

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:
Série:

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de doctorat

EN PHYSIQUE

Option : Cristallographie

*Spectroscopie et modélisation numérique :
1,4,6-trichloronaphtalène, 1,4,6- triméthylnaphtalène et
dibromomésitylène*

PAR
BOUKAOUD ABDELALI

Soutenu le : 27 / 11 / 2012

Devant le jury :

Président :	A. Boultif	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur :	A. Boudjada	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
	J. Meinel	Prof.	Univ. Rennes 1

Examineurs :

A. Boucekkine	Prof.	Univ. Rennes 1
R. Bensaha	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
A.Chelouche	MCA	Univ. Abderahmane Mira. Bejaia

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse est un fruit d'une collaboration entre le Laboratoire des Sciences Chimiques de l'université de Rennes 1 en France, l'Institut de Paul Scherrer en Suisse et le Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Constantine en Algérie.

Tout d'abord et avant tout, je vous remercie mon Dieu de m'avoir donné l'honneur et l'occasion, et aussi la force et la patience pour réaliser ce travail.

Je remercie Monsieur Marc FOURMIGUÉ le Directeur du Laboratoire des Sciences Chimiques groupe MaCSE, de m'avoir accueilli pendant mon séjour en France.

Je tiens à remercier vivement le professeur Ali BOUDJADA, mon directeur de thèse, pour l'aide scientifique et morale qu'il a su m'apporter depuis mon premier pas vers la recherche scientifique, je le remercie également pour ses conseils judicieux et ses précieuses suggestions tout au long de ce travail.

J'exprime ma reconnaissance au professeur Jean MEINNEL, co-directeur de thèse, pour m'avoir fait confiance au cours de mon séjour en France. Je le remercie pour ses conseils réguliers et pour m'avoir fait partager son expérience dans les domaines de la spectroscopie, la diffraction des RX et la diffusion inélastique des neutrons; *C'était vraiment une expérience très enrichissante pour moi, merci beaucoup.*

J'adresse mes sincères remerciements aux Professeurs A. Boucekkine, R. Bensaha et au Docteur A. Chelouche pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse, et au Professeur A. Boulouf pour avoir accepté de présider le jury.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur A. Boucekkine pour son aide fructueux dans les calculs de DFT.

Je suis très reconnaissant aussi au Docteur F. JURANYI pour sa fructueuse collaboration durant le travail effectué sur le spectromètre MARS en Suisse. *Merci de m'avoir fait découvrir le potentiel de cet appareil.*

Je remercie M^{me} le docteur M. Lefloch pour m'avoir facilité l'accès à son laboratoire et pour sa collaboration, je souhaite la remercier pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Je souhaite remercier tous les membres du groupe MaCSE, les thésards présents ou partis.

Je remercie mes frères et mes sœurs pour leurs encouragements. Je remercie également mes amis d'El-milia et de Médéa en Algérie et de Rennes en France.

Évidemment, je ne peux plus oublier mes parents ; ma mère Zahia qui m'a soutenue avec espoir à tout moment, *merci pour ta patience avec moi pendant les moments difficiles.* Je remercie mon père Ismail pour ses conseils et commentaires toujours constructifs, Je vous remercie de mon fond cœur.

Toute notre connaissance n'est rien d'autre que le savoir d'un écolier, peut être avec les jours nous saurions un peu plus, mais la réalité fondamentale des choses, celle-là nous la connaissons jamais, jamais.

Albert Einstein

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	6
-----------------------------------	----------

Chapitre I **Généralités; effet tunnel des CH₃, CD₃**

I.1. Introduction	11
I.2. Barrière de potentiel.....	11
I.3. Groupe méthyle rotateur quantique unidimensionnel.....	12
I.3.1. Modèle de la particule isolée.....	12
I.3.2. Le cas simpliste; potentiel d'ordre trois.....	13
I.3.3. Exemples des potentiels d'ordre six.....	15
I.4. Spectre de diffusion inélastique des neutrons pour étudier l'effet tunnel des groupements méthyles (CH₃ et/ou CD₃).....	18
I.4.1. Exemples des Rotateurs CH ₃ dans les cristaux moléculaires.....	18
I.4.2. Exemples des Rotateurs CD ₃ dans les cristaux moléculaires.....	21
I.4.3. Exemples des Rotateurs CH ₃ et CD ₃ dans les mélanges isotopiques.....	21
I.5. Couplage entre rotateurs.....	24
I.6. Dépendance en température.....	25
I.7. Conclusion	26

Chapitre II

Techniques expérimentales : Spectroscopies optique et neutronique

II.1. Introduction.....	28
II.2. Spectroscopie optique.....	28
II.2.1. Spectroscopie RAMAN.....	29
II.2.1.1. Dispositif expérimental utilisé.....	31
II.2.2. Spectroscopie infrarouge IR.....	33
II.2.2.1. Principe théorique de la spectroscopie IR.....	34
II.2.2.2. Dispositif expérimental utilisé.....	35
II.3. Règles de sélection.....	36
II.4. Spectroscopie neutronique.....	38
II.4.1. Propriétés du neutron.....	38
II.4.2. Diffusion par un noyau « <i>longueur de diffusion ou longueur de Fermi</i> ».....	39
II.4.3. Section efficace cohérente élastique « <i>facteur de structure nucléaire</i> ».....	40
II.4.4. Section efficace incohérente « <i>diffusion inélastique des neutrons</i> ».....	43
II.4.5. Les instruments de la diffusion neutronique.....	45
II.4.5.1. Spectromètre à 3-axes (Triple-axis Spectrometer).....	45
II.4.5.2. Spectromètre MARS.....	46

II.5. Conclusion.....	48
------------------------------	-----------

Chapitre III

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

III.1. Introduction.....	51
III.2. Généralités.....	51
III.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	52
III.2.2 Approximation Hartree-Fock (HF).....	53
III.2.3. Approximation “Post-Hartree-Fock” (HF).....	54
III.3. La méthode de la fonctionnelle de la densité.....	55
III.3.1. Densité électronique.....	55
III.3.2. L’approche de Kohn et Sham.....	55
III.3.3. Approximation locale LDA.....	58
III.3.4. Approximation des gradients généralisés GGA.....	59
III.3.5. Fonctionnelles « hybrides ».....	59
III.4. Signification de quelques bases gaussiennes.....	60
III.5. Pseudo-potentiels.....	61
III.6. Optimisation de géométrie.....	62
III.6.1. Géométrie d’équilibre.....	62
III.7. Fréquences de vibration	64
III.8. Les principaux logiciels de chimie quantique.....	64
III.8.1. Succès et limites de la DFT.....	65
III.9. Conclusion.....	66

Chapitre IV

Études des modes de vibration internes du TCIN et du TMN

IV.1. Introduction.....	68
IV.2. Étude des modes de vibration interne du TCIN.....	69
IV.2.1. Travaux déjà réalisés sur le TCIN.....	69
IV. 2.2. Structures optimisées du TCIN calculées avec les méthodes B3LYP/6-311G(d,p) et MPW1PW91/6-311G(d,p).....	70
IV. 2.3. Calculs des modes internes de vibration du TCIN.....	72
IV.3. Étude des modes de vibration internes du TMN.....	79
IV.3.1. Conformation moléculaire du TMN calculée à partir des fonctionnelles B3LYP/6-311G(d,p) et MPW1PW91/6-311G(d,p).....	79
IV.3.2. Calculs des modes internes de vibration du TMN.....	84
IV.3.3. Discussion des résultats.....	88
IV.4. Conclusion.....	92

Chapitre V
Effet tunnel du CH₃ et/ou CD₃ dans les mélanges isotopiques du dibromomésitylène

V.1. Introduction.....	94
V.2. Préparation des échantillons.....	94
V.3. Études expérimentales.....	95
V.3.1. Effet tunnel du groupement CH ₃ dans le DBM ^H	95
V.3.2. Effet tunnel du groupement CD ₃ dans le DBM ^D	96
V.3.3. Effet tunnel du groupement CD ₃ en fonction de la température.....	98
V.4. Effet tunnel des groupements CH₃ et CD₃ dans les mélanges isotopiques.....	100
V.4.1. Pics tunnels du groupement CH ₃ dans le mélange isotopique 25% DBM ^H en fonction de la température.....	105
V.4.2. Calcul de la hauteur de la barrière de potentiel des différents méthyles dans la molécule isolée du DBM ^H	106
V.5. La forme de la barrière de potentiel (Potentiel de Meinel).....	107
V.6. Conclusion	108
Conclusion générale	109

Introduction générale

Au début du 19^{ème} siècle, la caractérisation des molécules consistait essentiellement en des tests chimiques donnant naissance à des précipités, des couleurs, des odeurs..., ces techniques ont été supplantées par des méthodes spectroscopiques, dans lesquelles la molécule soumise à certaines excitations extérieures, fournit ensuite une réponse sous forme de diagrammes ou spectres. Chaque spectre est caractéristique de la molécule étudiée et traduit sa réponse à l'excitation qui peut s'effectuer par des sources des ondes électromagnétiques (Rayons X (RX), Infrarouge (IR), Raman..., ou par des sources de particules (neutrons, électrons, ions...) dans les divers domaines de longueur d'onde.

L'objectif de ce travail a donc été d'étudier les propriétés spectroscopiques de certains composés moléculaires en utilisant trois techniques spectroscopiques, le choix de chaque technique dépend, d'une part de la grandeur physique que nous voulons mesurer et d'autre part, de la molécule elle-même.

En ce qui concerne la spectroscopie optique, nous avons utilisé deux techniques simultanées, d'une part la spectroscopie IR, on l'appelle aussi spectroscopie de vibration. L'IR peut être employé pour l'identification de composés, pour déterminer la composition d'un échantillon ou pour étudier la dynamique des molécules (vibration et/ou rotation) en mesurant les fréquences de vibration qui sont caractéristiques du mouvement de la molécule. Dans cette technique seuls les modes de vibration pour lesquels la variation du moment dipolaire de la molécule est en résonance avec la fréquence de la composante électrique de l'onde électromagnétique peuvent absorber les radiations infrarouges. On dit que ces modes sont actifs en IR.

Et d'autre part, la spectroscopie Raman, qui utilise typiquement la lumière visible, peut aussi être utilisée pour mesurer les fréquences de vibration directement dans le cas des modes de vibration qui provoquent une variation de la polarisabilité du milieu. On dit que ces modes de vibration sont actifs en Raman.

Bien que ces deux techniques aient leurs avantages et inconvénients, la complémentarité des données Raman et infrarouge facilite l'interprétation des spectres expérimentaux. Dans notre travail, nous avons utilisé ces deux techniques

pour étudier les modes de vibrations internes de deux molécules de la famille naphthalène, la molécule du 1,4,6-trichloronaphthalène,(TCIN) et du 1,4,6-trimethylnaphthalène TMN **Fig (a)**.

Les rotations internes des groupements méthyles sont caractérisées par un transfert d'énergie très faible, ce qui est rend dans certains cas les informations sur leurs mouvements inaccessibles à la spectroscopie optique (résolution instrumentale inférieure au transfert d'énergie). La spectroscopie neutronique est une technique de choix pour étudier l'effet tunnel du rotateur CH_3 , CD_3 , NH_3 ,... Dans les produits qui se caractérisent par la présence d'un ou plusieurs rotateurs dans une faible barrière de potentielle, c'est-à-dire une barrière $\leq 20\text{meV}$, la molécule du **dibromomésithylène DBM fig (b)** représente une bonne candidate pour étudier le phénomène tunnel (tunneling) à travers une barrière de potentiel à très basse température, en utilisant la diffusion inélastique des neutrons INS.

Cette même technique sera utilisée pour étudier le phénomène tunnel dans le produit totalement deutéré DBM^{D} et dans les mélanges isotopiques du DBM^{H} dans DBM^{D} aux différentes concentrations, afin d'examiner l'effet de la dilution sur la valeur de l'éclatement tunnel de l'état fondamental Δ_0 .

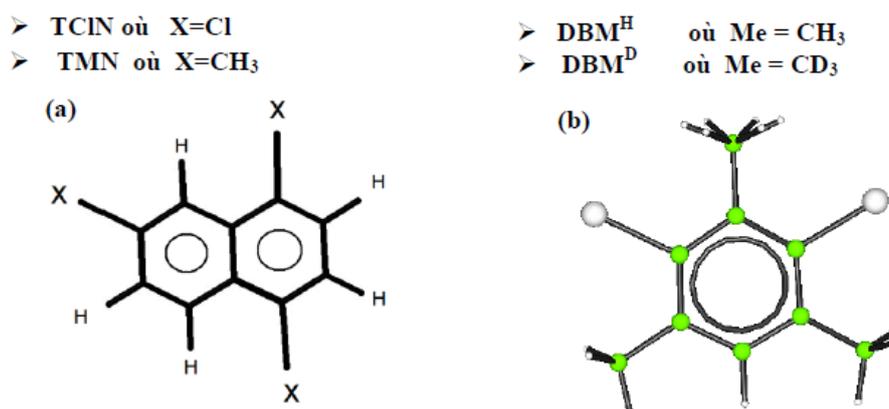


Figure. Structures moléculaires : (a) TXN où $X=\text{Cl}$, CH_3 , (b) DBM (une expérience de la diffraction des neutrons à 14 K montre que le groupement méthyle Me_2 est désordonné, et cela confirme que la barrière de potentiel vue par Me_2 est relativement faible devant celles vues par les deux autres groupes méthyles Me_4 et Me_6).

