

Weight Watchers électronique : calculez votre poids de formes résonantes

Yannick Carissan, Denis Hagebaum-Reignier, Stephane Humbel, Nicolas Goudard

▶ **To cite this version:**

Yannick Carissan, Denis Hagebaum-Reignier, Stephane Humbel, Nicolas Goudard. Weight Watchers électronique : calculez votre poids de formes résonantes : Ou les bienfaits du numerique, même approximatif. L'Actualité Chimique, 2016, L'actualité chimique, 406, pp.36-40. hal-01347244

HAL Id: hal-01347244
https://amu.hal.science/hal-01347244

Submitted on 9 Sep 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Weight Watchers électronique : calculez votre poids de formes résonantes

Ou les bienfaits du numérique, même approximatif

Yannick Carissan, Denis Hagebaum-Reignier, Nicolas Goudard et Stéphane Humbel

Résumé Pour célébrer le centenaire de la représentation de la liaison chimique établie par Gilbert Lewis, cet article montre comment la résonance entre structures limites (qui ne sont autres que des structures de Lewis) peut être modélisée par des calculs très simples. Le recouvrement entre structures peut être calculé et utilisé pour obtenir les poids des structures mésomères, et un taux de confiance est extrait, permettant de s'assurer de la cohérence entre la description de type « résonance entre structures limites » et « délocalisation électronique ». Ce taux de confiance aide à répondre aux questions suivantes : « Dois-je ajouter une autre structure de Lewis ? » et « Est-elle importante ? » L'exemple du méthylène cyclopropène est utilisé pour montrer l'intérêt de chiffrer les poids des structures résonantes. Cette espèce est fortement polarisée par une charge négative sur le carbone exocyclique, ce qui se comprend bien si on considère que cette charge correspond à des structures mésomères ayant un cycle aromatique.

Mots-clés **Chimie moléculaire, structures de Lewis, méthode de Hückel, chimie théorique, enseignement, résonance.**

Abstract **Electronic Weight Watchers: how much are your resonant structures worth? Benefits of a numerical introspection**

To celebrate the centenary of G.N. Lewis' envision of the chemical bond, this article shows how the resonance between contributing resonance structures (which are none other than Lewis structures) may be modeled by very simple calculations. The overlap between structures is computed to evaluate their weights, and a trust factor is defined. It is convenient to consider such a trust factor to ensure that the description using "resonance between contributing structures" and the one that describes "electron delocalization" are consistent. Thus it helps to answer to the question: "Should I add this additional Lewis structure?" The example of methylene cyclopropene is used to show the interest of quantifying the weight of resonant structures. This species is highly polarized with a negative charge on the exocyclic carbon, which is easy to understand considering that this charge corresponds to mesomeric forms having an aromatic ring.

Keywords **Molecular chemistry, Lewis structures, simple Hückel molecular orbital, theoretical chemistry, teaching, resonance.**

Dans une molécule, la polarisation et la délocalisation électronique peuvent être décrites par deux effets : les effets inductif et mésomère. L'effet inductif résulte d'un déplacement d'électrons entre atomes voisins d'électronégativités différentes (phénomène à courte portée). La mésomérie, à laquelle nous nous intéressons ici, correspond en revanche à une délocalisation de grande envergure, tant par la distance que par la quantité de charge déplacée.

L'analyse de ces effets de délocalisation repose sur le dessin de quelques structures de Lewis appelées structures mésomères. On classe ces structures par ordre d'importance en suivant trois règles simples : sauf en cas d'hypervalence, une structure est d'autant plus importante (i) que la règle de l'octet est respectée, (ii) qu'elle ne présente pas de séparation de charge, et (iii) que les charges, s'il y en a, sont cohérentes avec l'électronégativité des atomes.

