et positives. La variation des contours est logarithmique.

L'analyse topologique de la densité électronique totale °(r) et la localisation des points critiques de liaisons (CPs) ont été réalisés à l'aide de VMoPro. Dans le tableau III-8 sont répertoriées les valeurs des grandeurs topologiques sur les points critiques (CP), qui nous permettent de faire une analyse précise de toutes les interactions, covalentes ou non. Pour tous les points critiques de type (3, -1) sur les liaisons covalentes, les valeurs du Laplacien sont négatives. Ceci indique une concentration locale de la densité électronique mettant en évidence une interaction à «*couches partagées*» qui est caractérisée par une mise en commun d'électrons appartenant aux deux atomes en interaction. Les six liaisons C–C du cycle présentent une densité électronique supérieure à 2,1 e.Å^{-3} et un Laplacien supérieure à -18 e.Å^{-5}. Dans ces liaisons C_{sp^2} – C_{sp^2} du cycle les rapports entre les courbures de la densité électronique $|\lambda_1/\lambda_3|$ sont toujours supérieurs ou égale à l'unité (1,47). Les trois liaisons N–H du groupement ammonium présentent une densité électronique de 2,2 e.Å^{-3} et un Laplacien de ≈ -35 e.Å^{-5}, et à nouveau, les rapports $|\lambda_1/\lambda_3|$ sont toujours égaux à l'unité (1,25). Pour l'anion nitrate, les trois liaisons N–O présentent une densité électronique supérieure à 2,9 e.Å^{-3} et un Laplacien supérieur à -4,6 e.Å^{-5}, et à nouveau, les rapports $|\lambda_1/\lambda_3|$ sont toujours supérieurs ou égale à l'unité à l'unité (0,59).

Tableau IV-8. Valeurs caractéristiques des grandeurs topologiques aux points critiques (3, -1) (liaisons chimiques) et (3, +1) (cycle) dans la figure IV-14.

atom1	atom2	$\mathbf{d_{At1-At2}}$ (Å)	$\mathbf{d_{At1-pc}}$ (Å)	$\mathbf{d_{At2-pc}}$ (Å)	ρ (e.Å^{-3})	$\nabla^2\rho$ (e.Å^{-5})	λ_1(e.Å^{-5})	λ_2 (e.Å^{-5})	λ_3 (e.Å^{-5})	$\lvert\lambda_1/\lambda_3\rvert$	$\boldsymbol{\varepsilon}$	Gcp	Vcp
C1	C2	1,3921	0,6918	0,7003	2,1171	-18,37	-16,17	-12,94	10,73	1,51	0,20	758,3	-2017,0
C1	C6	1,3794	0,6853	0,6941	2,1550	-19,35	-16,55	-13,24	10.44	1,59	0,20	773,4	-2073,7
C1	N1	1,4727	0,6429	0,8298	1,7823	-9,59	-12,77	-11,59	14,78	0,86	0,09	645,5	-1552,1
C2	H2	1,0830	0,7089	0,3741	1,8676	-19,83	-17,98	-16,99	15,13	1,19	0,05	525,9	-1591,9
C2	C3	1,3924	0,6964	0,6960	2,1369	-18,91	-16,16	-13,39	10,65	1,52	0,17	765,7	-2046,3
C3	H3	1,0830	0,7093	0,3737	1,8696	-19,82	-17,97	-17,01	15,16	1,19	0,05	527,7	-1595,2
C3	C4	1,3925	0,6920	0,7005	2,1477	-19,23	-16,43	-13,54	10,74	1,53	0,18	769,2	-2062,1
C4	C5	1,4010	0,7049	0,6961	2,1220	-18,59	-16,18	-13,33	10,92	1,48	0,18	758,6	-2023,5
C4	C7	1,5110	0,7794	0,7316	1,6644	-9,82	-11,04	-10,11	11,32	0,98	0,05	552,9	-1373,3
C5	H5	1,0830	0,7090	0,3740	1,8685	-19,83	-17,96	-17,00	15,14	1,19	0,05	526,7	-1593,4
C5	C6	1,4005	0,6998	0,7007	2,1125	-18,31	-15,93	-13,19	10,82	1,47	0,17	755,5	-2009,7
C6	H6	1,0830	0,7090	0,3740	1,8682	-19,83	-17,98	-16,99	15,14	1,19	0,05	526,4	-1592,9
C7	H7A	1,0590	0,6670	0,3920	1,8503	-17,47	-16,19	-15,54	14,26	1,14	0,04	555,2	-1586,1
C7	H7B	1,0590	0,6671	0,3919	1,8493	-17,47	-16,21	-15,53	14,27	1,14	0,04	554,2	-1584,4
C7	H7C	1,0590	0,6671	0,3919	1,8494	-17,47	-16,22	-15,52	14,27	1,14	0,04	554,3	-1584,6
N1	H1A	1,0330	0,7612	0,2718	2,2010	-35,34	-29,59	-29,48	23,73	1,25	0,00	523,2	-2009,0
N1	H1B	1,0330	0,7612	0,2718	2,2018	-35,34	-29,53	-29,53	23,72	1,25	0,00	523,9	-2010,5
N1	H1C	1,0330	0,7614	0,2716	2,2015	-35,39	-29,57	-29,52	23,70	1,25	0,00	522,8	-2009,5
N2	O1	1,2268	0,6094	0,6175	3,2206	-9,79	-27,69	-25,03	42,93	0,65	0,10	2019,3	-4305,3
N2	O2	1,2537	0,6237	0,6300	3,0138	-6,45	-25,69	-22,89	42,14	0,61	0,11	1849,9	-3875,4
N2	O3	1,2683	0,6324	0,6359	2,9002	-4,63	-24,47	-21,64	41,48	0,59	0,012	1761,0	-3643,0

V. Conclusion

L'étude de cette structure cristalline du 4-methylanilinium nitrate déterminée à partir des données de diffraction des rayons X, porte sur la modélisation de sa densité électronique. Nous avons inclus dans la comparaison la densité électronique issue d'un transfert de paramètres de la librairie ELMAM2. Nos résultats montrent que l'approche réaliste du modèle ELMAM2 issu de base de données améliore plusieurs facteurs, tels que les positions atomique d'hydrogène et les cartes résiduelles de densité d'électrons, lorsque ceux-ci sont comparées avec le modèle d'atomes sphérique IAM.

La structure a été analysée en termes de géométrie, d'empilement moléculaire et d'interactions intra et intermoléculaires. L'analyse de surface Hirshfeld des contacts intermoléculaires a montré que les contacts O•••H, suivis par les interactions H•••H sont ceux qui dominent dans cette structure cristalline.

Dans cette étude, nous avons vu qu'en l'absence de données de diffraction à haute résolution, le transfert à partir de la banque de données ELMAM2 nous permet bien d'estimer la densité de charge.

L'analyse topologique de la molécule à été aussi réalisée pour porter plus d'informations.

Bibliographie

[1] A. B. Russfield, F. Homburger, E. K. Weisburger and J. H. Weisburger. Further studies on carcinogenicity of environmental chemicals including simple aromatic amines. *Toxic. appl. Pharmac.* (1973). **25**, 446-447.

[2] V. W. Mayer, Induction of Mitotic Crossing Over in Saccharomyces by p-Toluidine. *Molec. gen. Genet.* (1977). **151**, 1-4.

[3] S. Udenfriend, C. T. Clark, J. Axelrod, and B. B. Brodie. Ascorbic acid in aromatic hydroxylation. I. A model system for aromatic hydroxylation. *J. biol. Chem.* (1954). **208**, 731-739.