Un autre outil très puissant nous permet non seulement d'interpréter les spectres expérimentaux, mais aussi de les prédire avec une précision suffisante, il s'agit, des calculs de la chimie quantique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. L'étude d'une molécule à l'aide de cette méthode commence par une optimisation de géométrie. Une telle opération vise à repérer un minimum sur la surface d'énergie potentielle afin de prédire les structures d'équilibre des systèmes moléculaires (elle peut également servir à trouver les structures de transition). C'est la raison pour laquelle les optimisations géométriques en vue d'obtenir un minimum d'énergie sont appelées aussi des minimisations. La méthode de DFT permet également de calculer les fréquences de vibration, les intensités IR, les activités Raman, les barrières de potentiel vues par les méthyles..., et donc de les comparer avec les résultats expérimentaux.

L'objectif principal de cette thèse a donc été de bien comprendre la dynamique des groupements méthyles en confrontant l'ensemble de ces outils expérimentaux et théoriques. La molécule du TCIN ne possède pas des groupements CH_3 et son étude a été utilisée pour comparer ses spectres IR et RAMAN avec ceux du TMN, afin d'attribuer avec précision les modes internes des CH_3 attachés à la molécule du TMN. Le cas du DBM est en fait l'exemple le plus complet répondant aux exigences de la spectroscopie neutronique, car son groupe méthyle Me_2 est quasi-libre et cela rend son éclatement tunnel une grandeur physique mesurable par la diffusion inélastique des neutrons et par conséquent sa dynamique a été bien étudiée à basse température.

Ce travail est le résultat d'une collaboration entre trois laboratoires qui sont le laboratoire des sciences chimiques de l'université de Rennes 1 en France, l'institut de Paul Scherrer en Suisse et le laboratoire de cristallographie de l'université Mentouri de Constantine en Algérie.

Ce manuscrit s'articule de la manière suivante :

Dans le premier chapitre de cette thèse il est présenté des notions qui concernent le mouvement de grande amplitude du groupement méthyle à basse température, dont la description théorique est particulièrement possible à l'aide du modèle de la particule isolée.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons d'une part, quelques éléments théoriques indispensables à la compréhension de ce travail; il s'agit de la spectroscopie Raman, la spectroscopie IR et de la théorie de la diffusion des neutrons, et d'autre part, nous nous consacrerons à la description des techniques spectroscopiques auxquelles nous nous sommes intéressées, et les choix précis des conditions de mesure pour chaque expérience.

Dans le troisième chapitre nous décrirons les deux grandes familles de calculs quantiques: d'une part, l'approximation Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique par des méthodes post-Hartree-Fock, et d'autre part, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Puis, dans le quatrième chapitre, nous présenterons successivement les spectres IR et RAMAN observés pour les molécules TCIN et TMN, ainsi que le détail de l'ensemble des résultats obtenus à partir de la DFT, comme les spectres IR et RAMAN calculés et l'attribution des modes de vibration en pourcentage.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons les transitions tunnel des groupements CH_3 et CD_3 dans les produits; DBM^{H} , DBM^{D} et les mélanges isotopiques du DBM^{H} dans DBM^{D} , pour voir s'il y a un couplage entre les groupements méthyles dans le cristal du DBM.

Chapitre I

Généralités; effet tunnel des CH₃, CD₃

I.1. Introduction

Il est communément admis que les propriétés thermiques et mécaniques des composés organiques sont fortement corrélées au degré de liberté des rotations des molécules ou des groupes moléculaires tels que NH_3 , CH_3 , CH_4 ... C'est pour cette raison que l'étude du comportement rotationnel des groupes méthyles dans l'état solide en fonction de la température présente un grand intérêt. A basse température, les rotations passent d'un régime classique (assistance thermique) à un régime dominant de rotation par effet tunnel (tunneling). Ce phénomène dépend des faibles changements de l'environnement moléculaire, constitue une sonde sensible aux forces interatomiques, plus particulièrement quand la molécule contient des groupes moléculaires cristallographiquement inéquivalents [1].

Dans ce chapitre nous rapportons les bases du traitement théorique de mouvement de grande amplitude du groupement méthyle CH_3 et par conséquent, ce qui est valable pour le CH_3 sera valable aussi pour le CD_3 , ceci est illustré par quelques exemples puisés de la littérature.

I.2. Barrière de potentiel

Prenons une particule de masse m et d'énergie E frappant une barrière de hauteur V et d'épaisseur L , où $E < V$, tel que représenté sur la Fig.I.1. Selon la mécanique classique, la particule ne pourra jamais franchir la barrière de potentiel. Par contre, selon la mécanique quantique, la fonction d'onde plane Ψ associée à cette particule ne sera pas nulle à l'intérieur de la barrière (région II), ni dans la région III.

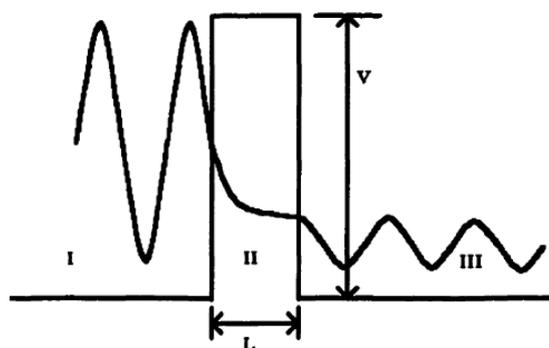


Figure I.1. Schéma d'une barrière de potentiel montrant la possibilité d'un effet tunnel.

La probabilité de transmission de la particule T est donnée par:

$$T \approx \frac{E}{V} \exp\left(-2 \frac{L}{h} \sqrt{2m(V-E)}\right) \quad (I.1)$$

Il est important de mentionner deux points importants dans cette équation :

- 1) Cette probabilité est une fonction exponentielle de la masse de la particule, et donc elle est très grande pour les photons que pour les protons et les deutérons.
- 2) Cette probabilité décroît exponentiellement avec la hauteur et la largeur de la barrière de potentiel.

I. 3. Groupe méthyle rotateur quantique unidimensionnel

I.3.1. Modèle de la particule isolée

Dans une première approximation, le groupement méthyle est traité comme un rotateur rigide symétrique, le modèle de la particule isolée [2-4], suppose aussi l'environnement gêné, ce qui ne laisse qu'un seul degré de liberté à la rotation, le couplage de la rotation avec un autre degré de liberté a été formalisé dans certains cas où les observations expérimentales ne pouvaient être expliquées par un modèle unidimensionnel, déjà décrit en détail dans nombreux ouvrages [5-6].

Les niveaux d'énergie E et les fonctions d'ondes ψ d'un rotateur unidimensionnel CH_3 dans un environnement représenté par un potentiel $V(\phi)$ sont donnés par les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (I.2)$$

H : est l'opérateur hamiltonien qui s'exprime par :

$$H = -B \frac{\partial^2}{\partial^2 \phi} + V(\phi) \quad (I.3)$$

Où $B = \hbar^2 / 2I$ est la constante rotationnelle, I est le moment d'inertie du groupement méthyle par rapport à son axe ternaire, ϕ est l'angle de rotation. $B_{\text{CH}_3} = 2B_{\text{CD}_3} = 0.655 \text{ meV}$ et $I_{\text{CH}_3} = 1/2 I_{\text{CD}_3} = 10.6 \cdot 10^{-47} \text{ kg.m}^2$.

$V(\phi)$ est le potentiel global dans lequel évolue le méthyle. Le méthyle comporte trois protons (deutérons) indiscernables, on admet de plus qu'ils forment un triangle équilatéral parfait.

Le potentiel s'écrit sous la forme d'un développement en série de Fourier :

$$V(\phi) = \sum_{n=1}^N \frac{V_{3n}}{2} (1 - \cos 3n(\phi - \phi_0^k)) \quad (I.4)$$

V_{3n} représente la hauteur de la barrière de potentiel et ϕ_0^k un terme de phase généralement pris égal à 0 ou π , ce développement est généralement tronqué au premier ou deuxième ordre. Ce modèle de potentiel favorise une étude simple de phénomène, mais il n'explique pas toutes les données expérimentales d'où la nécessité d'envisager un potentiel plus général avec un angle de déphasage quelconque [7].

I.3.2. Le cas simpliste; potentiel d'ordre trois

Le cas le plus simple est le potentiel de symétrie trois pur, on a donc :

$$V(\phi) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\phi)$$

dans ce cas là, deux types de fonctions propres peuvent se présenter : les états singlets de symétrie A avec un spin 3/2 et les états dégénérés de symétrie E avec un spin 1/2 (Fig I.2). Ces niveaux d'énergie ainsi que les fonctions d'ondes associées sont calculés par diagonalisation de l'équation de Schrödinger.

Dans ce cas la fonction d'onde a la forme, $\Psi_{ik} = \sum_n A_{3n}^k \cdot \exp(i3n\phi)$, où l'indice

$i=0,1,2, \dots$ Correspond à la partie spatiale de l'Hamiltonien, l'indice k correspond à la partie de Spin, $k=0, +1, -1$.

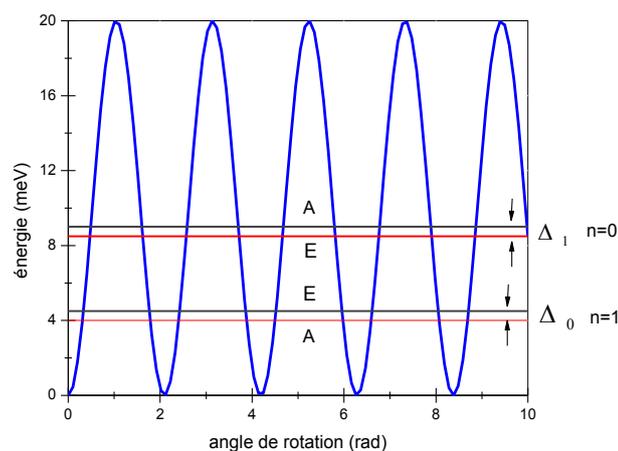


Figure I.2. Caractéristique d'une barrière de potentiel: le potentiel a une symétrie trois, l'éclatement tunnel de l'état fondamental Δ_0 et le premier état excité Δ_1 , avec $V_3=20$ meV.

Ce dédoublement ou éclatement tunnel (splitting) en deux niveaux A et E résulte du recouvrement des fonctions d'onde avec les puits de potentiel voisins. Les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde associées aux états A et E se calculent par la résolution exacte de l'équation de Schrödinger. L'éclatement tunnel du premier état excité $\Delta_1 = E_A^1 - E_E^1$ est presque 30 fois plus grand que celui de l'état fondamental $\Delta_0 = E_E^0 - E_A^0$. La comparaison directe entre les valeurs calculées et les valeurs de l'expérience permet de déterminer la hauteur et la symétrie du potentiel créé par l'environnement. Dans le cas d'un rotateur à une dimension, l'éclatement tunnel de l'état fondamental peut s'écrire :

$$\Delta_0 = \hbar \nu^0 = B \exp\left(-\sqrt{\frac{V}{B}}\right) \quad (I.5)$$

La décroissance exponentielle de l'éclatement tunnel avec la variation de l'énergie de libration en fonction de la hauteur de la barrière de potentiel pour les rotateurs CH_3 et CD_3 sont représentées qualitativement sur la Fig. I.3, d'après [8].