Ainsi, l'essentiel de la distribution électronique de la molécule peut être simplement visualisée à partir des structures mésomères les plus importantes. Cette analyse rudimentaire permet de justifier la stabilité d'espèces chargées et/ou même d'anticiper certaines réactivités. À ce niveau de description, on ne peut toutefois pas chiffrer l'importance – ou poids – des structures, et il n'est pas toujours aisé de déterminer si les structures de Lewis sont en nombre suffisant, c'est-à-dire si la base de structures de Lewis peut être considérée comme complète, ou s'il convient d'en ajouter. Pour cela, l'outil numérique s'avère utile, voire nécessaire.

Dans une structure de Lewis, les électrons sont localisés soit entre les atomes (les liaisons), soit sur certains atomes (paires libres). Pour traduire cette écriture avec les outils standards de la chimie théorique, il est souvent nécessaire d'utiliser des méthodes dites de localisation *a posteriori*, localisation soit des orbitales, soit de la densité électronique [1-2]. Une des méthodes les plus accessibles est l'approche NRT (« natural resonance theory ») [1], qui repose sur la théorie NBO (« natural bond orbitals »), mais son utilisation n'est toutefois pas

immédiate car elle demande d'acquérir et de savoir utiliser des programmes de chimie quantique relativement compliqués. On peut aussi utiliser des méthodes reposant *a priori* sur des orbitales localisées, dérivées donc d'un schéma « valence bond » [3-5]. L'utilisation d'orbitales de liaisons à deux centres, appelées en anglais « bond distorded orbitals », permet même une description très fidèle aux struc-tures de Lewis [6]. Mais là encore, les programmes peuvent être difficiles à installer et à utiliser. Idéalement, on souhaiterait un outil facile à mettre en œuvre et à utiliser, rapide, construit selon un modèle simple à comprendre, et raisonnablement fiable.

Depuis quelques années, nous avons défini un tel modèle et nous l'avons implémenté dans un programme accessible (HuLiS) [7], sans contrainte informatique, sans coût et sans apprentissage, car il utilise le langage graphique de Lewis (*figure 1*). Les poids relatifs des structures de Lewis de certaines catégories de molécules peuvent ainsi être calculés en quelques clics. Nous allons le montrer en nous servant de l'exemple du méthylène cyclopropène.

Concepts

Le point de départ des approches de type valence bond (et aussi NRT) est de considérer que la structure électronique d'une molécule, appelée hybride de résonance et notée Ψ_{Reson}, peut s'exprimer comme un mélange adéquat – une combinaison linéaire – de structures localisées notées Ψ_i (équation 1). La somme se limite à un nombre fini de structures, ici N :

$$\Psi_{Reson} = \sum_{i=1}^{N} c_i \Psi_i \qquad (1)$$

Notre approche postule qu'avec la méthode de Hückel, on peut définir une fonction d'onde « totale », Ψ_{Tot}, capable de décrire l'hybride de résonance, par le biais d'une approximation (équation 2). Cette approximation consiste à dire que la partie manquante dans Ψ_{Reson}, notée Ψ_ϵ, ne ressemble à aucune des structures localisées. On peut donc considérer que Ψ_ϵ est orthogonale à tous les Ψ_i : $\langle \Psi_i | \Psi_\epsilon \rangle = 0$ (voir *encadré*).

$$\Psi_{Tot} = C_{Reson}\Psi_{Reson} + C_\epsilon \Psi_\epsilon \qquad (2)$$

Ce postulat permet de poser les équations qui mènent à la détermination des coefficients de la mésomérie et donc aux poids des structures. Examinons le cas à deux structures : en utilisant la notation de Dirac et en projetant $|\Psi_{Tot}\rangle$ de l'équation (2) sur $\langle\Psi_1|$ puis sur $\langle\Psi_2|$, on obtient le système de deux équations suivant (équation 3) (où $c_i' = C_{Reson} \times c_i$) :

$$\begin{cases} \langle\Psi_1|\Psi_{Tot}\rangle = c_1'\langle\Psi_1|\Psi_1\rangle + c_2'\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle + C_\epsilon\langle\Psi_1|\Psi_\epsilon\rangle \\ \langle\Psi_2|\Psi_{Tot}\rangle = c_1'\langle\Psi_2|\Psi_1\rangle + c_2'\langle\Psi_2|\Psi_2\rangle + C_\epsilon\langle\Psi_2|\Psi_\epsilon\rangle \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} S_{1Tot} = c_1' + c_2'S_{12} + 0 \\ S_{2Tot} = c_1'S_{21} + c_2' + 0 \end{cases} \qquad (3)$$