[4] H. Marquardt, F. K. Zimmermann, H. Dannenberg, H. G. Neumann, A. Bodenberger and M. Metzler. Die genetische Wirkung von aromatischen Aminen und ihren Derivaten : Induktion mitotischer Konversionen bei der Hefe Saeeharomyees eerevisiae. *Z. Krebsforsch*. (1970). **74**, 412-433.

[5] Z. Otwinowski and W. Minor. DENZO-SMN, in Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A, Vol. 276 (Eds: C. W. Carter Jr, R. M. Sweet), *New York: Academic Press*. (1997). pp 307-326.

[6] R. H. Blessing. Outlier Treatment in Data Merging. *J. Appl. Cryst*. (1997). **30**, 421–426.

[7] G. Sheldrick, A short history of *SHELX*. *Acta Cryst*. (2008). A**64**, 112–122.

[8] L. J. Farrugia. WinGX suite for smallmolecule single-crystal crystallography *J. Appl. Cryst*. (1999). **32**, 837-838.

[9] M. C. Burla, M.Carmalli, G. Cascarano, C. Giaccovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Vittorbo, *SIR*88 - a direct-methods program for the automatic solution of crystal structures. *J. Appl. Cryst*. (1989), **22**, 389-393.

[10] N. Benali-Cherif, H. Boussekine, Z. Boutobba and N. Dadda. 4-Methylanilinium nitrate. *Acta Cryst.* (2009). **E65**, o2744.

[11] B. Guillot. MoProViewer: a molecular viewer for the MoPro charge density analysis program. *Acta Cryst*. (2011). A**67**, C511-C512.

[12] Rui-jun Xu. 4-Methylanilinium nitrate. *Acta Cryst.* (2009). **E66**, o835.

[13] M. A. Spackman and J. J. McKinnon. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*. (2002). **4**, 378-392.

[14] J. J. McKinnon, M. A. Spackman and A. S. Mitchell. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Cryst*. (2004). B**60**, 627-668.

[15] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chem. Commun*. (2007). 3814–3816.

[16] C. Jelsch, V. Pichon-Pesme, C. Lecomte and A. Aubry. Transferability of Multipole Charge-Density Parameters: Application to Very High Resolution Oligopeptide and Protein Structures. *Acta Cryst*. (1998). D**54**, 1306-1318.

[17] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte and C. Jelsch. Refinement of proteins at subatomic resolution with MoPro. *J. Appl. Cryst*. (2001). **34**, 214–223.

[18] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C.Lecomte. Advances in protein and small-molecule chargedensity refinement methods using MoPro. *J. Appl. Cryst*. (2005). **38**, 38–54.

[19] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zocovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco and M. Llunell. (2010). *CRYSTAL-09 User's Manual*_University of Turin, Turin.

[20] F. H. Allen, O. Kennard, D. Watson, L. Brammer, A. Orpen and R. Taylor. International Tables for Crystrallography, Vol. C, Part 9.5. 685-706. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992.

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés en collaboration entre le laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI^{2}A) de l'Université Abbes Laghrour Khenchela Algérie et le laboratoire de Cristallographie Résonnance Magnétique et Moléculaire (CRM^2) de l'Université Henri Poincaré de Nancy1 France.

Ce manuscrit comprend quatre parties. La première section a été consacrée à la présentation de la chimie théorique, en détaillant notamment les concepts et théorèmes sur la base des méthodes *ab initio* et DFT. Les différentes fonctionnelles, bases et méthodes de calculs ont été discutées.

Dans la deuxième partie, nous avons abordés certaines méthodes/outils (affinement à l'aide d'un modèle de charge non-sphérique IAM, affinement multipolaire basé sur le formalisme Hansen et Coppens, liaisons hydrogène, interactions intermoléculaires, l'analyse topologique, calculs de propriétés électrostatiques et moment dipolaire.

Nous avons synthétisé de manière reproductible deux matériaux hybrides nouveaux à base d'acides aminés ou bases azotées et acides minéraux possédant des comportements physiques spécifiques pouvant résulter d'un couplage de propriétés organique-inorganiques. Afin de caractériser les produits obtenus et de vérifier leurs originalités de ces paramètres sur *la Cambridge Structural Database* (CSD), les synthèses chimiques ont fait l'objet d'études structurales par diffraction des rayons X.

Dans la troisième et quatrième partie, plusieurs approches ont été visées dans notre travail l'une porte sur l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal et l'autre sur une étude théorique par modélisation. Pour la première partie de l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal, nous avons passé les mesures de diffraction des rayons X à haute résolution sur monocristal qui ont été réalisées au laboratoire CRM^2 à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles : Kappa CCD APEX II diffractomètre (Bruker-Nonius), utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du molybdène (λ=0,71073 Å) obtenue à partir d'une tension de 50 kV et d'une intensité de 35 mA à température cryométrique 100K pour les deux composés décrits dans le chapitre III et le chapitre IV. Nous avons procédé ensuite à un affinement IAM en utilisant plusieurs logiciels de cristallographie (WinGx, Sir, MoPro, …) puis nous avons procédé à un transfert des données en utilisant la banque des données ELMAM2. La transférabilité des paramètres multipolaires dans le formalisme de Hansen et Coppens est une solution idéale pour l'obtention des modèles estimant la distribution de la

densité de charge. Pour la seconde approche, nous avons choisi la modélisation de l'un de nos deux composés qui est le 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate où nous avons opté pour une méthode de calculs théoriques *ab-initio*. La cristallographie à haute résolution permet d'obtenir avec précision la distribution électronique au sein du composé. C'est donc une approche expérimentale dont les résultats et les propriétés déduites pourront être confrontés à d'autres techniques et calibreront certainement ceux issus des nouveaux développements théoriques de la DFT *(Density Functionnal Theory)* notamment. Les deux étapes nécessaires pour les modèles théoriques sont :

- La première étape est l'optimisation de la structure géométrique avec un calcul *ab initio* basé sur la DFT et des orbitales atomiques en utilisant le code CRYSTAL09. Puis le calcul des facteurs de structure par la transformation de Fourier de la densité électronique obtenue après la relaxation de la géométrie ;
- La deuxième étape consiste à utiliser les facteurs de structure *ab initio* et les positions atomiques optimisées pour raffiner ce composé avec le logiciel MoPro.

Ces deux étapes nous ont permis d'obtenir un modèle THEO_MUL (voir Tableau III-6). En ajoutant des atomes virtuels avec une simple commande « ADAT VIRT » puis le raffinement avec le même logiciel MoPro nous a permet d'obtenir le modèle THEO_VIR (voir Tableau III-6). Nous avons procédé à un autre raffinement en utilisant les facteurs de structures expérimentaux et les fichiers paramètres finaux des deux modèles (THEO_MUL et THEO_VIR) afin d'obtenir les deux modèles finaux (voir Tableau III-6). Le modèle EXP_VIR représente une originalité dans notre travail.

Après la détermination des charges effectives, les densités électroniques, les potentiels électrostatiques et les moments dipolaires, nous avons procédé à une comparaison de ces propriétés physiques entre les trois modèles EXP_ELMAM2, EXP_MUL et EXP_VIR. Ces résultats ont fait l'objet d'études du chapitre III. Sans oublier l'analyse de la topologie moléculaire de la densité électronique totale qui nous a permis de caractériser la nature des divers interactions calculées à l'aide du logiciel MoPro et les pourcentages des différent interactions et l'analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld calculer à l'aide du logiciel CrystalExplorer pour le modèle EXP_ELMAM2. Nous avons terminé ce chapitre par une comparaison des distance X-H des trois modèles cités avant, le modèle sphérique IAM, les distances résultant de la diffraction neutron et les distances obtenues théoriquement par DFT. L'ensemble de ces travaux nous ont permis de trouver un accord satisfaisant aux valeurs expérimentales.