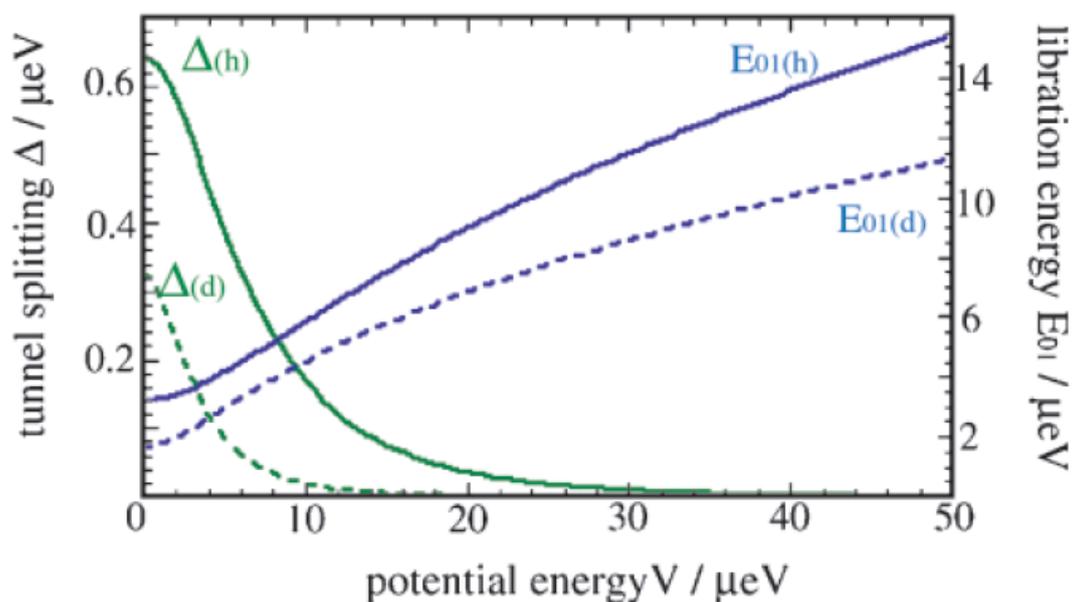


Figure. I.3. Les deux quantités mesurables, l'éclatement tunnel et l'énergie de libration sont représentés en fonction de l'amplitude de la barrière de potentiel pour les CH_3 (courbes continues) et pour les CD_3 (courbes discontinues).

Cette variation exponentielle de l'éclatement tunnel en fonction de potentiel est une observable extrêmement sensible aux interactions intra et intermoléculaires, constantes de force de torsion interne, interactions coulombiennes et de Van-der-Waals.

On peut écrire aussi la fréquence tunnel de l'état fondamental comme :

$$\nu_t^0 = \frac{E_E^0 - E_A^0}{\hbar} \quad (I.5)$$

Dans notre cas, le chapitre IV, on va s'intéresser à l'éclatement tunnel de l'état fondamental des groupements CH₃ et CD₃ dans les produits purs et aussi dans les mélanges isotopiques du DBM^H dans DBM^D. Dans tous les spectres que nous avons mesuré, un potentiel d'ordre trois n'est pas suffisant à interpréter nos résultats expérimentaux, et il faudra donc introduire une seconde composante de potentiel, celui-ci devient caractériser pas trois paramètres V₃ et V₆ et φ₆.

Et donc ce potentiel prend la forme suivante:

$$V = V_3 / 2(1 - \cos 3\varphi) + V_6 / 2(1 - \cos(6\varphi - \varphi_6)) \quad (I.6)$$

I.3. 3. Exemples des potentiels d'ordre six

Les groupements méthyles attachés aux cycles aromatiques sont d'excellents systèmes pour étudier l'éclatement tunnel. Dans la phase gazeuse, ce groupement peut être libre ou presque libre. Dans la phase solide, la barrière de la rotation interne augmente en raison de la présence des forces intermoléculaire (origine de potentiel six).

En 1975, Alefeld et al [9] sont les premiers à observer les excitations quantiques du groupement méthyle dans une poudre du γ-picoline (*4-méthyl pyridine 4MP*) par la spectroscopie neutronique à 5 K, ils concluent que le seul groupement méthyle dans la molécule γ-picoline se comporte comme un rotateur quantique à une dimension dans un potentiel d'ordre six de la forme: $V = V_6 / 2(\cos 6\varphi)$

Avec : $V_6 = (11.3 \pm 3)$ meV.

Le mélange des deux contributions V₃ et V₆ permet de bien interpréter le spectre de la diffusion inélastique des neutrons dans le cas du DBM^H [7], où Meinel et al, ont choisi le potentiel suivant :

$V(\phi) = 11\{0.24 \cos(3\phi) + 0.76 \cos(6\phi + 165)\}$ meV. L'éclatement tunnel expérimental de l'état fondamental du rotateur CH₃ (groupement méthyle Me₂) dans ce produit hydrogéné apparaît à 0.39 meV en bon accord avec l'éclatement tunnel calculé.

En 2000, M. Plazanet et al [10] ont proposé deux autres modèles de potentiels d'ordre six pour DBM^H et γ -picoline, la Figure I.4 montre les barrières de potentiel et les niveaux d'énergie calculés.

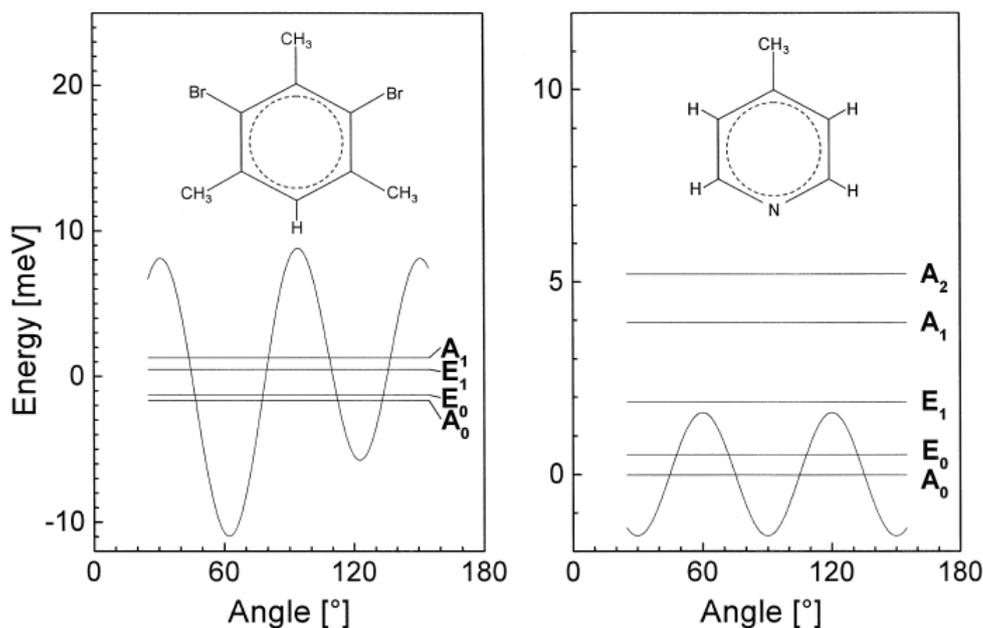


Figure. I.4. Les barrières de potentiel et les niveaux d'énergie associés, proposés par M. Plazanet pour DBM^H [7] et γ -picoline [9].

Pour la molécule du DBM les deux groupements méthyles se retrouvent entre l'atome de brome et de l'hydrogène voient une grande barrière de potentiel dominée par le terme V_3 résultant des interactions intramoléculaires, et dans ce cas, leurs éclatements tunnel Δ_0 n'ont pas été observés, car ils sont inférieurs à la résolution du spectromètre utilisé. Le potentiel vu par le troisième CH₃ situé entre les deux atomes de brome est dominé par le terme V_6 , ce qui montre que les interactions intermoléculaires sont les plus importantes [10].

À 14 K la densité nucléaire du groupement méthyle Me₂ présente trois pics délocalisés sur une densité circulaire qui ne tombe pas à zéro, ce qui montre que ce groupe méthyle est presque libre. Alors que les groupements méthyles Me₄ et Me₆ sont fortement gênés, en raison de la dissymétrie (Fig. I.5).

Les calculs de la DFT en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 montrent que la barrière vue par les Me₄ et Me₆ est de l'ordre 61.8 meV, alors que cette barrière est de l'ordre de 5.5 meV pour le méthyle Me₂.

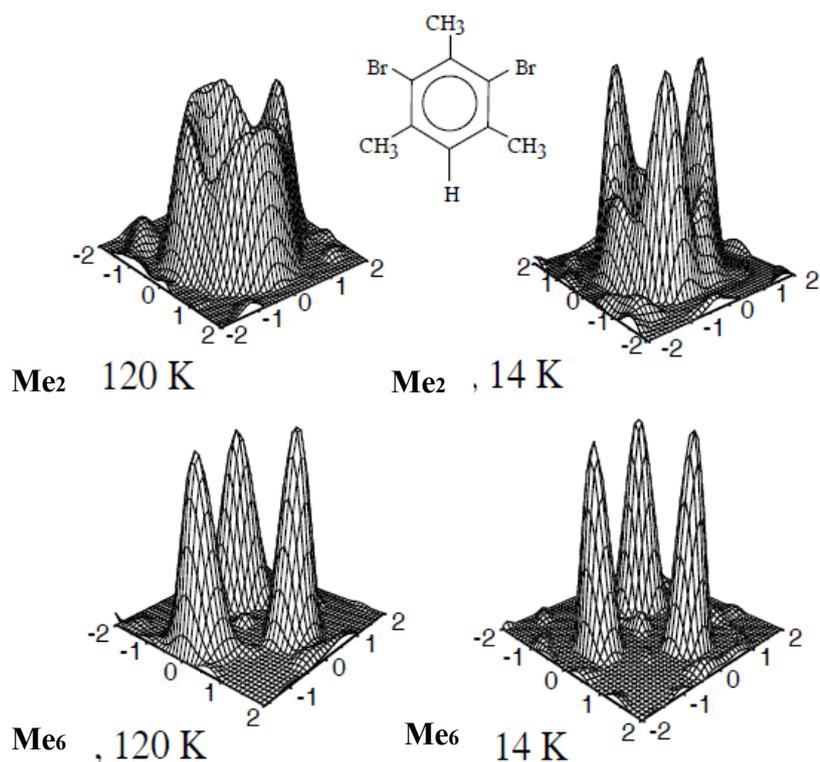


Figure. I.5. Carte de densité nucléaire des méthyles du dibromomésitylène DBM^H , le méthyle Me_2 est presque libre, alors que le méthyle Me_6 est fortement gêné [11].

À partir des travaux de Filleau et al sur la molécule du γ -picoline [12, 13], l'éclatement tunnel de l'état fondamental a été observé à $520 \mu\text{eV}$, la molécule contient un seul groupe méthyle qui est presque libre dans le cristal, il est aussi désordonné en raison de l'incompatibilité entre la symétrie du site (axe d'ordre quatre) de la molécule et la symétrie du groupement méthyle (3m).

Ohms et al [20] montrent de plus, que la courte distance $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ selon l'axe c à 120 K° produit une forte corrélation entre l'orientation de ces deux groupements. Cette distance reste inférieure à la somme des rayons de van-der-Waals pour deux groupes méthyles ($\sim 4 \text{ \AA}$) à 10 et 20 K également. À 220 K, elle est légèrement supérieure à 4 \AA . Cette structure cristalline relativement particulière favorise les possibilités de couplage entre les méthyles (Fig. I.6).

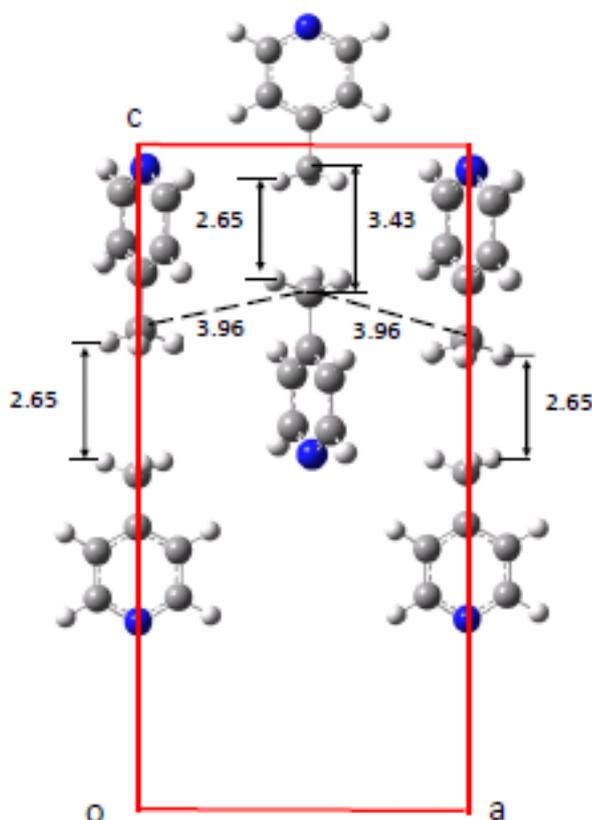


Figure. I.6. Projection de la maille cristalline de la molécule du γ -picoline à 14 K [20].

La contribution dominante à la barrière de potentiel provient du couplage entre les groupes méthyles, et donc ce sont les modèles des rotateurs couplés qui sont capables d'interpréter les spectres INS de ce produit, dans la suite du chapitre, nous présenterons plus de détails sur ces modèles.