Ce système de deux équations à deux inconnues (c_1' et c_2') met en jeu des grandeurs de type recouvrement entre structures (S_{12} et S_{21}), que l'on peut comprendre comme un taux de ressemblance entre structures électroniques. Ce recouvrement peut être calculé sans difficulté dans le formalisme de la méthode de Hückel. La résolution de ce système d'équations, généralisable facilement au cas de N structures,

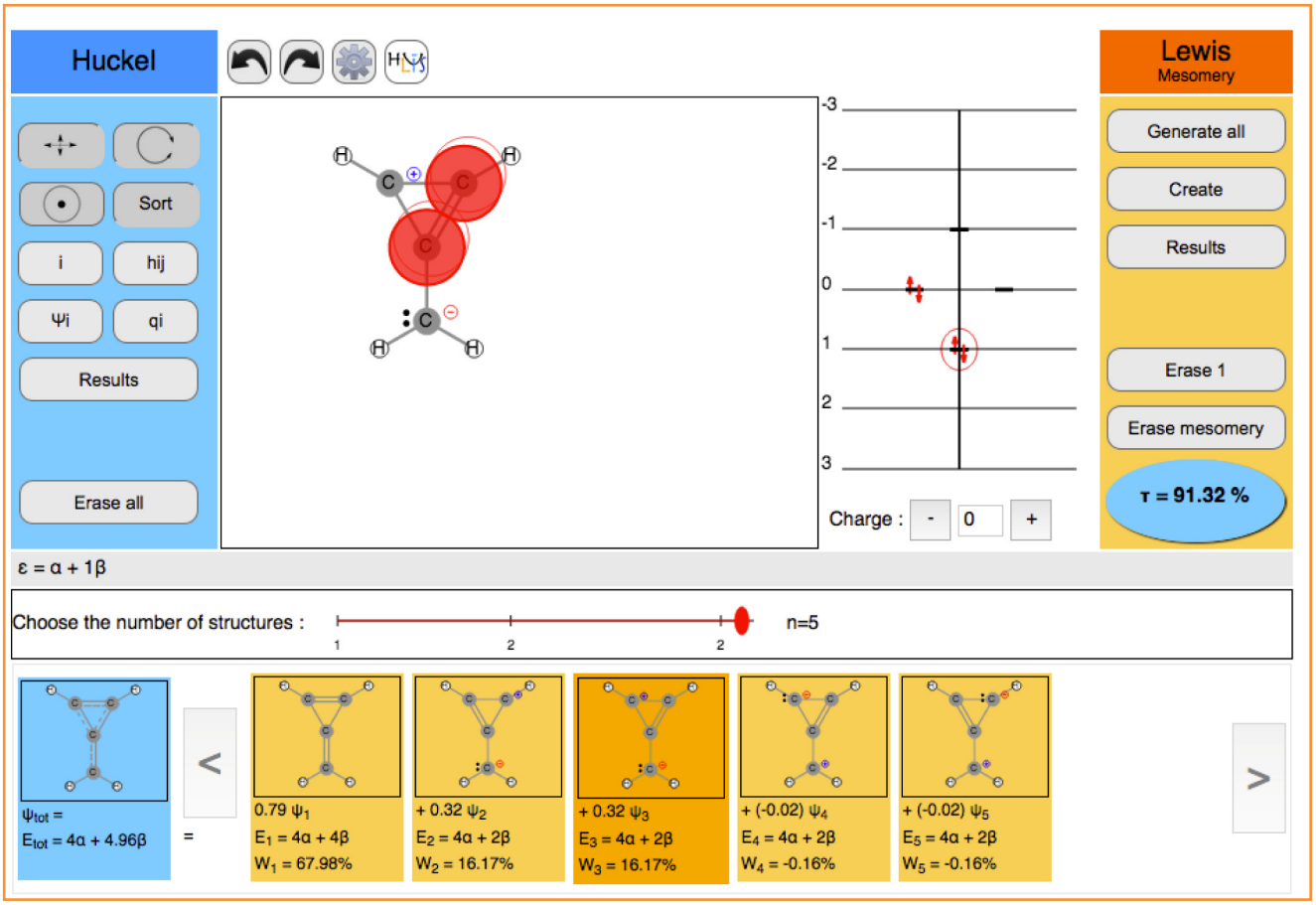


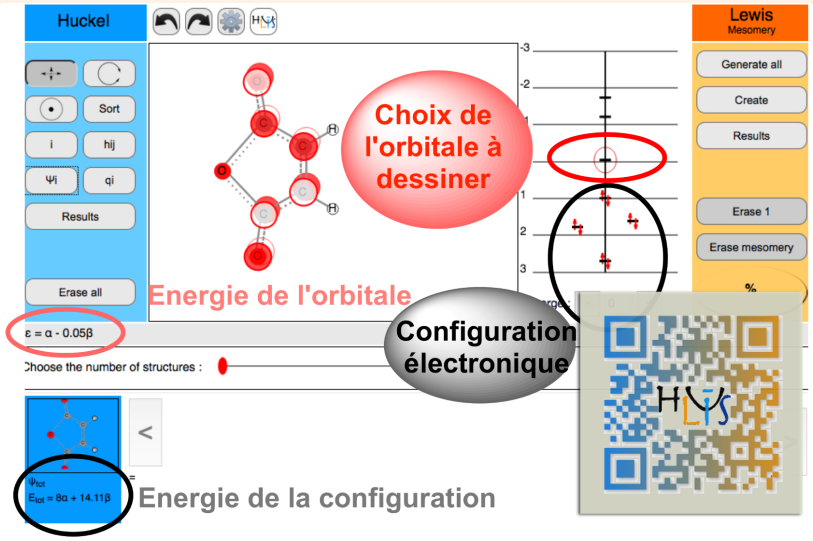
Figure 1 - Interface graphique de HuLiS : application au méthylène cyclopropène.

HuLiS pour des calculs Hückel simple

Le programme HuLiS « embarque » toute la machinerie de la méthode de Hückel car il en a besoin pour définir les différentes orbitales, ainsi que les fonctions d'onde polyélectroniques décrivant les structures électroniques des molécules ou des structures de Lewis.

On peut donc utiliser HuLiS pour des calculs « Hückel simple » (par opposition à l'approche « Hückel étendue »). On peut par exemple étudier la stabilisation de l'orbitale plus basse vacante (BV) d'un diènophile (voir *figure*). L'utilisateur dessine et fonctionnalise la molécule qui l'intéresse et les résultats