Par contre dans le chapitre IV, nous nous somme intéressé à l'étude du composé 4-methylanilinium nitrate. Après transfert des paramètres multipolaires en utilisant la banque des données ELMAM2, nous avons pu calculer la densité électronique ainsi que l'analyse de la topologie moléculaire de la densité électronique totale qui nous a permis de caractériser la nature des divers interactions calculées à l'aide du logiciel MoPro et les pourcentages des différentes interactions et l'analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld calculé à l'aide du logiciel CrystalExplorer pour le modèle ELMAM2 basé sur le formalisme de Hansen et Coppens.

On peut conclure que la transférabilité des paramètres multipolaires dans le formalisme de Hansen et Coppens est une solution efficace pour obtenir un modèle estimé de distribution de charges non-sphériques. Ces paramètres constituent des informations supplémentaires sur la nature du complexe modélisé en termes de distribution de charge, elles n'améliorent que peu la véracité de sa structure atomique à une résolution modérée. Donc l'utilisation des structures cristallographiques comme support à la conception de modèles de distribution de charges n'est donc pas exempt de faiblesses. D'autres applications pour la transférabilité pourraient être envisagées afin de pallier à ces limites comme le modèle ELMAM2 pour les deux molécules étudiés (utilisation de la transférabilité à partir de la banque de données ELMAM2). En résumé, les travaux réalisés durant ma thèse ont montré qu'il était possible en utilisant des méthodes de la chimie quantique, de déterminer avec précision, les propriétés structurales et électroniques. Le modèle théorique basé sur le formalisme de Hansen et Coppens et le modèle basé sur les atomes virtuels ont données des résultats satisfaisantes, ils ont montré une amélioration des statistiques cristallographiques avec le modèle multipolaire transféré voir (Tableau III-7). D'après les statistiques, on peut conclure que le modèle EXP_VIR est un modèle intermédiaire entre les modèles multipolaires et le modèle sphérique EXP_IAM.

Dans la continuité de cette étude, nous envisageons d'effectuer des analyses précises de la structure cristalline du 4-carboxyphenylammonium perchlorate monohydrate par diffraction des rayons X à température cryogénique. D'autres structures obtenues à différentes résolutions par d'autres doctorants de notre laboratoire LASPI^{2}A pourraient faire l'objet d'analyse statistique supplémentaire, de transférabilité des paramètres multipolaires et des calcules théorique afin d'enrichir la banque des données du laboratoire. Une autre perspective est de faire une expérience de diffraction des neutrons.

Annexes

Annexe A : Symboles et abréviations

Chapitre I

$\Psi(\vec{r},t)$ Fonction d'onde.

$\hat{H}$ L'opérateur Hamiltonien.

$\hat{T}_e$ L'énergie cinétique des électrons.

$\hat{T}_n$ L'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{V}_{n\text{-}e}$, $v(r)$ L'énergie potentielle attractif du à l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons.

$\hat{V}_{e\text{-}e}$, $j(r)$ L'énergie potentielle répulsive résultant des interactions coulombiennes entre électron-électron.

$\hat{V}_{n\text{-}n}$ L'énergie potentielle répulsive résultant des interactions noyau-noyau.

$\chi(\vec{R})$ L'amplitude qui dépend des positions *R* des noyaux.

HF Hartree-Fock.

$\hat{k}(r)$, E_x L'énergie potentielle dit terme d'échange.

SCF Self Consistent Field.

E_{tot} L'énergie totale.

E_{cin} L'énergie cinétique.

E_{ne} L'énergie potentielle entre noyaux et électrons.

E_{Coul} L'énergie potentielle de répulsion coulombienne.

E_x L'énergie potentielle de la répulsion électronique.

$\rho(r)$ Densité de charge.

$V_{ext}(r)$ Potentiel externe.

E_{Corr} L'énergie de corrélation.

E_{exacte} L'énergie exacte E_{exacte}.

E_{HF} L'énergie d'Hartree-Fock.

L.C.A.O. Combinaison linéaire d'orbital atomique.

A.O. Orbital atomique.

O.M. Orbital moléculaire.

RHF La méthode Hartree-Fock restreinte.

UHF La méthode Hartree-Fock non restreinte.

α spin up.

β spin doun.

MP2 La théorie de perturbation de Møller-Plesset de second ordre.

MP3 La théorie de perturbation de Møller-Plesset d'ordre 3.

MP4 La théorie de perturbation de Møller-Plesset d'ordre 4.

CI Méthodes d'Interaction de Configuration.

MSCF Multi Configuration Self Consistent Field.

DFT Théorie de la fonctionnelle de densité.

$\hat{F}(r)$ L'opérateur de Fock.

C La matrice des vecteurs propres.

$C(\vec{k})$ La matrice des valeurs propres.

E La matrice diagonale des valeurs propres.

$\left\{ \cdot\cdot\ {}^{0}_{i}\left(\vec{r}\right) \right\}$ L'ensemble fini de fonctions de base localisées sur les atomes de la cellule élémentaire.

$\vec{r}$ Le vecteur position.

$\vec{g}$ Le vecteur de translation général du réseau direct.

$\left\{ \cdot\cdot\ {}^{\vec{g}}_{i}\left(\vec{r}\right) \right\}$ L'ensemble des fonctions obtenues par translation des fonctions de la cellule élémentaire.

BF, ¤$_i$ $\left(\vec{r},\vec{k}\right)$ Fonction de Bloch.

$F(\vec{k})$ La matrice de Fock.

$S(\vec{k})$ La matrice de recouvrement.

$P(\vec{k})$ La matrice densité.

– Fonction de pondération.

$\in_F$ L'énergie de Fermi.

V_{BZ} Volume de la zone de Brillouin.

$V_{ext}(\mathrm{r})$ Le potentiel extérieur unique.

E_{fond} L'énergie fondamentale propre du système.

$E[°(\mathrm{r})]$ La fonctionnelle de la densité électronique.

XC Ttrou d'échange-corrélation.

U L'énergie électrostatique.

λ L'amplitude de la corrélation.

LDA L'approximation locale de la densité.

$\in_{xc}(r)$ La densité d'énergie d'échange-corrélation.

$\in_{x}(r)$ La densité d'énergie d'échange.

$\in_{c}(r)$ La densité d'énergie de la corrélation.

LSDA L'Approximation de densité à spin local.

LSDFT Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à Spin Local.

GGA L'approximation non-locale du gradient généralisé.

B88 La fonctionnelle d'échange de Becke.

PW91 La fonctionnelle d'échange et de la corrélation de Perdew et Wang.

P86 La fonctionnelle de la corrélation de Perdew.

LYP La fonctionnelle de la corrélation de Lee, Yang et Parr.

B3LYP L'énergie d'échange calculée par la méthode de Becke à trois paramètres et les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient par la méthode de Lee, Yang et Parr.

STO Les orbitales de type Slater.

GTO Les orbitales de type Gaussienne.

ξ et $Y_{l,m}$ Les fonctions harmoniques usuelles décrivant la partie angulaire de la fonction.

SV Les orbitales de valences.

<u>Chapitre II</u>

CRM^2 Laboratoire de Cristallographie Résonnance Magnétique et Moléculaire.

LASPI^{2}A Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques.

IAM Le modèle d'atomes indépendants.

E_0 L'amplitude incidente.

m_e La masse et la charge de l'électron.

C La vitesse de la lumière dans le vide.

ε_0 La permittivité du vide ou longueur de diffusion Thomson.

R La distance du cristal au détecteur.

ω La pulsation.

$\vec{K}$ Le vecteur d'onde.

λ La longueur d'onde.

$\vec{S}$ Le vecteur de propagation unitaire incident.

$\vec{S}_0$ Le vecteur de propagation unitaire diffusé.

$\circ\left(\vec{r_j}\right)$ La densité électronique locale.