I.4. Spectre de diffusion inélastique des neutrons pour étudier l'effet tunnel des groupements méthyles (CH_3 et/ou CD_3)

I.4.1. Exemples des Rotateurs CH_3 dans les cristaux moléculaires

La molécule du γ -picoline est considérée comme le premier système dans lequel Alefed et al observent les excitations quantiques du groupement méthyle. Entre 1975 et aujourd'hui, ce composé a non seulement été régulièrement examiné par diffusion inélastique des neutrons [9, 12-15], mais également par de nombreuses autres techniques : RMN[16,17,18], RQN [19], diffraction des rayons X et des neutrons [20, 21], spectroscopies Infrarouge et Raman[22-23], spectroscopie micro-

onde [24], chaleur spécifique [25-28], malgré la complémentarité de certaines techniques, beaucoup de résultats reste contradictoire.

La seule étude structurale par la diffraction des neutrons sur monocristal à 120 K° [20], rapporte que le groupe méthyle est en désordre dynamique et indique que la rotation de ce dernier se fait dans un potentiel de symétrie d'ordre six, en accord avec les observations de Alefeld et al [9].

Le pic centrale (pic élastique) (Fig. I.7) résulte de la diffusion élastique des neutrons, c'est-à-dire sans échange d'énergie avec la matière, alors que les deux pics inélastiques placés symétriquement par rapport au pic élastique représentent la perte d'énergie (valeur positive de $\Delta_0 = +0.520$ meV) et le gain d'énergie (valeur négative $\Delta_0 = -0.520$ meV) des neutrons avec le rotateur.

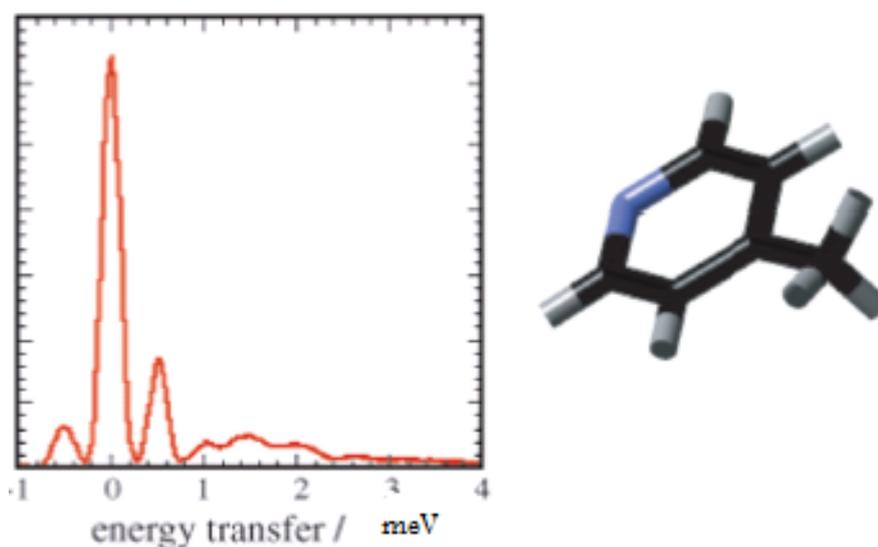


Figure. I.7. Spectre de rotation tunnel du γ -picoline mesuré avec une résolution de 100 μeV .

Avec une meilleure résolution, Carlile et al [29] observent que la transition indiquée à 0.520 meV par Alefeld et al est en fait un triplet (0.468, 0.510 et 0.535 meV). Ils interprètent ce triplet comme la conséquence d'un couplage dynamique (couplage des moments angulaires) entre deux groupements méthyles coaxiaux.

Pour observer l'effet de l'environnement sur le comportement du groupement méthyle, la Fig. I.8, montre le spectre tunnel du groupement méthyle dans l'aspirine [30], mesuré par la diffusion neutronique. Dans ce cas le $\Delta_0 = 1.22 \mu\text{eV}$, ce qui montre que le groupe méthyle dans la molécule du γ -picoline voit un potentiel totalement différent de celui dans la molécule de l'aspirine, car les structures cristallines des deux

composés sont différentes, l'environnement du groupement méthyle de la molécule du γ -picoline par rapport à la même molécule n'est pas le même que celui de la molécule de l'aspirine, et aussi les positions des groupements méthyles les uns par rapport aux autres dans les deux cristaux ne sont pas les mêmes. Cet exemple montre d'une part l'efficacité de la technique INS pour étudier la dynamique des rotateurs des groupements méthyles, et d'autre part la sensibilité de Δ_0 au faible changement de l'environnement moléculaire.

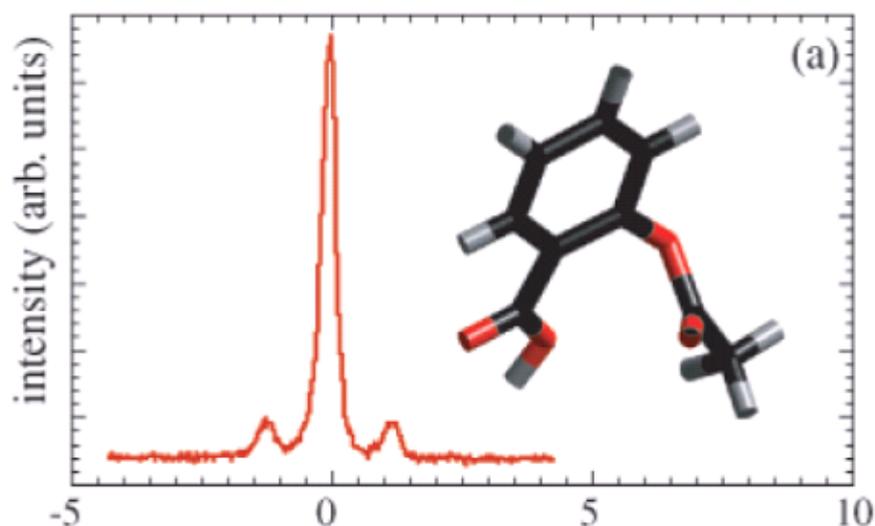


Figure. I.8. Le spectre tunnel de l'unique groupement méthyle dans la molécule de l'aspirine mesuré sur le spectromètre de rétrodiffusion IN16 à ILL résolution $0.3\mu\text{eV}$ (FWHM), l'éclatement tunnel a été observé à $1.22\mu\text{eV}$.

Parmi les exemples des groupements méthyles cristallographiquement distincts, on a le cas du Tribromomésitylène (TBM) et du Trichloromésitylène (TCM) [31-32], où l'expérience de diffusion inélastique faite sur IN10b à ILL (Institute Laue-Langevin Grenoble) a établi que chacun des trois méthyles est caractérisé par des transitions tunnel avec des énergies différentes.

Cet effet a été aussi observé dans la molécule du pyrazine [8], la Fig. I.9, montre les deux pics tunnels observés pour les deux méthyles cristallographiquement distincts.

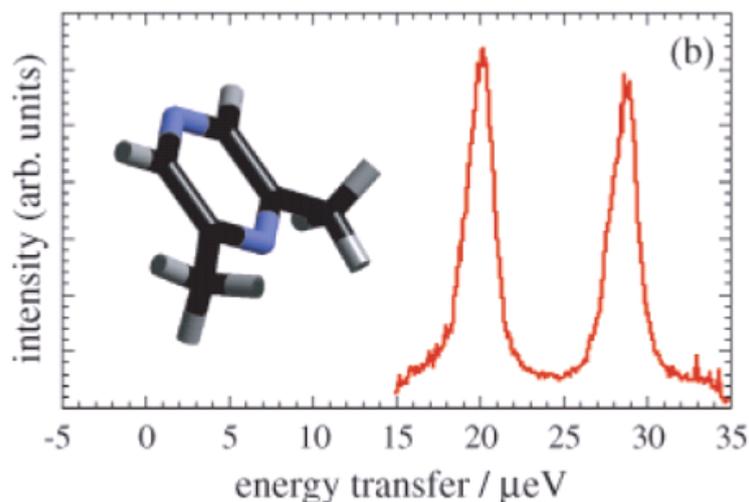


Figure. 1.9. Deux groupes méthyles cristallographiquement distincts dans la molécule du pyrazine diméthyle donnent deux pics tunnel à $20 \mu\text{eV}$ et $29 \mu\text{eV}$. Ces mesures sont faites sur le spectromètre de rétrodiffusion IN10b à l'ILL.

I.4.2. Exemples des Rotateurs CD_3 dans les cristaux moléculaires

La deutérisation du groupe méthyle réduit la fréquence de libration ainsi que l'éclatement tunnel, d'après l'équation (I.2), car le moment d'inertie de CD_3 est deux fois plus grand que celui de CH_3 . Dans le cas du γ -picoline deutéré $\text{C}_6\text{D}_7\text{N}$ [33], l'éclatement tunnel de CD_3 a été observé à $100 \mu\text{eV}$, et il n'y a aucun pic similaire à celui observé dans le composé hydrogéné $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ [9].

Pour l'aspirine deutéré [8], l'éclatement tunnel de CD_3 a été mesuré à l'aide de la spectroscopie RMN, et dans ce produit l'éclatement tunnel est de 11.2 neV .

Dans le chapitre V, nous présenterons nos mesures de l'éclatement tunnel de CD_3 dans le DBM^{D} en utilisant la diffusion inélastique des neutrons (INS) à différentes températures.

I.4.3. Exemples des Rotateurs CH_3 et CD_3 dans les mélanges isotopiques

En ce qui concerne les mélanges isotopiques, Fillaux et al [34] ont étudié la dépendance des fréquences tunnels observées dans la molécule du γ -picoline avec la dilution progressive du produit hydrogéné dans son analogue deutéré. La dépendance graduelle du pic principal à 0.510 meV (Fig. I.10) marque l'existence d'un mécanisme collectif des méthyles le long de chaînes infinies. Ces observations ont abouti à une interprétation qui utilise le formalisme quantique de Sine-Gordon [35].

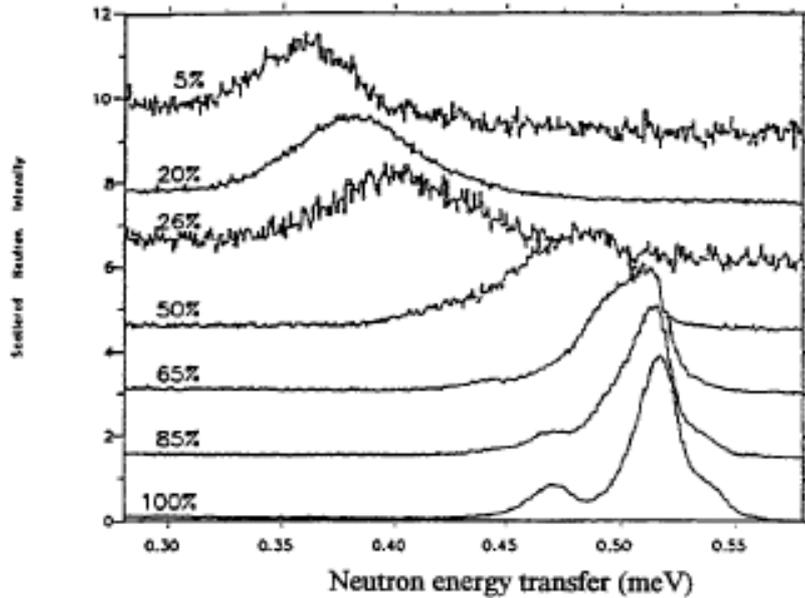


Figure. I.10. Spectre de diffusion inélastique des neutrons à 2.5 K de la 4-méthylpyridine hydrogénée dans son analogue deutéré. La courbe à 100 % correspond au composé totalement hydrogéné. Le pic simple antérieurement observé par Alefeld et al [12], à 0.52 meV présente trois composantes, partiellement résolues à 0.468, 0.510 et 0.535 meV. Les autres transitions n'ont pas été observées.

Le formalisme de Sine-Gordon a également été appliqué pour interpréter les spectres INS dans le cas de l'acétate de lithium dihydraté $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LiAc_7h), où le cristal a la symétrie C_{mmm} [36]. Les groupements méthyles sont rassemblés en paires fortement corrélées distantes de 2.7 Å et en position face à face suivant leurs axes parallèles à l'axe cristallographique **b**.

Les mélanges du LiAc_7h dans $\text{LiCH}_2\text{DCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ partiellement deutéré [37] montrent bien le déplacement du pic le plus intense vers le pic élastique quand la concentration de CH_3 augmente Fig. I.11.