sont immédiatement visibles dans l'interface. Les coefficients des orbitales, ou les charges, s'affichent en cochant la case correspondante. Un panneau « Résultats » peut aussi être obtenu en cliquant sur un bouton. Les résultats que l'on obtient alors sont des matrices proprement présentées.

Dans ce contexte, on peut aussi calculer facilement des énergies de délocalisation, ou l'aromaticité. Pour ce faire, on dessine la structure de Lewis que l'on estime la plus stable dans un onglet « Lewis » et on compare son énergie avec celle du calcul normal. HuLiS permet enfin de redéfinir entièrement un ou plusieurs atomes individuels, qu'il s'agisse de son nombre de voisins, de son nombre d'électrons π, ou des paramètres Hückel.



Utilisation de HuLiS pour des calculs « Hückel simple » et QR code (en bas à droite).

conduit aux valeurs de c_1' et de c_2', puis de c_1 et c_2 (par normalisation), et enfin permet de calculer les poids des structures de Lewis selon la définition de Coulson-Chirgwin [8] :

$$w_i = \sum_j^N c_i \times c_j \times S_{ij} \qquad (4)$$

Ici $w_1 = c_1^2 + c_1 \times c_2 \times S_{12}$ et $w_2 = c_2^2 + c_1 \times c_2 \times S_{21}$. La somme de ces poids vaut 1.