$I\left(\vec{H}\right)$ Les intensités des réflexions de Bragg.

$\left|F\left(\vec{H}\right)\right|$ Les modules des facteurs de structure.

$\ddot{}_{\vec{H}}$ Les phases des facteurs de structure.

$f_j^{AT}\left(\vec{H}\right)$ Le facteur de diffusion atomique.

$T_j\left(\vec{H}\right)$ Le facteur d'agitation thermique atomique.

K Le facteur d'échelle.

w_H Le facteur de pondération.

$\circ_j^{Coeur}\left(\vec{r}\right)$ La densité d'électron de cœur.

$\circ_j^{val}\left(\vec{r}\right)$ La densité d'électron de valence.

N_j^{val} Le nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome *j*.

P_{val} Population de valence.

κ Coefficient radial d'expansion-contraction.

$y_{lm\pm}\left(\bar{}, \ddot{}\right)$ Fonctions angulaires décrivant la population multipolaire.

$P_{lm\pm}$ La population de la densité électronique multipolaire.

κ' Coefficient d'expansion-contraction.

$R_l\left(k', r\right)$ Une fonction de type de Slater.

$\circ_{core}$ La densité sphérique des électrons de cœur.

$\circ_{val}$ La densité sphérique des électrons de valence.

HF Hartree-Fock.

DFT La théorie de la densité fonctionnelle.

$\circ_{vir}$ La densité d'électron généré par les atomes virtuels.

P_{vir} La population sphérique de valence générée par les atomes virtuels.

κ_{vir} Coefficient de dilatation-contraction généré par les atomes virtuels.

2D Deux démentions.

3D Trois démentions.

R_I Le facteur d'ajustement du modèle contre les données expérimentales.

R_w Le facteur indicateur pondéré.

GoF Le facteur statistique goodness of fit ou test de validité de l'ajustement.

F_{obs} Le module des facteurs de structure observés.

F_{sph} Le module des facteurs de structure calculés à partir du modèle sphérique.

F_{mul} Le module des facteurs de structure calculés à partir du modèle multipolaire.

K Le facteur d'échelle.

V Le volume de la maille cristalline.

φ_{sph} Les phases associées aux facteurs de structure obtenus à partir du modèle sphérique.

φ_{mul} Les phases associées aux facteurs de structure obtenus à partir du modèle multipolaire.

κ/κ' Paramètres de contraction/dilatation.

IAM Modèle Atomique Sphérique.

CP Points critiques.

λ_1, λ_2, λ_3 Valeurs propres.

ω Le rang de la matrice Hessienne.

BCP Points critiques de liaison.

G(**r**) L'énergie cinétique des électrons.

V(**r**) L'énergie potentielle des électrons.

H(**r**) L'énergie totale.

$V(\vec{r})$ Le potentiel électrostatique.

$\vec{F}(\vec{r})$ La force électrostatique.

AMC-Cl Composé 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure

r_{Ω} Le rayon vecteur avec son origine à la position nucléaire Ω.

μ Le moment dipolaire.

<u>Chapitre III</u>

1M Un molaire.

T Température.

EXP Expérimental.

THEO Théorique.

Mo Molybdène.

H Hydrogène.

C Carbone.

O Oxygène.

N Azote.

Cl Chlore.

d_i La distance entre un point situé sur la surface et le plus proche noyau intérieur à la surface.

d_e La distance entre un point situé sur la surface et le plus proche noyau en dehors de la surface.

d_{norm} La distance normalisée par rapport aux rayons de Van Der Waals des atomes.

MUL Multipolaire.

F_{hkl} Facteurs de structure.

x, y, z Les positions atomiques.

U_{ij} Les facteurs de déplacements thermiques.

LP Les paires libres.

VIR Virtuels.

Q Atome virtuel.

P_{val} La population de valence.

© Valeur de kappa.

∇^2° Carte du Laplacien.

CPs Les points critiques.

PES Le potentiel électrostatique.

Chapitre IV

P Para.

o Ortho.

m Méta.

SCA Les facteurs de structure.

xyz Les positions atomiques.

U_{ij} Le facteur de déplacement thermique.

Annexe B : Liste des figures.

Figure	Titre de la figure	page
Figure I-1	Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations Kohn-Sham.	24
Figure I-2	Comparaison entre une STO et une GTO.	30
Figure II-1	Diffusion par un électron libre.	39
Figure II-2	Diffusion par l'atome en position $\vec{r_j}$ dans un échantillon cristallin.	39
Figure II-3	Cordonnées sphérique.	43
Figure II-4	Représentation graphique des multipôles, les lobes bleus et gris représentent des isosurfaces de densité d'électron respectivement positives et négatives.	44
Figure II-5	Représentation des courbures d'une liaison chimique.	52
Figure II-6	Définition des vecteurs utilisés dans le calcul du potentiel électrostatique.	55
Figure III-1	Structure chimique du composé I.	61
Figure III-2	Site de protonation de l'acide 2-carboxyle-4-methylaniline.	62
Figure III-3	Présentation du diffractomètre Kappa CCD APEX II du CRM^2 utilisé pour la collecte des données de diffraction du composé : 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate.	63
Figure III-4	cristalline du composé 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate à 100K. Les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés avec une probabilité de 60% et le schéma a été généré avec le programme MoProViewer [15].	65
Figure III-5	projection de la structure cristalline de 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate ($HOOC-C_7H_6-NH_3^+ \cdot Cl^- \cdot H_2O$) dans la direction b.	66
Figure III-6	Projection de l'entité cationique $HOOC-C_7H_6-NH_3^+$ suivant l'axe a.	67
Figure III-7	Projection de la molécule d'eau suivant l'axe c.	69
Figure III-8	Projection du Cl suivant l'axe c.	70
Figure III-9	Les interactions impliquant le cation organique.	71
Figure III-10	Les interactions interatomiques avec la molécule d'eau.	71
Figure III-11	Les interactions interatomiques avec l'ion Cl^-.	72
Figure III-12	Surface Hirshfeld du 2-carboxyle-4 methylanilinium de chlorure	73

	monohydrate.	
Figure III-13	Contacte des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques. (a) H•••H, (b) O•••H, (c) Cl•••H, (d) C•••H, (e) C•••C, (f) C•••O et (g) O•••Cl.	74
Figure III-14	Organigramme décrivant la construction et l'utilisation de la bibliothèque ELMAM2.	77
Figure III-15	Carte de densité électronique résiduelle dans le plan aromatique du composé 2-Carboxyle-4-methylanilinium chlorure monohydrate pour le modèle THEO_MUL : Les intervalles de contours sont de ± 0,05 e/Å^3. Les valeurs positives et les valeurs négatives sont en ligne bleu continues et en ligne rouges en pointillé, respectivement.	80
Figure III-16	Carte de densité de déformation statique dans le plan aromatique du composé 2-Carboxyle-4-methylanilinium chlorure monohydrate pour le modèle THEO_MUL : Les intervalles de contours sont de ± 0,05 e/Å^3. Les valeurs positives et les valeurs négatives sont en ligne bleu continues et en ligne rouges en pointillé, respectivement.	80
Figure III-17	Carte de densité électronique résiduelle dans le plan aromatique du composé 2-Carboxyle-4-methylanilinium chlorure monohydrate pour le modèle THEO_VIR : Les intervalles de contours sont de ± 0,05 e/Å^3. Les valeurs positives et les valeurs négatives sont en ligne bleu continues et en ligne rouges en pointillé, respectivement.	83
Figure III-18	Carte de densité de déformation statique dans le plan aromatique du composé 2-Carboxyle-4-methylanilinium chlorure monohydrate pour le modèle THEO_VIR : Les intervalles de contours sont de ± 0,05 e/Å^3. Les valeurs positives et les valeurs négatives sont en ligne bleu continues et en ligne rouges en pointillé, respectivement.	83
Figure III-19	Cartes de densité électronique résiduelle dans le plan aromatique du composé 2-Carboxyle-4-methylanilinium chlorure monohydrate pour les modèles : (a) EXP_IAM, (b) EXP_ELMAM2, (c) EXP_MUL et (d) EXP_VIR. Les intervalles de contours sont de ± 0,05 e/Å^3. Les valeurs positives et les valeurs négatives sont en ligne bleu continues et en ligne rouges en pointillé, respectivement.	88
Figure III-20	Cartes de densité de déformation statique dans le plan (C1, C5, C3). Contours +/- 0,05 e/Å^3. Pour les modèles : (a) EXP_ELMAM2, (b)	90