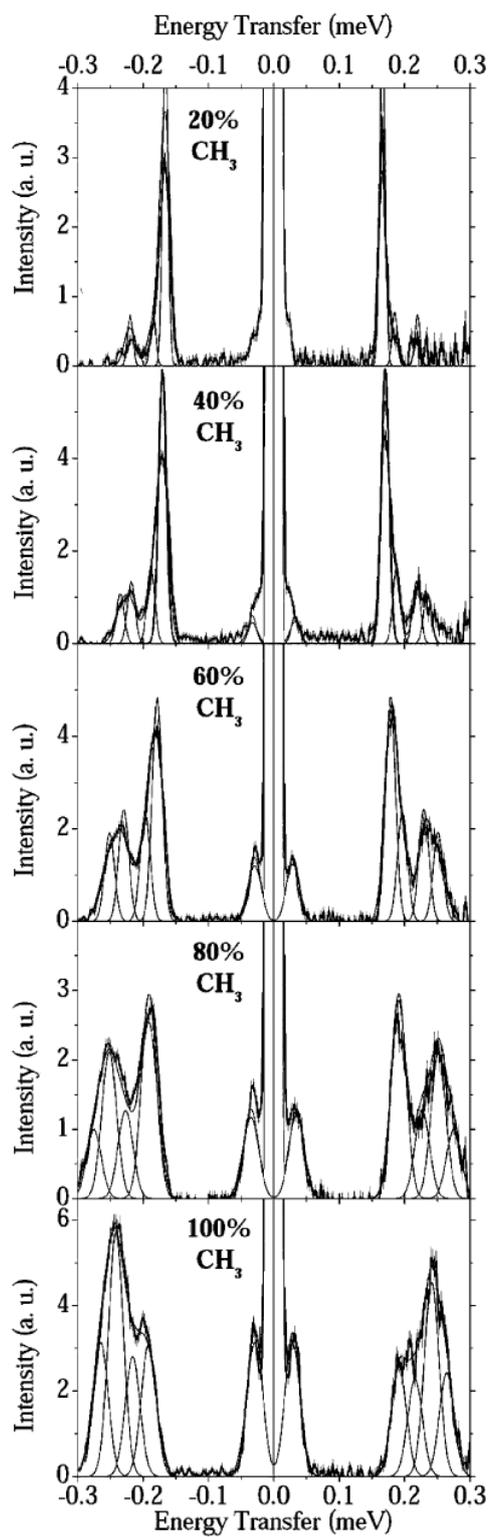


Figure. I.11. Spectres de diffusion inélastique des neutrons des mélanges du $\text{LiAc}7h$ dans LiCH_2DCOO . H_2O partiellement deutéré.

Pour les spectres du γ -Picoline et du LiAc7h, les caractéristiques expérimentales des spectres tunnel liées à la dynamique du rotateur méthyle n'ont pu être expliquées par le modèle de la particule isolée, la dynamique des rotateurs méthyles a été expliquée en termes de couplage entre rotateurs et la rotation-précession de la molécule, elle est décrite en détail dans l'article [11].

I.5. Couplage entre rotateurs

Dans la géométrie du cristal du γ -Picoline, les distances entre groupements méthyles sont faibles. Leurs rotations ne sont pas indépendantes, car la rotation de l'un modifie le potentiel sondé par l'autre, Fig. I.12. De plus, un rotateur n'a pas le même comportement selon qu'il se trouve dans un état de spin A ou E , et il faut tenir compte de l'état de spin de chacun dans la description de couplage.

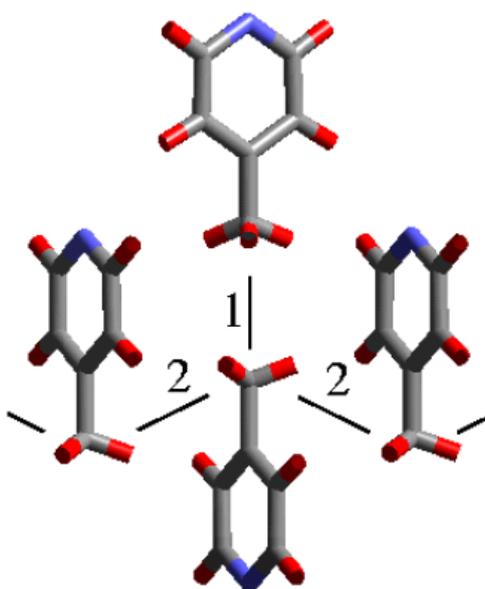


Figure. I.12. Le couplage entre rotateurs. Le numéro 1 indique la distance la plus courte qui donne lieu au couplage le plus intense, le couplage horizontale vient ensuite.

L'hamiltonien d'un système de N rotateurs couplés s'écrit comme la somme des termes cinétiques et d'un potentiel dépendant de la position de chaque rotateur méthyle :

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} + V(\phi_1, \dots, \phi_n) \quad (I.7)$$

$$V(\phi_1, \dots, \phi_n) = \sum_{i=1}^N V_i^S(\phi_i) + \sum_{i=1, i < j}^N V_{i,j}^P(\phi_i, \phi_j) \quad (I.8)$$

Où $V_i^S(\phi_i)$ désigne le potentiel du rotateur isolé, et $V_{i,j}^P(\phi_i, \phi_j)$ décrit le potentiel de couplage entre deux rotateurs. La dépendance de spin est prise en compte dans les fonctions de bases. Selon l'état de spin de son entourage, le rotateur prend une fréquence tunnel différente, ce qui explique les différentes excitations observées expérimentalement [38].

I.6. Dépendance en température

Le modèle le plus simple pour décrire l'évolution de la fréquence en fonction de la température est proposé par PS.Allen [39] et est inspiré du modèle d'Anderson [40], qui considère un système transitant aléatoirement entre deux niveaux torsionnels de fréquence tunnel respectivement différents. Le spectre constitué à basse température de deux raies distinctes, s'affine pour ne donner qu'une seule raie lorsque la probabilité de transition entre les deux niveaux torsionnels augmente avec la température. La fréquence du pic dominant est donnée par l'expression :

$$\bar{\Delta} = \frac{\Delta_0 - \Delta_1 \exp\left\{-\frac{E_{01}}{KT}\right\}}{1 + \exp\left\{-\frac{E_{01}}{KT}\right\}} \quad (I.8)$$

Où Δ_0 et Δ_1 sont les valeurs absolues des éclatements tunnel des niveaux fondamental et torsionnel E_{01} . Ceci mène effectivement à une diminution de la fréquence mesurée lorsque la température augmente.

Une description plus précise demande de prendre en compte le couplage avec les phonons. Plusieurs théories ont été développées, dont certaines expliquent aussi l'élargissement du pic avec la température [41-44].

I.8. Conclusion

Pour étudier expérimentalement le mouvement des rotateurs quantiques CH_3 et/ou CD_3 à très basse température il faut être sûr que leurs environnements dans le cristal sont caractérisés par des faibles barrières de potentiel, afin de pouvoir observer leurs éclatements tunnel, et parmi les produits que nous allons étudier au cours de cette thèse, seule la molécule du DBM réunie toutes les conditions de la spectroscopie neutronique.

L'objectif initial de ce chapitre était de présenter d'une manière générale les comportements des rotateurs quantiques CH_3 et CD_3 dans les cristaux moléculaires à basse température. La spectroscopie de vibration est la seule technique permettant d'observer la dynamique des atomes d'hydrogène et de deutérium dans le régime quantique. De plus, la diffusion des neutrons apporte des informations supplémentaires, inaccessibles avec l'infrarouge et le Raman.

Ce rappel à la fois théorique et bibliographique est utile pour interpréter les excitations quantiques des CH_3 et CD_3 que nous avons observées dans les mixtures isotopiques du DBM^{H} dans DBM^{D} (Chapitre V).

Chapitre II

Techniques expérimentales : Spectroscopie
optique et neutronique

II.1. Introduction

Dans ce chapitre sont présentées les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail, il s'agit de la spectroscopie optique et neutronique.

Les propriétés de diffusion ou d'absorption des photons par des molécules dans différentes régions du spectre électromagnétique apportent des informations importantes sur les divers processus moléculaires (rotations, vibrations ou transitions électroniques).

La diffusion inélastique des neutrons, complémentaire à la spectroscopie IR et Raman, rend possible l'observation des excitations tunnel supérieures à $1 \mu\text{eV}$ (8.10^{-3}cm^{-1}), ainsi que les excitations de très basse fréquence du réseau cristallin (phonons).

La diffusion quasi-élastique des neutrons produit un élargissement du pic élastique associé aux neutrons diffusés avec un faible transfert d'énergie.

II.2. Spectroscopie optique

Les spectroscopies optiques sont basées sur l'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec le nuage électronique des liaisons chimiques (matière), sachant que la lumière désigne les ondes électromagnétiques visibles à l'œil humain. Une onde électromagnétique est une variation périodique des champs électriques et magnétique associés à un flux continu de particules appelées photons. L'énergie E d'un photon de fréquence ν est donnée par la relation:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (II.1)$$

Où h est la constante de Planck ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$), c est la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$) et λ est la longueur d'onde en mètre.

Le spectre électromagnétique s'étend des ondes radio aux rayons cosmiques. En fonction de la fréquence de l'onde qui va interagir avec un échantillon, différentes formes de transitions vont être plus ou moins privilégiées [45]. La Fig II.1, présente les transitions provoquées par les différentes grandes catégories d'ondes électromagnétiques.

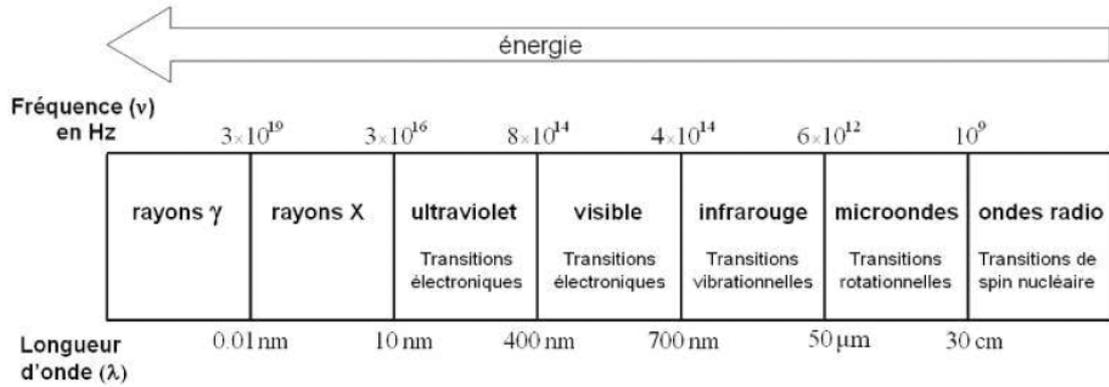


Figure. II.1. Les divers domaines spectraux du rayonnement électromagnétique.

II.2.1. Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique (un faisceau laser), cette technique est liée à la polarisabilité de la molécule, c'est à dire à l'ensemble du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire induit sous l'effet du champ électrique de l'onde incidente. Considérons une onde monochromatique de fréquence ν_0 frappant un échantillon. Le champ électrique de l'onde se met sous la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (II.2)$$

Où \vec{E}_0 est l'amplitude de l'onde. L'interaction entre le champ électrique et le nuage électronique de l'échantillon va créer un moment dipolaire induit $\vec{\mu}$ défini par :

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (II.3)$$

Où α est la polarisabilité de l'échantillon, elle peut varier avec les mouvements de vibration de la molécule et elle s'exprime par un développement du premier degré autour de la position d'équilibre α_0 :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} (q - q_0) + \dots \quad (II.4)$$

Où q est une coordonnée normale, α_0 et q_0 sont les valeurs à l'équilibre de la polarisabilité et des positions nucléaires. La molécule vibrant avec la fréquence ν_k , on a :

$$q = q_0 + q_1 \cos(\nu_k t) \quad (II.5)$$

Où q_1 est l'amplitude de vibration dépendant de la température. En substituant les deux dernières relations dans la première, les composantes du moment dipolaire induit limité au premier ordre, sont données par :

$$\vec{\mu} = \vec{E}_0 \alpha_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_1 \vec{E}_0 [\cos(\nu_0 - \nu_k)t + \cos(\nu_0 + \nu_k)t] \quad (II.6)$$

Le premier terme de cette équation représente la raie Rayleigh, alors que les deux derniers représentent respectivement les raies Stokes et Anti-Stokes.

On peut constater dans la relation (II.6) que seulement les modes de vibrations qui provoquent une modification de la polarisabilité sont actifs en Raman, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0 \quad (II.7)$$

La Fig. II.2, ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie $h\nu$.

Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ν_0 , il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie *Stokes*.

Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie *anti-Stokes*.