Nous avons appelé cette approche « Hückel Lewis projected » (HLP) [9] car elle correspond à une projection de la fonction d'onde Hückel sur les fonctions d'onde des structures de Lewis [10].

Exemple du méthylène cyclopropène

Le méthylène cyclopropène est un exemple intéressant car les dessins seuls ne suffisent pas : la notion d'aromaticité [11-12] doit être invoquée pour expliquer la forte polarisation de cette espèce [13-15].

Une analyse systématique des structures mésomères les plus raisonnables du méthylène cyclopropène (**A**-**E**) (*figure 2*) conduit à une molécule dans laquelle les atomes de carbone seraient neutres en moyenne. En effet, tout d'abord, la structure majoritaire **A** est la seule qui respecte la règle de l'octet et les atomes y sont neutres. Ensuite, les structures zwitterioniques **B**-**C**, dans lesquelles la double liaison exocyclique joue le rôle d'accepteur π, sont *a priori* aussi importantes que les structures **D**-**E**, dans lesquelles elle joue le rôle de donneur π. Ainsi, le carbone 1 par exemple devrait ressentir à poids égal des contributions de structures mésomères dans lesquelles il est chargé - 1 (dues à **B**-**C**) et des contributions où il est chargé + 1 (dues à **D**-**E**).

Il est pourtant remarquable que ce carbone 1 est fortement négatif : ce point a été montré par RMN dès les premières publications de 1984, avec un faible déplacement chimique attribué aux protons de C1 (δ = 3,6 ppm) contre un fort déplacement (δ = 8,18 ppm) attribué aux protons des carbones du cycle [13-14].

Les calculs, même les plus élémentaires (*tableau I*), rendent bien compte de la polarisation. En effet, les charges des atomes de carbone du cycle sont positives et celles du carbone exocyclique fortement négative. Cette séparation de charges se traduit par l'existence d'un fort moment dipolaire[(1)]. Ce moment dipolaire a été mesuré (1,90 D) [16] et est comparable à celui de H_2O (1,85 D) [17]. Finalement, les structures mésomères **B**-**C** doivent être plus importantes que **D**-**E** du fait qu'un cycle aromatique y apparaît : le cycle contient deux électrons π. À l'inverse, les structures **D**-**E** ont un cycle à quatre électrons π, et contiennent donc un motif anti-aromatique.

Le *tableau II* montre les poids des structures **A**-**E** selon les deux approches : HLP et NRT. Le résultat essentiel est que les structures anti-aromatiques (**D**-**E**) ont effectivement un poids négligeable dans les deux approches. Ensuite, les deux approches rendent bien compte du poids important de la structure majoritaire (73 ± 5 %) et de la relative importance des structures mésomères aromatiques (à 9 et 16 % selon l'approche). La hiérarchie et même les ordres de grandeurs sont comparables. Ce type d'accord est courant [9].

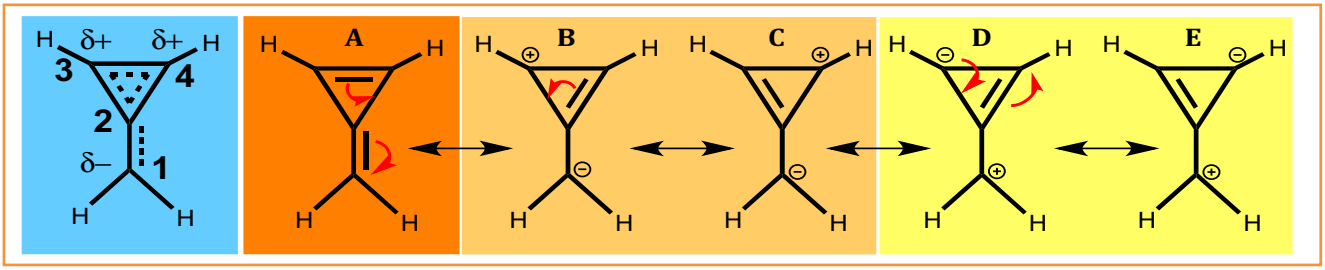


Figure 2 - Structures mésomères du méthylène cyclopropène.