	EXP_MUL et (c) EXP_VIR.	
Figure III-21	Cartes de densité de déformation statique dans le plan (C8, O1, O2). Contours +/- 0,05 e/Å^3. Pour les modèles : (a) EXP_ELMAM2, (b) EXP_MUL et (c) EXP_VIR.	91
Figure III-22	Cartes de différence de densité électronique statique entre différents modèles (C8, O1, O2). (a) EXP_VIR-EXP_ELMAM2, (b) EXP_MUL-EXP_ELMAM2 et (c) EXP_VIR-EXP_MUL. Contours +/- 0,05 e/Å^3. Lignes bleues solides et lignes rouges pointillés indiquent les contours positifs et négatifs, respectivement. Les contours zéro sont représentés par des lignes jaunes.	93
Figure III-23	Carte du Laplacien $\nabla^2\rho$ dans le plan du cycle du composé. Les contours en trait continu et en pointillés représentent respectivement des valeurs négatives et positives. La variation des contours est logarithmique.	94
Figure III-24	Potentiel électrostatique calculé autour de la partie cationique de la molécule. Pour les modèles : (a) EXP_ELMAM2, (b) EXP_MUL et (c) EXP_VIR. Le positive en Blue et la négative en rouges. Le schéma a été généré avec le programme MoProViewer [15].	97
Figure III-25	Moment dipolaire calculée autour de la molécule. Pour les modèles : (rouge) EXP_ELMAM2, (bleu) EXP_MUL et (vert) EXP_VIR. L'origine est le centre de masse. Le schéma a été généré avec le programme MoProViewer [15].	99
Figure III-26	Distances X-H de la structure cristalline affinée avec les différents modèles. Les distances N-H (ammonium) C-H (du cycle benzoïque et du méthyle) sont moyennées. Les distances standard à partir de la diffraction des neutrons [39] sont également indiquées. Les valeurs des distances O-H (du carboxyle et de la molécule d'eau impliqués dans les liaisons hydrogène de type OW-H1•••O) et les valeurs CALC calculé à partir de la méthode de Yukhnevich [46]. Les valeurs moyennées du modèle théorique DFT sont également indiquées (THEO).	101
Figure IV-1	Structure chimique du composé para-méthylaniline.	108
Figure IV-2	Site de protonation de l'acide para-méthylaniline.	109

Figure IV-3	Structure cristalline du composé 4-methylanilinium nitrate 100K. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés avec une probabilité de 60% et le schéma a été généré avec le programme MoProViewer [11].	112
Figure IV-4	Projection de la structure cristalline de 4-methylanilinium nitrate (C_7H_7-$NH_3^{+\cdot}$ NO_3^-) dans la direction **a**.	113
Figure IV-5	Projection de l'entité cationique C_7H_7-NH_3^+ suivant l'axe **b**.	113
Figure IV-6	Projection de l'entité anionique NO_3^+ suivant l'axe **a**.	115
Figure IV-7	Les interactions impliquant le cation organique.	117
Figure IV-8	Les interactions impliquant l'anion.	117
Figure IV-9	Surface Hirshfeld du composé 4-methylanilinium nitrate.	118
Figure IV-10	Contacte des interactions de la surface Hirshfeld avec différents entité atomique. (a) H•••H, (b) O•••H, (c) H•••O, (d) C•••H, (e) H•••C, (f) N•••H, (g) C•••C, (h) H•••N, (i) O•••O, (j) C•••O et (k) O•••C.	119
Figure IV-11	Cartes de densité électronique résiduelle dans (1) le plan aromatique et dans (2) l'anion nitrate du composé -4-methylanilinium nitrate : (a) modèle IAM et (b) modèle ELMAM2. Les intervalles de contours sont de ± 0.05 e/Å^3. Les valeurs positives et les valeurs négatives sont en ligne bleu continues et en ligne rouges en pointillé, respectivement.	122
Figure IV-12	Cartes de densité de déformation statique dans le plan (C1, C5, C3). Contours +/- 0,05 e/Å^3. Pour le modèle ELMAM2.	123
Figure IV-13	Cartes de densité de déformation statique dans le plan (N2, O1, O2). Contours +/- 0,05 e/Å^3. Pour le modèle ELMAM2.	124
Figure IV-14	Carte du Laplacien $\nabla^{2\circ}$ dans le plan du cycle du composé. Les contours en trait continu et en pointillés représentent respectivement des valeurs négatives et positives. La variation des contours est logarithmique.	124

Annexe C : Liste des tableaux.

Tableau	Titre du tableau	page
Tableau III-1	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.	64
Tableau III-2	Les distances (Å) dans le cation HOOC-C_7H_6-NH_3^+.	68
Tableau III-3	Les angles de liaisons (°) dans le cation HOOC-C_7H_6-NH_3^+.	68
Tableau III-4	Géométrie des liaisons hydrogène dans le modèle EXP_ELMAM2.	70
Tableau III-5	Densité de charge des paramètres du modèle THEO_VIR.	82
Tableau III-6	Résumé des modèles de densité d'électrons et des raffinements cristallographiques.	85
Tableau III-7	Statistiques des affinements contre les données expérimentales.	87
Tableau III-8	Coefficient de corrélation et valeurs du rms de la densité électronique de déformation ρ_{def} calculées pour les trois modèles de densité de charge.	89
Tableau III-9	Valeurs caractéristiques des grandeurs topologiques aux points critiques (3, -1) (liaisons chimiques) et (3, +1) (cycle) dans la Figure III-23.	96
Tableau III-10	Coefficient de corrélation du potentiel électrostatique *V* calculé pour les trois modèles de densité électronique. Les statistiques des valeurs *V* (e/Å) sont comparées dans un volume limité à une distance *d* = 0 à 2 Å de la surface extérieure de Van Der Waals de la molécule 2-Carboxyle-4-methylanilinium de chloride monohydrate.	98
Tableau IV-1	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.	111
Tableau IV-2	Les distances (Å) dans le cation C_7H_7-NH_3^+.	114
Tableau IV-3	Les angles de liaisons (°) dans le cation C_7H_7-NH_3^+.	114
Tableau IV-4	Les distances (Å) dans l'anion nitrate NO_3^+.	115
Tableau IV-5	Les angles de liaisons (°)dans l'anion nitrate NO_3^+.	115
Tableau IV-6	Géométrie des liaisons hydrogène dans le modèle ELMAM2.	116
Tableau IV-7	Statistiques des affinements contre les données expérimentales.	121
Tableau IV-8	Valeurs caractéristiques des grandeurs topologiques aux points critiques (3, -1) (liaisons chimiques) et (3, +1) (cycle) dans la figure IV-14.	126

<u>Annexe D :</u> Résultats complémentaires de l'étude de la densité électronique du composé 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate à température 100K.