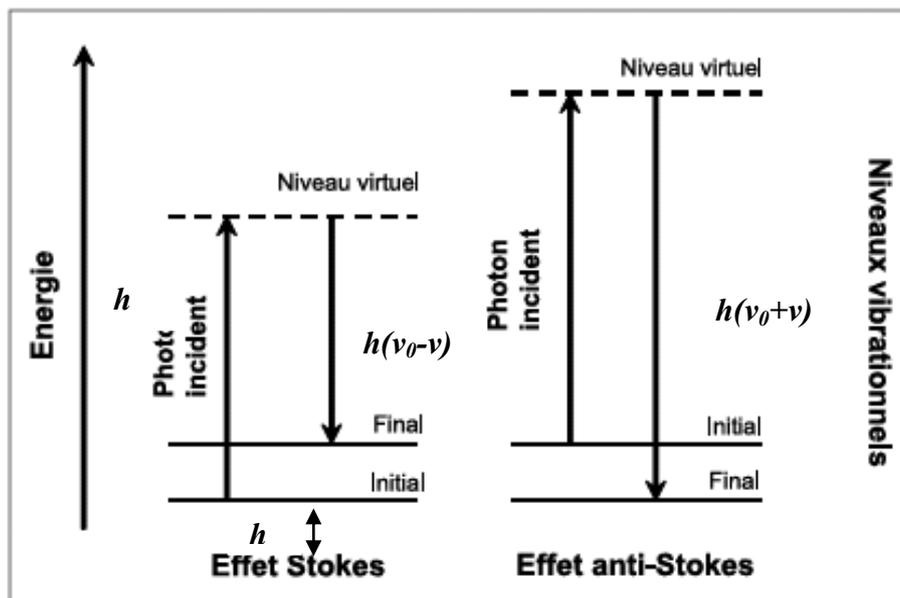


Figure. II.2. Mécanismes de diffusion Raman.

En pratique, les raies Raman Stokes sont beaucoup plus intenses que les raies Raman anti-Stokes. L'explication nécessite un rappel à une description quantique de la molécule oscillante. L'énergie de vibration est quantifiée en niveaux d'énergie discrets $E_k = h\nu_k$ avec $k=1,2,3\dots$

À une température donnée, la répartition en niveaux d'énergie d'une molécule obéit à la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann. Pour obtenir une diffusion anti-Stokes, il faut être sûr que la molécule se trouve dans un état d'énergie vibrationnel excité. Le rapport des intensités des raies Stokes et anti-Stokes s'écrit sous la forme [46] :

$$\frac{I_{anti-stokes}}{I_{stokes}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_k}{\nu_0 - \nu_k} \right) \exp\left(-\frac{h\nu_k}{KT} \right) \quad (II.8)$$

Où K est la constante de Boltzmann et T est la température. En conséquence, dans une expérience de spectroscopie Raman, seule la diffusion Stokes est détectée, car elle est plus intense à la température ambiante. En effet, l'état de départ de l'effet Stokes est plus peuplé en électrons et par conséquent plus stable.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé: si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, elle est nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde.

II.2.1.1. Dispositif expérimental utilisé

Les éléments de base formant un spectromètre Raman sont représentés sur la Fig. II.3. Le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue, dans notre cas nous avons utilisé le spectromètre HR80, la longueur d'onde d'excitation (632.817 nm) est fournie par un laser de hélium / néon (He /Ne) de puissance de 20 mW.

Des sources laser externes sont aussi disponibles dans ce spectromètre :

- ✓ Ar+ 457.8, 488, 514.532 nm
- ✓ Kr+ 647.1, 752.5 nm
- ✓ Diode laser 785 nm

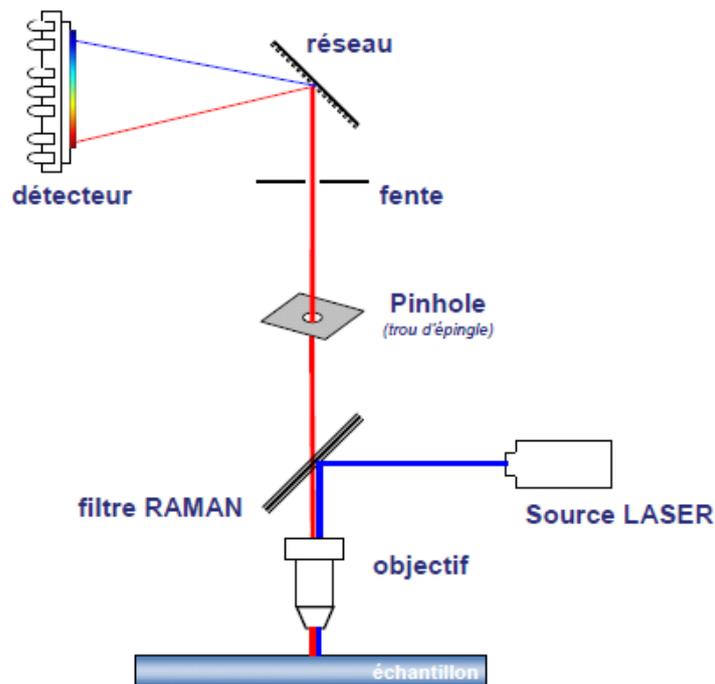


Figure. II.3. Représentation schématique du montage de diffusion Raman.

Un filtre interférentiel (notch filter) situé juste après le laser élimine les raies parasites se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice. Le faisceau passe ensuite par un polariseur pour fixer la polarisation de faisceau incident (Dans le cas de spectromètre HR80 le laser He/Ne est polarisé verticalement). Le faisceau laser prend son chemin vers l'échantillon dans une fibre optique et provoque son excitation. Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente permettant de localiser spatialement la lumière, Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique qui permet de disperser les photons selon leur longueur d'onde.

Un détecteur CCD (Charge Coupled Device) permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé, ces informations sont ensuite traitées informatiquement.

II.2.2. Spectroscopie infrarouge IR

Dans le cas de la spectroscopie infrarouge, l'excitation du nuage électronique absorbe une partie du rayonnement poly-chromatique émis par la source. Cette absorption varie selon les différentes longueurs d'onde pour un échantillon donné et correspond à une transition entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. Obéissant à la loi de Beer-Lambert, cette absorption permet aussi d'obtenir des informations qualitatives que quantitatives sur l'échantillon étudié. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies vibrationnelles est schématisé par le diagramme de Jablonski.

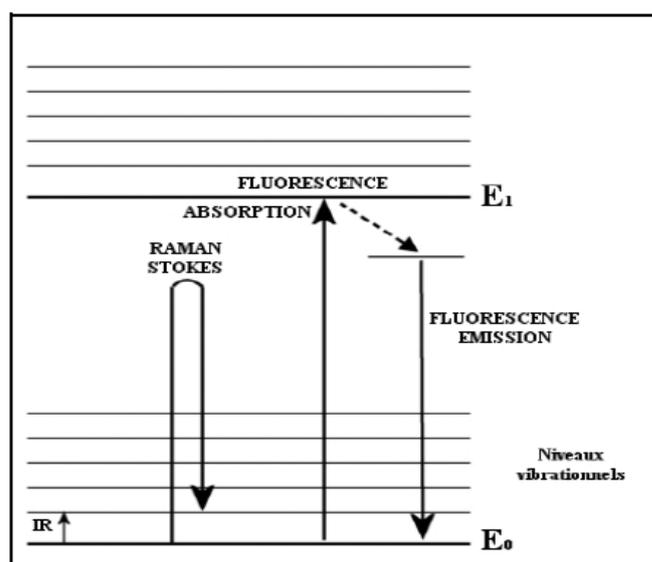


Figure. II.4: Diagramme de Jablonski représentant les niveaux d'excitation électronique pour les différentes spectroscopies vibrationnelles.

Les quanta d'énergie fournis par le rayonnement infrarouge peuvent provoquer la transition des électrons entre les niveaux de rotation et de vibration des liaisons atomiques ($4-40 \text{ kJ mol}^{-1}$) sans atteindre les seuils nécessaires à la transition entre niveaux électroniques (400 kJ mol^{-1}). Seuls les modes de vibration pour lesquels la variation du moment dipolaire de la molécule est en résonance avec la fréquence de la composante électrique de l'onde électromagnétique peuvent absorber les radiations infrarouges. Le coefficient d'extinction sera proportionnel à l'intensité de la variation du moment dipolaire.

II.2.2.1. Principe théorique de la spectroscopie IR

Dans le cas d'une molécule diatomique un seul type de vibration est possible. Si l'on fait l'approximation harmonique, l'énergie de transition entre niveaux de vibration peut prendre les valeurs E .

$$E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (II.9)$$

Où n est le nombre quantique de vibration, k la constante de force de la liaison et μ est la masse réduite.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (II.10)$$

Les règles de sélections quantiques imposent $\Delta n = 0, \pm 1$, alors que, $\Delta n = 2$ étant une transition interdite.

Le nombre d'onde est alors :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (II.11)$$

Les liaisons entre atomes légers vibrent à plus haute fréquence que les liaisons entre atomes plus lourds. Lorsque la masse réduite μ augmente, le nombre d'onde σ , diminue, selon la loi de Hook.

Une molécule possède un certain nombre de fréquences de vibrations fondamentales pouvant correspondre à une absorption d'un rayonnement à cette même fréquence. Lorsque les liaisons dans une molécule s'allongent, le moment dipolaire varie autour de sa position d'équilibre suivant la relation :

$$\vec{\mu}_k = \vec{\mu}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\mu}_k}{\partial q_k} \right) q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial q_k^2} \right) q_k^2 + \dots \quad (II.12)$$

Où μ_k est le moment dipolaire, μ_0 le moment dipolaire à la position d'équilibre et q est la $k^{\text{ième}}$ coordonnée normale d'élongation.

L'intensité de la bande qui sera alors absorbée en IR est proportionnelle au produit de la variation du moment dipolaire et la composante du champ électrique :

$$I \propto \left| \left(\frac{\partial \vec{\mu}_k}{\partial q_k} \right) \times E \right|^2 \quad (II.13)$$

On voit clairement dans cette relation que pour qu'une vibration soit active (visible) en IR, il faut qu'elle provoque une variation du moment dipolaire.

Les spectres des vibrations internes de nos matériaux ont été enregistrés dans la gamme [400 - 3200 cm^{-1}] grâce au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier BRUKER IFS 66V, avec une résolution $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

II.2.2.2. Dispositif expérimental utilisé

Nous avons utilisé des échantillons solides sous forme de poudre, la méthode de préparation d'échantillon consiste à moudre deux milligramme de l'échantillon avec environ 100 milligrammes de bromure de potassium KBr. Le mélange est ensuite pressé dans une matrice sous vide pour produire des petites pastilles.

Ces pastilles sont ensuite utilisées dans le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR. La région IR se divise en trois parties : le proche IR (4000-15600 cm^{-1}), le moyen IR (400-4000 cm^{-1}) et l'IR lointain (40-400 cm^{-1}). Chacune de celles-ci dispose de sources, systèmes de détection et de lames séparatrices spécifiques. La région (400-4000 cm^{-1}) sera particulièrement analysée dans ce travail, car c'est dans cette région qu'on trouve la plupart des modes de vibration interne des molécules.

L'interféromètre est un instrument formé d'une lame séparatrice semi-transparente O qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe F , l'autre transmis vers un miroir mobile M (Fig. II.5). Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, se déplace à une vitesse constante le long de son axe. Le mouvement du miroir mobile introduit une différence de trajet optique entre les deux faisceaux. Cette différence de trajet, dite différence de marche optique, provoque un déphasage entre les deux faisceaux. Les interférences sont créées lorsque les faisceaux réfléchis par les miroirs se recombinent au niveau de la lame séparatrice. En raison de ces interférences, l'intensité du faisceau est renvoyé par la séparatrice au détecteur.

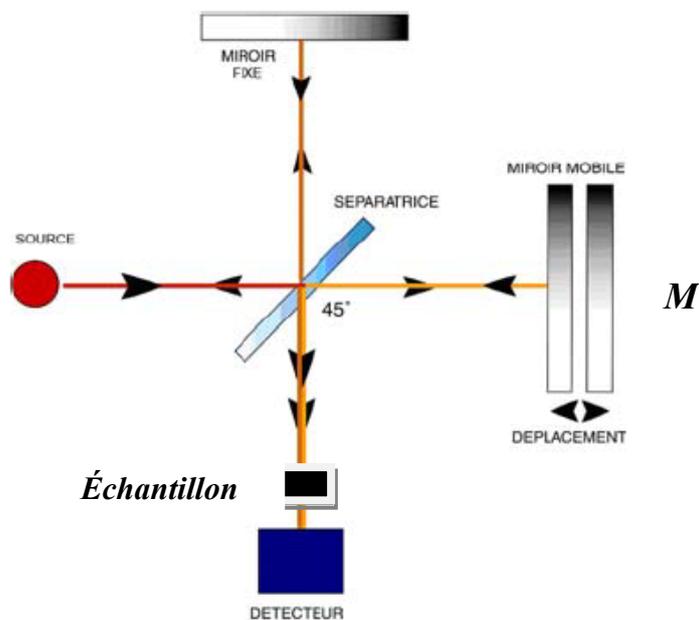


Figure. II.5. Schéma de l'interféromètre de Michelson.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir, cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération appelée transformée de Fourier.