Tableau I - Charges calculées sur les atomes de carbone du méthylène cyclopropène. Le calcul NBO est fait au niveau B3LYP/6-311+G(d) sur la géométrie optimisée au même niveau (figure à droite). La géométrie expérimentale [16] est très proche de la géométrie optimisée.

[a] La charge reportée ici pour l'approche NBO est q_C'. Elle inclut les charges q_H calculées sur les n hydrogènes voisins : $q_C' = q_C + n^*q_H$.

Atome	Hückel	NBO6 [a]
C1	- 0,49	- 0,13
C2	+ 0,12	- 0,03
C3	+ 0,18	+ 0,09
C4	+ 0,18	+ 0,09

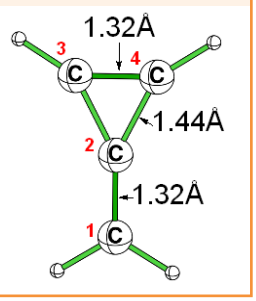


Tableau II - Poids (w_i) des structures mésomères par les approches HLP et NRT. Dans le cas de l'approche HLP, les coefficients (c_i) peuvent aussi être calculés. La dernière ligne du tableau indique le taux de confiance (τ) que l'on peut avoir avec l'approche HLP (voir texte).

Méthode	HLP		NRT
Ψ_i	C_i	w_i	w_i
Ψ_A	0,79	68	78
Ψ_B	0,32	16	9
Ψ_C	0,32	16	9
Ψ_D	- 0,02	< 0,01	2
Ψ_E	- 0,02	< 0,01	2
τ	91,32 %		n/a

Tableau III - Poids (w_i) des structures mésomères par l'approche HLP, en faisant varier la base de structures.

Méthode	HLP5		HLP3		HLP3bis		HLP1	
Ψ_i	C_i	w_i	C_i	w_i	C_i	w_i	C_i	w_i
Ψ_A	0,79	68	0,79	68	1,01	100	1,00	100
Ψ_B	0,32	16	0,32	16	-	-	-	-
Ψ_C	0,32	16	0,32	16	-	-	-	-
Ψ_D	- 0,02	< 0,01	-	-	- 0,04	< 0,01	-	-
Ψ_E	- 0,02	< 0,01	-	-	- 0,04	< 0,01	-	-
τ	91,3 %		91,3 %		78,9 %		78,8 %	

De plus, l'approche HLP permet de calculer un taux de confiance (τ) qui est le recouvrement entre les deux approches de la structure électronique : la fonction d'onde issue du calcul HLP (Ψ_{Reson}) et celle issue du calcul Hückel (Ψ_{Tot}) :

$$\tau = \langle \Psi_{Reson} | \Psi_{Tot} \rangle \qquad (5)$$

Le *tableau III* montre que τ ne change pas lorsque les structures **D** et **E** sont supprimées de la base de structures (colonne HLP3) ; elles sont donc inutiles. Les structures **B** et **C** jouent un rôle qui est visible sur la valeur de τ. En les supprimant (colonne HLP3bis), il est fortement modifié (moins de 80 %). Plus que sa valeur, c'est la variation de τ qu'il convient de considérer. Par comparaison avec la colonne HLP3, la dernière colonne (HLP1) montre que les structures **B** et **C** sont importantes : quand on les supprime de la fonction d'onde HLP3, le taux chute de plus de 90 % à moins de 80 %.