Tableau A : Coordonnées atomiques

	x	*y*	*z*	U_{iso}^{*}/U_{eq}
CL1	-0,16003(3)	0,50213(6)	0,32289(2)	0,0140(1)
O1	0,1741(1)	0,4686(2)	0,30204(6)	0,0173(2)
O2	0,3736(1)	0,5250(2)	0,36543(6)	0,0197(3)
N1	0,0346(1)	0,0129(2)	0,32493(7)	0,0134(3)
C1	0,2278(1)	0,2010(3)	0,40344(7)	0,0130(3)
C2	0,1217(2)	0,0168(2)	0,39066(8)	0,0122(3)
C3	0,0968(1)	-0,1699(3)	0,44070(7)	0,0144(3)
C4	0,1778(1)	-0,1744(3)	0,50405(7)	0,0154(3)
C5	0,2847(2)	0,0053(2)	0,51829(8)	0,0142(4)
C6	0,3082(1)	0,1904(3)	0,46712(7)	0,0145(3)
C7	0,3709(2)	0,0019(3)	0,58676(9)	0,0203(4)
C8	0,2540(1)	0,4090(3)	0,35127(7)	0,0127(3)
H2	0,38501	0,66272	0,33066	0,02960
H3	0,01493	-0,31157	0,43065	0,01723
H4	0,15722	-0,31979	0,54274	0,01849
H6	0,39111	0,33002	0,47696	0,01744
H1A	0,09271	0,01309	0,28478	0,02013
H1B	-0,02412	-0,15856	0,32226	0,02013
H1C	-0,02624	0,18131	0,32151	0,02013
H7A	0,31686	0,08572	0,62493	0,03052
H7B	0,39784	-0,19921	0,60013	0,03052
H7C	0,45863	0,11694	0,58332	0,03052
OW	-0,42883(10)	0,3280(2)	0,23979(5)	0,0178(2)
H1W	-0,47662	0,49461	0,23998	0,02572
H2W	-0,34632	0,37950	0,26716	0,04466

Tableau B : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å²)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
CL1	0,0134(2)	0,0136(2)	0,0150(2)	-0,00124(10)	0,0011(2)	-0,0006(1)
O1	0,0184(6)	0,0168(5)	0,0159(5)	-0,0034(4)	-0,0020(4)	0,0034(4)
O2	0,0162(6)	0,0200(6)	0,0224(6)	-0,0060(4)	-0,00030(45)	0,0070(4)
N1	0,0147(6)	0,0131(6)	0,0121(6)	-0,0007(4)	-0,00005(47)	-0,0011(4)
C1	0,0131(6)	0,0132(6)	0,0123(6)	-0,00017(47)	0,0007(5)	0,0008(5)
C2	0,0134(7)	0,0113(7)	0,0117(7)	0,0008(4)	-0,00002(52)	-0,0008(4)
C3	0,0155(6)	0,0140(6)	0,0131(6)	-0,0031(5)	-0,00005(49)	0,0011(5)
C4	0,0166(6)	0,0166(7)	0,0125(6)	-0,0016(5)	-0,00026(50)	0,0017(5)
C5	0,0147(7)	0,0158(8)	0,0116(7)	0,00012(43)	-0,00023(54)	0,00041(43)
C6	0,0146(6)	0,0148(6)	0,0138(6)	-0,0020(5)	0,00040(49)	0,0008(5)
C7	0,0201(8)	0,0257(9)	0,0143(8)	-0,0008(5)	-0,0022(6)	0,0010(5)
C8	0,0129(6)	0,0117(6)	0,0136(6)	-0,0022(5)	0,0016(5)	0,0008(5)
OW	0,0142(5)	0,0191(5)	0,0196(5)	0,0025(4)	-0,0007(4)	-0,0049(4)

Tableau C : Détaille des paramètres de géométrie

O1-C8	1,215(2)	C6-C5	1,399(2)
O2-C8	1,332(2)	C3-C2	1,392(2)
O2-H2	0,981	C3-C4	1,400(2)
OW-H1W	0,956	C4-C5	1,399(2)
OW-H2W	0,967	C7-C5	1,507(3)
N1-C2	1,468(2)	C3-H3	1,083
N1-H1A	1,033	C6-H6	1,083
N1-H1B	1,033	C4-H4	1,083
N1-H1C	1,033	C7-H7A	1,059
C1-C8	1,497(2)	C7-H7B	1,059
C1-C2	1,404(2)	C7-H7C	1,059
C1-C6	1,404(2)		
O2-C8-O1	123,7(2)	C2-C1-C8	121,2(1)
O2-C8-C1	112,5(1)	C3-C4-H4	119,4
O1-C8-C1	123,7(1)	C1-C6-H6	119,0
N1-C2-C1	121,8(1)	C4-C3-H3	120,0
N1-C2-C3	118,0(1)	C5-C4-H4	119,4
C1-C2-C3	120,2(2)	C5-C6-H6	119,0
C1-C6-C5	122,1(1)	C5-C7-H7B	109,5
C6-C5-C4	117,8(2)	C5-C7-H7C	109,5
C6-C5-C7	121,0(1)	C5-C7-H7A	109,5
C6-C1-C8	120,1(1)	C2-C3-H3	120,0
C6-C1-C2	118,6(1)	C8-O2-H2	109,5
C3-C4-C5	121,2(1)	C2-N1-H1A	109,5
C4-C5-C7	121,2(1	C2-N1-H1B	109,5
C4-C3-C2	120,0(2)	C2-N1-H1C	109,5
O2-C8-C1-C2	-166,3(1)	C6-C5-C7-H7A	105,7
O2-C8-C1-C6	15,0(1)	C6-C1-C2-C3	0,6(1)
O1-C8-O2-H2	0,5	C3-C2-N1-H1A	-130,8
O1-C8-C1-C2	14,8(1)	C3-C2-N1-H1C	109,2
O1-C8-C1-C6	-163,9(1)	C3-C2-N1-H1B	-10,8
N1-C2-C1-C8	2,2(1)	C3-C2-C1-C8	-178,1(1)
N1-C2-C1-C6	-179,1(1)	C3-C4-C5-C7	179,4(2)
N1-C2-C3-C4	179,7(1)	C4-C5-C6-H6	-179,4
N1-C2-C3-H3	-0,3	C4-C5-C7-H7B	46,4
C1-C8-O2-H2	-178,4	C4-C5-C7-H7C	166,4
C1-C2-N1-H1A	48,9	C4-C5-C7-H7A	-73,6
C1-C2-N1-H1C	-71,1	C7-C5-C4-H4	-0,6
C1-C2-N1-H1B	168,9	C7-C5-C6-H6	1,2
C1-C2-C3-C4	0,02(12)	C5-C4-C3-C2	-0,3(1)
C1-C2-C3-H3	-180,0	C5-C4-C3-H3	179,7
C1-C6-C5-C4	0,6(1)	C5-C6-C1-C8	177,8(1)
C1-C6-C5-C7	-178,8(1)	C5-C6-C1-C2	-0,9(1)
C6-C5-C4-C3	0,05(12)	C2-C1-C6-H6	179,1
C6-C5-C4-H4	-179,9	C2-C3-C4-H4	179,7
C6-C5-C7-H7B	-134,3	C8-C1-C6-H6	-2,2
C6-C5-C7-H7C	-14,3	H3-C3-C4-H4	-0,3

Tableau D : Valeurs des paramètres de contraction/dilatation et de valence du modèle ELMEM2

Atome	κ	κ’	P_{val}
CL1	0,983618	1,000000	7,54698
O1	0,992980	0,894140	6,16105
O2	0,997420	0,887700	6,10805
N1	0,986190	0,865280	5,22105
C1	1,011270	0,923870	3,93905
C2	1,004400	0,923650	3,98805
C3	0,998910	0,933240	4,05505
C4	0,998910	0,933240	4,05505
C5	1,001570	0,945090	4,04205
C6	0,998910	0,933240	4,05505
C7	0,998430	0,870530	4,01305
C8	0,991080	0,921460	4,11605
H1A	1,162430	1,401710	0,78805
H1B	1,162430	1,401710	0,78805
H1C	1,162430	1,401710	0,78805
H2	1,155900	1,498650	0,81505
H3	1,155750	1,180640	0,92105
H4	1,155750	1,180640	0,92105
H6	1,155750	1,180640	0,92105
H7A	1,158630	1,177060	0,96205
H7B	1,158630	1,177060	0,96205
H7C	1,158630	1,177060	0,96205
OW	0,984730	0,963620	6,34000
H1W	1,161560	1,499840	0,83305
H2W	1,161560	1,499840	0,83000

<u>ANNEXE E :</u> Résultats complémentaires de l'étude de la densité électronique du composé 4-methylanilinium nitrate à température 100K.