II.3. Règles de sélection

Supposons une molécule dont la structure reste invariante par des opérations de symétries (opérations de rotation ou de réflexion formant des groupes de symétrie). Dans la base des coordonnées normales, les énergies cinétique et potentielle exprimées dans le cas du traitement quantique sont des fonctions quadratiques, ces énergies doivent rester invariantes pour toutes opérations de symétrie de la molécule. Il en résulte que chaque coordonnée normale doit être soit symétrique, soit antisymétrique par rapport à ces opérations :

- en spectrométrie d'absorption infrarouge, un mode de vibration selon une coordonnée normale q est actif si la dérivée du moment dipolaire $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)$ est non nulle.

- en spectrométrie de diffusion Raman, un mode de vibration selon une coordonnée normale q est actif si la dérivée de la polarisabilité $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)$ est non nulle.

L'existence de la symétrie dans les molécules et la transformation possible des modes normaux comme une représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule concernée permet d'établir quelques règles importantes :

1. Si la molécule possède un centre de symétrie, il n'existe aucune vibration commune aux spectres IR et Raman :
 - a) les vibrations symétriques par rapport à ce centre sont actives en Raman mais inactives en infrarouges.
 - b) les vibrations anti-symétriques par rapport à ce centre seront inactives en Raman mais actives en infrarouge. C'est la règle de l'exclusion mutuelle. Ainsi, la présence simultanée de modes de vibrations à la fois dans les spectres Raman et Infrarouge indique de façon certaine l'absence de centre de symétrie. Par contre, certaines vibrations peuvent n'apparaître ni en infrarouge ni en Raman.
2. Si la molécule possède au moins un axe de symétrie d'ordre supérieur à deux, des modes dégénérés apparaissent. Une dégénérescence double signifie que deux modes sont confondus en une seule raie. Une dégénérescence triple signifie que trois modes sont confondus en une seule raie. Ce phénomène réduit le nombre de raies ou de bandes apparentes, qui peut aussi devenir inférieur au nombre $3n-6$.
3. Les vibrations totalement symétriques sont toujours actives en Raman, pour tous les groupes de symétrie. Les raies correspondantes sont polarisées et souvent intenses. Ce qui permet de les repérer facilement dans le spectre Raman.
4. Les autres modes de vibration (antisymétriques ou dégénérés) donnent, lorsqu'ils sont actifs en diffusion Raman, des raies dépolarisées.

Ces règles de sélection ont été établies dans l'approximation harmonique. Or, les spectres expérimentaux présentent parfois des bandes caractéristiques des

harmoniques ou des combinaisons des modes. Ces bandes s'interprètent par des transitions entre niveaux vibrationnels non consécutifs.

Les spectres Raman et infrarouge fournissent des informations vibrationnelles différentes d'un même échantillon. Leur étude simultanée est clairement reconnue et la complémentarité des données Raman et infrarouge facilite l'interprétation des spectres expérimentaux [47].

II.4. Spectroscopie neutronique

Dans ce travail et grâce à la technique de la diffusion de neutrons on va étudier la dynamique des groupes méthyles CH_3 et CD_3 dans les cristaux moléculaires, les instruments utilisés pour ces études sont essentiellement les spectromètres à temps de vol (time-of-flight) ou de 3-axes. Nous allons exposer donc les idées les plus fondamentales dont nous avons besoin tout au long de ce travail, mais il existe de nombreux ouvrages [48-54], dont certains en français [55,56], traitent la diffusion de rayonnement de façon beaucoup plus détaillée et complète.

II.4.1. Propriétés du neutron

Les neutrons sont un outil très puissant pour les études de la matière, la valeur de leur masse fait que la longueur d'onde de Broglie des neutrons thermiques est de l'ordre des distances interatomiques dans les solides et liquides.

La diffusion inélastique des neutrons est très utilisée pour l'étude de la dynamique des groupements méthyles, et la diffusion quasi-élastique renseigne sur les mouvements de diffusion des molécules et atomes, alors que la diffraction des neutrons est utilisée pour les études structurales concernant en particulier la position des atomes d'hydrogène.

On peut facilement déduire les vitesses \mathbf{v} des neutrons, à partir de la relation de Broglie qui relie le moment d'une particule à celui d'une onde plane :

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \left(\frac{h^2}{2m} \right) \frac{1}{\lambda^2} \quad (II.14)$$

Où E est l'énergie, m la masse du neutron, v sa vitesse, λ la longueur d'onde.

Pour saisir globalement la nature des interactions neutrons-matière, il est utile de rappeler quelques-unes des propriétés du neutron :

- ✓ Le neutron interagit (interaction forte) avec les noyaux des atomes.
- ✓ Il peut voir aussi bien les atomes légers que les atomes lourds (table des sections efficaces (tableau. II.1)).
- ✓ Il peut distinguer les isotopes d'un même élément, permettant la substitution isotopique et la variation de contraste; la substitution H/D est par exemple beaucoup utilisée, H et D présentant des sections efficaces de diffusion des neutrons très différentes.
- ✓ Le neutron a un spin $S=1/2$.
- ✓ Le moment magnétique du neutron interagit (interaction dipolaire) avec le champ magnétique créé par les spins et les moments orbitaux des échantillons magnétiques.
- ✓ On peut polariser les faisceaux de neutrons.
- ✓ Les longueurs d'onde des neutrons sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans la matière condensée, ce qui permet de sonder les corrélations de position des particules.
- ✓ Les énergies des neutrons sont comparables aux excitations dans les solides et les liquides. La diffusion neutronique renseigne ainsi sur les modes dynamiques dans la matière condensée.
- ✓ Comme son nom l'indique, le neutron est neutre, de ce fait, il peut pénétrer la matière sans se faire arrêter par une barrière coulombienne. Contrairement aux rayons X (RX) qui ne voient dans la plupart de temps que la surface de la matière, les neutrons sondent à l'intérieure des échantillons (interaction nucléaire), et c'est là un des avantages de la diffusion de neutrons par rapport aux autres techniques.

II.4.2. Diffusion par un noyau « *longueur de diffusion ou longueur de Fermi* »

Il existe des forces nucléaires entre le neutron et le noyau. Ces forces agissent sur des distances très courtes, de l'ordre de grandeur des dimensions de noyau, c'est-à-dire 10^{-4} Å.

Suite à l'interaction entre le faisceau de neutrons incidents et les noyaux de l'échantillon, l'amplitude de diffusion caractéristique de chaque noyau se traduit par une grandeur appelée la longueur de diffusion ou la longueur de Fermi b . Contrairement aux RX les amplitudes de diffusion des neutrons varient irrégulièrement d'un élément à l'autre et certaines sont négatives.

Car l'interaction neutrons-noyau dépend de spin et cette dépendance intervient lorsque le noyau possède un spin nucléaire I , il y a deux valeurs pour la longueur de diffusion (la longueur de diffusion b_+ ou b_-) selon que le spin total (neutron + noyau) prend la valeur $I+1/2$ ou $I-1/2$. Pour calculer la moyenne \bar{b} il faut prendre en compte le fait que la probabilité pour le spin $I+1/2$ est $\frac{I+1}{2I+1}$ tandis qu'elle est $\frac{I}{2I+1}$ pour le spin $I-1/2$.

$$\bar{b} = \frac{I+1}{2I+1} b_+ + \frac{I}{2I+1} b_- \quad (II.15)$$

Le tableau II.1 donne les valeurs des longueurs b_+ , b_- et \bar{b} de quelques isotopes. De tous les atomes, c'est pour le proton ^1H que la différence entre b_+ et b_- est la plus forte.

Tableau. II.1. Longueurs de diffusion dépendant de spin de quelques noyaux (en 10^{-12}cm).

noyau	Spin	\bar{b}	b_+	b_-
^1H	$1/2$	-0.3741	1.085	-4.750
^2H	1	0.6674	0.953	0.098
^{23}Na	$3/2$	0.353	0.63	-0.09

II.4.3. Section efficace cohérente élastique « facteur de structure nucléaire »

La résultante entre l'interaction d'un faisceau de neutrons incidents d'énergie E et un solide cristallin peut s'exprimer en termes de sections efficaces. Ce sont ces quantités que l'on mesure dans une expérience de diffusion de neutrons. Le nombre

de neutrons diffusés dans l'angle solide $d\Omega$ avec un transfert de moment $\hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k} - \vec{k}_0)$. Où \vec{k} et \vec{k}_0 sont les vecteurs d'ondes des neutrons incidents et diffusés (Fig II.6), et le transfert d'énergie $\hbar\omega = \hbar^2 / 2m(k^2 - k_0^2)$ (m étant la masse du neutron) s'exprime mathématiquement dans le cadre de l'approximation de Born par la somme de deux termes.

$$\left\{ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right\}_{tot} = \left\{ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right\}_{coh} + \left\{ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right\}_{incoh} \quad (II. 16)$$

Où le terme $\left\{ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right\}_{coh}$ représente la diffusion cohérente des neutrons avec $\sigma_{coh} = 4\pi(\overline{b})^2$ la section efficace cohérente.

Et le terme $\left\{ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right\}_{incoh}$ représente la diffusion incohérente des neutrons avec

$\sigma_{incoh} = 4\pi(\overline{b^2} - (\overline{b})^2)$: la section efficace incohérente, elle est la différence entre la section efficace totale et la section efficace cohérente.

$$\sigma_{tot} = 4\pi \overline{b^2} \quad (II.17)$$

Tableau. II.2. Les sections efficaces cohérentes et incohérentes pour les principaux éléments et isotopes : (brn).

	H	D	C	O
σ_{inc}	80.3	2.0	0.0	0.0
σ_{coh}	1.8	5.6	5.5	4.2

Les sections efficaces de l'hydrogène et du deutérium sont très différentes ce qui fait de la diffusion de neutron un outil privilégié pour l'étude des composés hydrogénés.

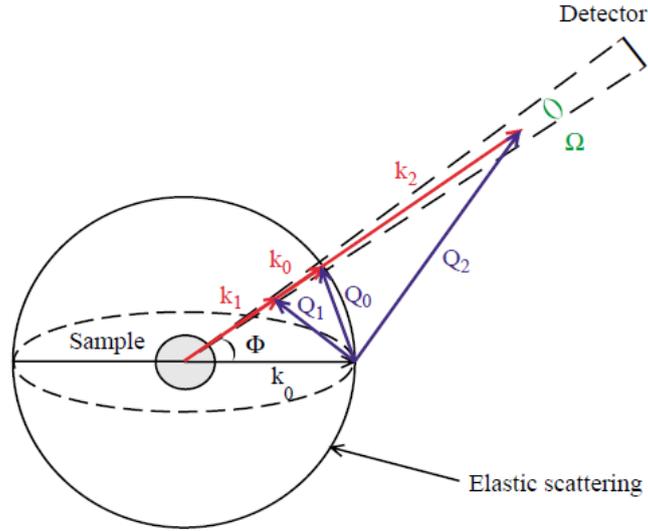


Figure. II.6. Schéma d'une expérience de diffusion inélastique de neutrons. La sphère de rayon k_0 représente les interactions élastiques. Les indices 1 et 2, respectivement, correspondent à des processus d'interaction inélastiques avec la perte et le gain d'énergie.

On peut exprimer les termes de diffusion cohérente et incohérente de la façon suivante :

$$\left\{ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right\}_{coh} \propto \frac{K}{K_0} \sigma_{coh} S_{coh}(Q, W) \quad (II.18)$$

$$\left\{ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right\}_{incoh} \propto \frac{K}{K_0} \sigma_{incoh} S_{incoh}(Q, W) \quad (II.19)$$

$S_{coh}(Q, W)$ et $S_{incoh}(Q, W)$ sont les fonctions de diffusions cohérente et incohérente respectivement.

Dans le cas où la mesure se fait avec conservation de l'énergie initiale du neutron lors de sa diffusion $\hbar\omega = 0$ (diffusion élastique des neutrons ou diffraction neutronique), on s'intéresse à la section efficace cohérente élastique qui donne des informations directes sur l'arrangement spatial tridimensionnel des atomes dans la maille.

$$\left\{ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\}_{tot}^{élastique} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} dE' = \left\{ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\}_{coh}^{élastique} + \left\{ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\}_{incoh}^{élastique} \quad (II.20)$$

La diffusion incohérente élastique se manifeste sous la forme d'un bruit de fond.