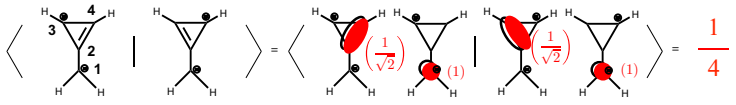
Pour aller plus loin : le recouvrement entre structures de Lewis

Le recouvrement entre deux structures se note ici en majuscule $S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$. Il se comprend comme un taux de ressemblance entre les structures. Quand S_{ij} = 100 % (ou 1,00), les structures sont identiques. Quand S_{ij} = 0 % (ou 0,00), les structures n'ont pas de ressemblance ; on les dit orthogonales.

Pour calculer ce recouvrement, on exprime les fonctions d'onde sous la forme de déterminants. Les permutations qu'on y opère garantissent l'indiscernabilité des électrons (fermions). Le recouvrement est une longue somme des produits des recouvrements entre les orbitales a_i et b_j des structures *i* et *j*, notés ici en minuscule $S_{ab} = s_{a_i b_j} = \langle a_i | b_j \rangle$. Il existe des techniques permettant de simplifier ces calculs de recouvrements [4]. Par exemple, on limite les permutations au seul déterminant de droite, et seulement entre électrons de même spin. Chaque terme est signé par $(-1)^t$, où *t* est le nombre total de permutations du terme. Pour quatre électrons, en notant en rouge les termes permutés, il vient :

$$\begin{aligned} \left\langle \left|a\bar{a}b\bar{b}\right| \left|c\bar{c}d\bar{d}\right| \right\rangle &= \left\langle a\bar{a}b\bar{b}\middle|c\bar{c}d\bar{d}\right\rangle - \left\langle a\bar{a}b\bar{b}\middle|d\bar{c}c\bar{d}\right\rangle - \left\langle a\bar{a}b\bar{b}\middle|c\bar{d}d\bar{c}\right\rangle + \left\langle a\bar{a}b\bar{b}\middle|d\bar{d}c\bar{c}\right\rangle \\ &= s_{ac}^2 s_{bd}^2 - s_{ad} s_{ac} s_{bc} s_{bd} - s_{ac} s_{ad} s_{bd} s_{bc} + s_{ad}^2 s_{bc}^2 \end{aligned}$$

Avec les approximations de Hückel, de nouvelles simplifications opèrent car les recouvrements entre orbitales atomiques différentes sont négligés. Pour l'exemple ci-dessous, on exprime les orbitales de chaque structure comme une combinaison d'orbitales atomiques, et on ne retient que le terme où les orbitales sont identiques, et dans le même ordre. En notant 1, 2, 3, 4 les orbitales atomiques $2p_\pi$ des atomes **1**, **2**, **3**, **4**, le recouvrement entre configurations électroniques peut être évalué :



$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}(2+4)\frac{1}{\sqrt{2}}\overline{(2+4)}1\bar{1}\middle|\frac{1}{\sqrt{2}}(2+3)\frac{1}{\sqrt{2}}\overline{(2+3)}1\bar{1}\right\rangle = \frac{1}{4}\langle 2\bar{2}1\bar{1}|2\bar{2}1\bar{1}\rangle = \frac{1}{4}$$

Conclusion

Nous avons développé un outil dédié à l'étude de la mésomérie dans le cadre de la théorie de Hückel ; il permet de répondre aux questions relatives aux poids des structures et à la question de la complétude de la base de structures : « Dois-je rajouter cette structure mésomère pour mieux décrire ce système ?» Il permet en fait à notre avis de faire beaucoup plus car on aborde avec lui la mésomérie, et la notion d'hybride de résonance, sous un angle légèrement mathématisé, qui complète bien les aspects qui peuvent sembler intuitifs. De plus, le logiciel HuLiS que nous avons rendu accessible sur tous supports numériques (ordinateurs, tablettes, smartphones) donne une vision lisible de la mésomérie (*figure 1*). Cet aspect graphique clair peut aider les étudiants – et les chimistes en général – à mieux appréhender les concepts associés à la mésomérie et à l'approche valence bond en général [4]. Enfin, établir un taux de confiance permet d'évaluer la pertinence d'une description en structures localisées.