Tableau A : Coordonnées atomiques

	x	*y*	*z*	U_{iso}^{*}/U_{eq}
C1	0,4333(4)	0,1523(3)	0,9055(1)	0,0190(6)
C2	0,2250(5)	0,2341(3)	0,9118(1)	0,0222(6)
H2	0,07608	0,23381	0,86533	0,02667
C3	0,2129(5)	0,3164(3)	0,9793(2)	0,0261(6)
H3	0,05135	0,37976	0,98507	0,03134
C4	0,4027(5)	0,3194(3)	1,0395(1)	0,0241(7)
C5	0,6106(5)	0,2373(3)	1,0308(1)	0,0240(7)
H5	0,76148	0,23919	1,07654	0,02886
C6	0,6261(5)	0,1529(3)	0,9636(1)	0,0215(6)
H3	0,78696	0,08904	0,95736	0,02584
C7	0,3867(5)	0,4118(3)	1,1117(1)	0,0335(8)
H7A	0,43801	0,52912	1,10384	0,05028
H7B	0,50187	0,36195	1,15834	0,05028
H7C	0,20907	0,40927	1,12332	0,05028
N1	0,4470(3)	0,0651(2)	0,8342(1)	0,0217(5)
H1A	0,61655	0,01963	0,83609	0,03255
H1B	0,40993	0,13953	0,78776	0,03255
H1C	0,32429	- 0,02499	0,82882	0,03255
N2	0,5733(4)	0,3560(2)	0,7166(1)	0,0214(6)
O1	0,7522(3)	0,3129(2)	0,7596(1)	0,0286(4)
O2	0,5848(3)	0,4521(2)	0,6636(1)	0,0312(5)
O3	0,3687(3)	0,3047(2)	0,72466(10)	0,0267(4)

Tableau B: Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å²)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0,024(2)	0,011(1)	0,021(1)	-0,003(1)	0,0004(13)	0,0004(11)
C2	0,021(2)	0,017(1)	0,027(2)	0,0005(11)	-0,0004(13)	-0,002(1)
C3	0,026(2)	0,018(1)	0,035(2)	0,002(1)	0,006(1)	-0,004(1)
C4	0,034(2)	0,013(1)	0,025(2)	-0,004(1)	0,007(1)	-0,0012(12)
C5	0,029(2)	0,020(1)	0,022(2)	-0,003(1)	-0,0009(13)	0,0010(12)
C6	0,023(2)	0,016(1)	0,025(2)	0,001(1)	0,004(1)	0,0005(12)
C7	0,053(2)	0,019(1)	0,030(2)	-0,003(1)	0,011(2)	-0,002(1)
N1	0,026(1)	0,015(1)	0,023(1)	-0,0011(9)	0,0008(10)	-0,00016(96)
N2	0,022(1)	0,015(1)	0,026(1)	0,0005(11)	-0,002(1)	-0,0011(10)
O1	0,026(1)	0,027(1)	0,031(1)	0,0027(9)	-0,0011(9)	0,0023(9)
O2	0,029(1)	0,0238(10)	0,039(1)	-0,0031(9)	-0,00079(96)	0,0127(9)
O3	0,027(1)	0,0225(9)	0,030(1)	0,0010(9)	0,0026(9)	0,0052(9)

Tableau C : Détaille des paramètres de géométrie

C1-C2	1,392(3)	C7-H7A	1,059
C1-C6	1,379(3)	C7-H7B	1,059
C2-C3	1,392(4)	C7-H7C	1,059
C3-C4	1,392(3)	C1-N1	1,473(3)
C4-C5	1,401(4)	N1-H1A	1,033
C4-C7	1,511(4)	N1-H1B	1,033
C5-C6	1,401(3)	N1-H1C	1,033
C2-H2	1,083	N2-O1	1,227(2)
C3-H3	1,083	N2-O2	1,254(2)
C5-H5	1,083	N2-O3	1,268(3)
C6-H6	1,083		
C1-C2-C3	118,4(3)	C4-C7-H7A	109,5
C1-C6-C5	119,0(2)	C4-C7-H7B	109,5
C2-C1-C6	121,7(2)	C4-C7-H7C	109,5
C2-C3-C4	121,8(3)	C5-C6-H6	120,5
C3-C4-C5	118,2(2)	H2-C2-C3	120,8
C3-C4-C7	120,8(2)	H3-C3-C4	119,1
C4-C5-C6	120,9(3)	H5-C5-C6	119,5
C5-C4-C7	121,0(3)	H7A-C7-H7B	109,5
C1-N1-H1A	109,5	H7A-C7-H7C	109,5
C1-N1-H1C	109,5	H7B-C7-H7C	109,5
C1-N1-H1B	109,5	H1A-N1-H1C	109,5
C2-C1-N1	118,6(3)	H1A-N1-H1B	109,5
C6-C1-N1	119,7(3)	H1B-N1-H1C	109,5
C1-C2-H2	120,8	O1-N2-O2	121,7(3)
C1-C6-H6	120,5	O1-N2-O3	120,8(3)
C2-C3-H3	119,1	O2-N2-O3	117,5(2)
C4-C5-H5	119,5		
C1-C2-C3-C4	0,5(2)	C5-C4-C7-H7A	92,5
C1-C6-C5-C4	0,4(2)	C3-C2-C1-N1	-180,0(3)
C2-C1-C6-C5	0,4(2)	C5-C6-C1-N1	179,5(2)
C2-C3-C4-C5	0,4(2)	C2-C1-N1-H1A	174,7
C2-C3-C4-C7	178,9(3)	C2-C1-N1-H1C	-65,3
C3-C4-C5-C6	-0,8(2)	C2-C1-N1-H1B	54,7
C3-C2-C1-C6	-0,9(2)	C6-C1-N1-H1A	-4,5
C6-C5-C4-C7	-179,4(3)	C6-C1-N1-H1B	-124,5
C1-C6-C5-H5	-179,6	C6-C1-N1-H1C	115,5
C1-C2-C3-H3	-179,5	H2-C2-C1-C6	179,1
C2-C1-C6-H6	-179,6	H2-C2-C3-C4	-179,5
C3-C4-C5-H5	179,2	H3-C3-C4-C5	-179,6
C3-C4-C7-H7A	-86,0	H3-C3-C4-C7	-1,1
C3-C4-C7-H7B	154,0	H5-C5-C4-C7	0,6
C3-C4-C7-H7C	34,0	H2-C2-C1-N1	0,0
C4-C5-C6-H6	-179,6	H6-C6-C1-N1	-0,5
C5-C4-C7-H7B	-27,5	H2-C2-C3-H3	0,5
C5-C4-C7-H7C	-147,5	H5-C5-C6-H6	0,4

Tableau D : Valeurs des paramètres de contraction/dilatation et de valence du modèle ELMEM2