Note et références

(1) En utilisant le milieu du cycle comme barycentre des charges positives et la géométrie expérimentale, le modèle de Hückel prévoit $\mu_\pi = 3{,}22$ D (le moment dipolaire total $\mu = \mu_\pi + \mu_\sigma$ ne peut pas être calculé à ce niveau).

[1] Glendening E.D., Landis C.R., Weinhold F., Natural bond orbital methods, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, **2012**, *2(1)*, p. 1.
[2] Rahm M.A., Chemically meaningful measure of electron localization, *J. Chem. Theory Comput.*, **2015**, *11(8)*, p. 3617.
[3] Su P., Wu W., Ab Initio nonorthogonal valence bond methods, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2013**, *3*, p. 56.
[4] Shaik S.S., Hiberty P.C., *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory*, John Wiley & Sons, **2007**.
[5] Ohanessian G., Maître P., Hiberty P.C., Lefour J.-M., Parlez-vous chimie théorique ? 3. La méthode valence bond, *L'Act. Chim.*, **1989**, p. 33.
[6] Mo Y., Lin Z., Wu W., Zhang Q., Bond-distorted orbitals and effects of hybridization and resonance on CC bond lengths, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100(28)*, p. 11569.
[7] Goudard N., Carissan Y., Hagebaum-Reignier D., Humbel S., Hückel theory and HuLiS: a calculator that also describes mesomerism, www.hulis.free.fr.
[8] Chirgwin B.H., Coulson C.A., The Electronic Structure of Conjugated Systems. VI, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, **1950**, *201(1065)*, p. 196.
[9] Carissan Y., Hagebaum-Reignier D., Goudard N., Humbel S., Hückel-Lewis projection method: a "weights watcher" for mesomeric structures, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112(50)*, p. 13256.
[10] Carissan Y., Goudard N., Hagebaum-Reignier D., Humbel S., Localized structures at the Hückel level, a Hückel-derived valence bond method, In *Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry* (*Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics)*, R. Chauvin, C. Lepetit, B. Silvi, E. Alikhani (eds), Springer, **2016**.
[11] Malrieu J.-P., Lepetit C., Gicquel M., Heully J.-L., Fowler P.W., Chauvin R., Evaluating the cyclic π-electron delocalization energy through a double cut of conjugated rings, *New J. Chem.*, **2007**, *31(11)*, p. 1918.
[12] Fernández I., Frenking G., Direct estimate of aromaticity with the energy decomposition analysis, *Open Org. Chem. J.*, **2011**, *5*, p. 79.
[13] Billups W.E., Lin L.J., Casserly E.W., Synthesis of methylenecyclopropene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106(12)*, p. 3698.
[14] Staley S.W., Norden T.D., Synthesis and direct observation of methylenecyclopropane, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106(12)*, p. 3699.
[15] Wang Y., Fernández I., Duvall M., Wu J.I.-C., Li Q., Frenking G., Schleyer P. von R., Consistent aromaticity evaluations of methylenecyclopropene analogues, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75(23)*, p. 8252.
[16] Norden T.D., Staley S.W., Taylor W.H., Harmony M.D., Electronic character of methylenecyclopropene: microwave spectrum, structure, and dipole moment, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108(25)*, p. 7912.
[17] *Handbook of Chemistry and Physics*, www.hbcpnetbase.com (dernier accès 03/03/16).


Y. Carissan


D. Hagebaum-Reignier


N. Goudard


S. Humbel

Yannick Carissan et **Denis Hagebaum-Reignier** sont maîtres de conférences, **Nicolas Goudard** est assistant ingénieur CNRS et **Stéphane Humbel**, professeur, Aix-Marseille Université*.

* Aix-Marseille Université, Centrale Marseille, CNRS, iSm2 UMR 7313, F-13397 Marseille Cedex 20.
Courriels : yannick.carissan@univ-amu.fr ; denis.hagebaum-reignier@univ-amu.fr ; nicolas.goudard@univ-amu.fr ; stephane.humbel@univ-amu.fr