Atome	κ	κ’	P_{val}
N1	0,986190	0,865280	5,21800
C1	1,004400	0,923650	3,98500
C2	0,998910	0,933240	4,05200
C3	0,998910	0,933240	4,05200
C4	1,001570	0,945090	4,03900
C5	0,998910	0,933240	4,05200
C6	0,998910	0,933240	4,05200
C7	0,998430	0,870530	4,01000
H1A	1,162430	1,401710	0,78500
H1B	1,162430	1,401710	0,78500
H1C	1,162430	1,401710	0,78500
H2	1,155750	1,180640	0,91800
H3	1,155750	1,180640	0,91800
H5	1,155750	1,180640	0,91800
H6	1,155750	1,180640	0,91800
H7A	1,158630	1,177060	0,95900
H7B	1,158630	1,177060	0,95900
H7C	1,158630	1,177060	0,95900
N2	0,985802	0,791390	4,98159
O1	0,985658	1,080067	6,18198
O2	0,984147	1,065675	6,22494
O3	0,982839	1,061085	6,24740

Abstract

We have synthesized and characterized by X-ray diffraction two new hybrid compounds: 2- carboxy-4-methylanilinium chloride monohydrate and 4-methylanilinium nitrate. The first structure was refined using three different electron density models. In the first model, the ELMAM2 multipolar electron-density database was transferred to the molecule. Theoretical structure factors were also computed from periodic density functional theory calculations and yielded, after multipolar-atoms refinement, the second charge-density model. An alternative electron-density modelling, based on spherical atoms and additional charges on the covalent bonds and electron lone-pair sites, was used in the third model in the refinement versus the theoretical data. The crystallographic refinements, structural properties, electron-density distributions and molecular electrostatic potentials obtained from the different charge-density models were compared. As the number of variables refined in the different models is the same, the R factor is a good indicator of refinement quality. The R factor is best for multipolar modelling, presumably because of the greater flexibility and larger number of parameters to model the electron density compared to the spherical charges model. The electrostatic potentials around the molecule show a high correlation coefficient between the three models. The second compound : 4-methylanilinium nitrate was published using the spherical atom model. The refinement of this structure was carried out with MoPro software allowing to improve the R factors' values. The ELMAM2 multipolar parameters were then transferred to the molecule. The results obtained of the ELMAM2 multipolar electron-density model were discussed.

Keywords: High resolution X-ray diffraction, Crystallography, Electronic structure, Hydrogen bond, DFT, Hybrid complexes.

الملخص

تم تحديد اثنين من المركبات البلورية الجديدة عن طريق الأشعة السينية. الجزيء الأول: 2-carboxyle-4-methylanilinium du monohydrate de chlorure تم صقلها استنادا إلى ثلاثة نماذج مختلفة من كثافة الإلكترونات. بالنسبة للنموذج الأول: تم نقل المعلمات متعددة الأقطاب للجزيء من البيانات المكتبة ELMAM2. و بعد حساب العوامل الهيكلية النظرية عن طريق الحسابات النظرية "لنظرية الكثافة الوظيفية الدورية (DFT)" ،تم حساب اثنين من النماذج النظرية (واحد متعددة الأقطاب والآخر يعتمد على الذرات الظاهرية). وقد تم تنقيح كلا من النموذجين ضد العوامل التجريبية حيث عثر على اثنين من النماذج الجديدة. خضع النموذج الثاني إلى صقل لدراسة متعدد الأقطاب للنموذج القائم على كثافة الإلكترونات من نموذج (Hansen et Coppens).أما بالنسبة النموذج الثالث فهو نموذج جديد ويقوم على ذرات كروية ورسوم إضافية على السندات التساهمية وأزواج الإلكترونات على المواقع المجانية. وتمت مقارنة أنواع مختلفة من كثافة الشحنة من حيث التحسينات البلورات، الخصائص الهيكلية، كثافة الإلكترون والتوزيعات من إمكانات كهرباء الجزيئية التي تم الحصول عليها. وبما أن عدد المتغيرات التي تم صقلها في نماذج مختلفة هو نفسه، فإن العامل Rيعد مؤشرا جيدا لنوعية الصقل .العامل R هو أفضل لوضع نماذج متعددة، ربما بسبب مرونة أكبر وأكثر من المعلمات لوضع نموذج لكثافة الإلكترونات من نموذج حشو كروية. الكمون الكهربائي للنماذج الثلاثة حول الجزيء تظهر معامل ارتباط عالي. قمنا بمقارنة بين المسافات الارتباط H-X للنماذج الثلاثة المذكورة أعلاه، زيادة على ذالك النموذج الكروي IAM، مسافات النيوترون و قيم المسافة النظرية. ناهيك عن مناقشة طوبولوجيا الجزيء لنموذج ELMEM2. الجزيء الثاني: 4-methylanilinium nitrate نشرت نتائج لنموذج كروي سابقا. في هذا العمل أجرينا التنقيح بواسطة البرنامج Mopro المتخصص للبلورات حيث قمنا بتحسين عوامل الاتفاق. ثم نقلنا المعلمات متعدد الأقطاب للجزيء من البيانات المكتبة ELMAM2 و تم مناقشة طوبولوجيا الجزيء بالنسبة لنموذج كثافة الإلكترون ELMAM2.

الكلمات الدالة: حيود الأشعة السينية عالية الدقة ، البلورات، الهيكل الإلكتروني، الرابطة الهيدروجينية، DFT والمركبات الهجينة.

RESUME

Deux nouvelles structures cristallines ont été déterminées par diffraction des rayons X. La première molécule : 2-carboxyle-4-methylanilinium du monohydrate de chlorure à été affiné à base de trois modèles de densité électronique différents. Dans le premier modèle : les paramètres multipolaires de la molécule ont été transférés à partir de la base de données ELMAM2. Après avoir calculé les facteurs de structure théoriques à partir des calculs périodiques de la fonctionnelle densité théorique (DFT), deux modèles théoriques ont été calculés (l'un multipolaire et l'autre basé sur des atomes virtuels). Ces deux modèles ont été raffinés contre les données des facteurs de structures expérimentaux. Le second modèle étudié à subit un raffinement multipolaire de la densité électronique à base du modèle Hansen et Coppens. Le troisième modèle est une nouveauté ; il est basé sur des atomes sphériques et des charges supplémentaires sur les liaisons covalentes et des paires d'électrons sur les sites libres. Les améliorations cristallographiques, propriétés structurales, les densités d'électrons des distributions et les potentiels électrostatiques moléculaires obtenus à partir des différents modèles de densité de charge ont été comparés. Comme le nombre de variables raffinées dans les différents modèles est le même, le facteur R est un bon indicateur de la qualité de raffinement. Le facteur R est le meilleur pour la modélisation multipolaire, sans doute en raison de la plus grande flexibilité et plus grand nombre de paramètres pour modéliser la densité d'électrons par rapport au modèle de charges sphériques. Les potentiels électrostatiques des trois modèles autour de la molécule montrent un coefficient de corrélation élevé. Nous avons pu faire une comparaison des distances H-X pour les trois modèles précédemment ainsi que le modèle sphérique IAM, les distances neutron et les valeurs de distance théorique. Sans oublier la discussion de la topologie de la molécule pour le modèle ELMAM2. La deuxième molécule : 4-methylanilinium nitrate à fait l'objet d'une publication pour un modèle sphérique. Nous avons procédé à un affinement par le logiciel de cristallographie MoPro où nous avons amélioré les facteurs d'accord. Puis, nous avons transféré les paramètres multipolaires de la base de données ELMAM2 et discuté la topologie de la molécule pour le modèle de densité électronique ELMAM2.

Mots-clés : Diffraction des rayons X à haute résolution, cristallographie, la structure électronique, liaison hydrogène, DFT, complexes hybrides.