Le terme qui représente la diffusion élastique cohérente s'écrit:

$$\left\{ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\}_{coh}^{élastique} = \frac{N(2\pi)^3}{V_0} \sum_{\vec{\tau}} \delta(\vec{Q} - \vec{\tau}) |F_N(\vec{Q})|^2 \quad (II.21)$$

Où N représente les nombres des mailles primitifs, V_0 le volume d'une maille de réseau direct, les $\vec{\tau}$ correspondent aux différents nœuds du réseau réciproque et $F_N(\vec{Q})$ est le facteur de structure nucléaire qui porte sur tous les atomes j d'une maille :

$$F_N(\vec{Q}) = \sum_j \bar{b}_j \exp(i\vec{Q}\vec{R}_j) \exp(-W_j) \quad (II.22)$$

\bar{b}_j : Est la longueur de diffusion de chaque atome, \vec{R}_j est la position d'équilibre de l'atome J et W_j le facteur de Debye-waller de l'atome J représente l'étalement gaussien de la densité nucléaire.

La valeur de la réflexion pour que \vec{k} parallèle à \vec{k}_0 est $F_N(\vec{Q}) = F_{000}$ c'est la somme des longueurs de diffusions contenues dans la maille.

II.4.4. Section efficace incohérente « diffusion inélastique des neutrons »

Dans notre travail, la partie incohérente de la diffusion nous intéresse le plus, c'est celle que nous traiterons par la suite. Cette partie dépend des corrélations entre les positions d'un seul noyau à des temps différents et fournit une information sur leurs mouvements individuels (translation, rotation, vibration).

Cette diffusion inélastique incohérente se fait avec un transfert d'énergie $\hbar\omega \neq 0$, d'où son importance pour l'étude de l'effet tunnel et des vibrations moléculaires. En général la position instantanée d'un noyau est déterminée par trois vecteurs liés à des mouvements avec des temps caractéristiques différents : les vibrations internes rapides (10^{-15} - 10^{-14} s), les réorientations des groupements (10^{-12} - 10^{-11} s) et les déplacements à longue distance de la molécule à laquelle il appartient (10^{-12} - 10^{-13} s), nous pouvons alors écrire :

$$r(t) = T(t) + R(t) + V(t) \quad (II.23)$$

$T(t)$ représente la translation de la molécule dans son ensemble, $R(t)$ sa rotation et $V(t)$ tient compte du déplacement du diffuseur sous l'effet des vibrations moléculaires internes.

La fonction de diffusion incohérente peut être exprimée comme un produit de convolution entre les fonctions de diffusion correspondant à chaque type du mouvement.

$$S_{inc}(Q, W) = S_{inc}^T(Q, W) \otimes S_{inc}^R(Q, W) \otimes S_{inc}^V(Q, W) \quad (II.24)$$

Pour un échantillon solide on peut écrire aussi :

$$S_{inc}(Q, W) = e^{-\langle u^2 \rangle Q^2} [S_{inc}^R(Q, W) + S_{inc}^I(Q, W)] \quad (II.25)$$

Le terme $e^{-\langle u^2 \rangle Q^2}$ représentant le facteur de Debye-Waller, $\langle u^2 \rangle$ est le déplacement quadratique moyen des atomes et $S_{inc}^I(Q, W)$ le terme inélastique.

la fonction d'auto-corrélation de Van Hove [57], $G_s(r, t)$, représentant la probabilité de trouver un atome dans la position r au moment t , s'il est à l'origine au moment $t=0$, s'écrit :

$$G_s(r, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} S_{inc}(Q, W) e^{-i(Qr - Wt)} dQ dW \quad (II.26)$$

Et l'intensité incohérente se donne par la relation suivante:

$$I_{inc}(Q, t) = \int G_s(r, t) e^{iQ \cdot r} dr \quad (II.27)$$

Tous les produits que nous allons étudier dans le chapitre V possèdent des groupements méthyles CH_3 ou /et CD_3 , et nous savons d'après le (tableau. II.1) que l'atome d'hydrogène possède une section efficace totale dix fois supérieure à celle de l'atome de deutérium, et aussi sa contribution domine largement toute autre contribution qu'elle soit cohérente ou incohérente.

Dans notre travail nous allons nous intéresser à l'éclatement tunnel de l'état fondamental, c'est-à-dire les transitions entre le niveau 0^E et le niveau 0^A . Nous devons mentionner que leurs observations dépendent fortement de la résolution instrumentale des spectromètres.

II.4.5. Les instruments de la diffusion neutronique

Toutes les expériences de la diffusion inélastique des neutrons qui sont réalisées dans cette thèse ont été réalisées en utilisant le spectromètre à 3-axes 4F2 et le spectromètre MARS.

II.4.5.1. Spectromètre à 3-axes (Triple-axis spectromètre)

Un spectromètre à 3-axes est constitué de trois parties : monochromateur, table-échantillon et analyseur. Les trois axes sont ceux associés à chaque partie (Fig. II.7).

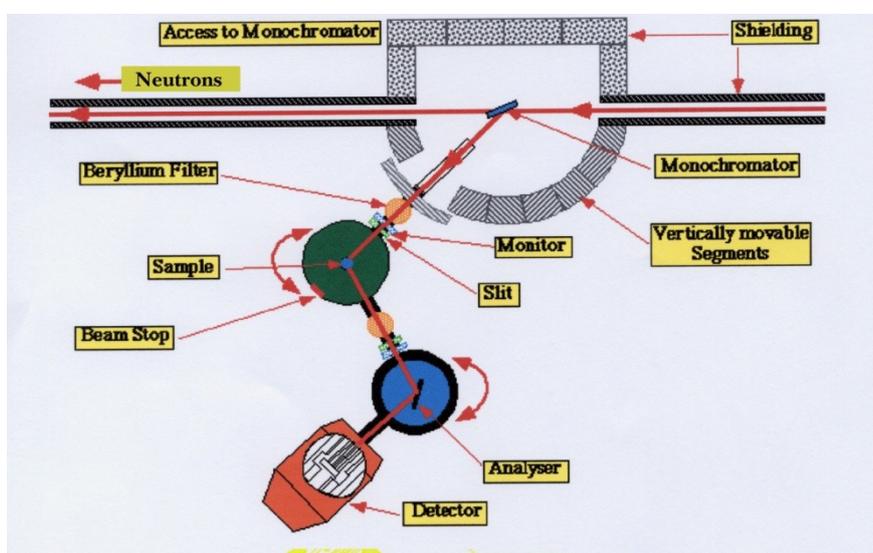


Figure. II.7. Schéma de Spectromètre à triple axe.

► Un double monochromateur va permettre de sélectionner, par réflexion de Bragg, l'énergie du faisceau incident. L'axe autour duquel chaque monochromateur peut tourner, permet de choisir la valeur de cette énergie. Les harmoniques d'ordre supérieur sont affaiblis en utilisant un filtre en graphite pyrolytique.

► L'échantillon est placé sur un support mobile avec une double finalité. D'une part, celle de pouvoir choisir le plan de diffusion à étudier. Ce but est atteint grâce à une tête goniométrique. Et d'autre part, celle de pouvoir choisir l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident, ce qui détermine le transfert de moment. Pour cela, le cristal peut tourner autour d'un axe perpendiculaire au plan de diffusion.

► L'analyseur permet de sélectionner, aussi par réflexion de Bragg, l'énergie du faisceau diffusé pour un transfert de moment, \vec{Q} , donné. Le détecteur, en dernière place, compte les neutrons diffusés par l'échantillon.

II.4.5.2. Spectromètre MARS

Il s'agit d'un grand instrument, 42 m de longueur (Fig. II.8), la première partie de l'instrument sélectionne une bouffée des neutrons mono-énergétiques $\lambda = 6.66 \text{ \AA}$, à partir du faisceau initial. Cette opération est réalisée grâce à cinq hacheurs (en anglais choppers) recouverts d'un matériau absorbant aux neutrons et qui tournent à haute vitesse (3000 r.p.m), à l'exception de maître hacheur (the master chopper) qui tourne à une vitesse de $3000 \times n$ (n est un nombre entier qui prend les valeurs de 1 jusqu'à 7).

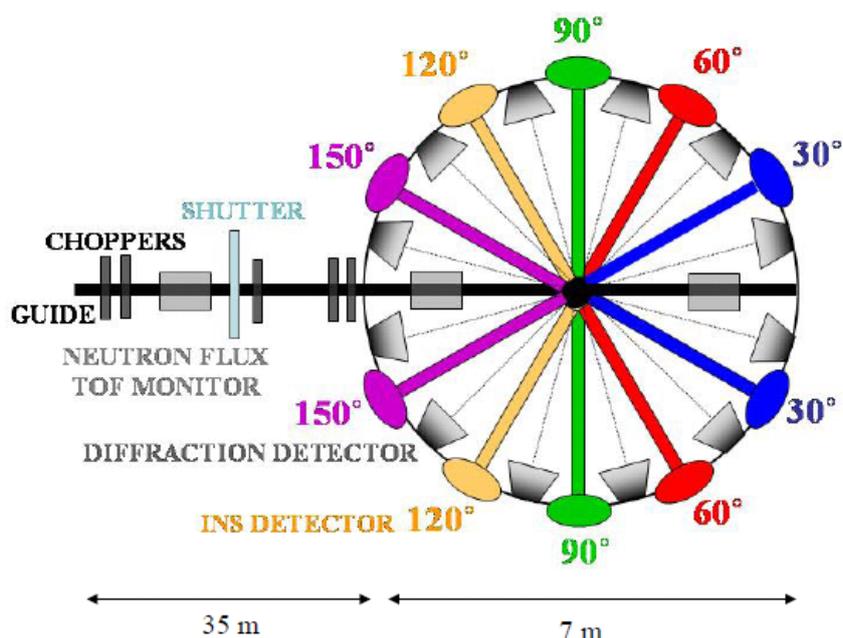


Figure. II.8. Schéma de Spectromètre MARS.

Dans la deuxième partie de l'instrument, il y a dix détecteurs inélastiques symétriquement positionnés sur la circonférence de l'instrument, et qui sont placés à

30°, 60°, 90°, 120° et 150° dans le plan de la diffusion, l'un entre eux est bien représenté sur la Fig. II.9, Cela correspond à des transferts de moment moyens: $Q_1 = 0,524$, $Q_2 = 0,997$, $Q_3 = 1,41$, $Q_4 = 1,724$, $Q_5 = 1,922 \text{ \AA}^{-1}$.

Il y a aussi les détecteurs de diffraction (diffraction detectors) positionnés entre les détecteurs inélastique (INS detector) aux angles de 15°, 45°, 75°, 105°, 135° et 165°, tous ces détecteurs sont placés autour de l'échantillon.

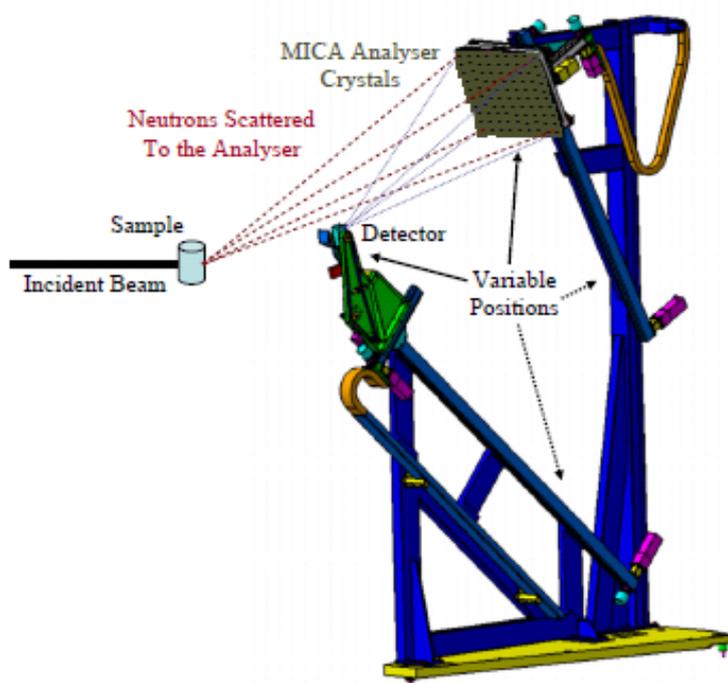


Figure. II.9. Schéma représentant la mobilité de l'analyseur et du détecteur.

Cette figure représente la spécification de cet instrument par rapport aux autres spectromètres, celle-ci consiste à la mobilité de l'ensemble de l'analyseur (banks analyser) et le détecteur.

L'énergie finale est déterminée par la réflexion sur l'analyseur (réflexions de Bragg) qui a une surface de $0.6 \times 0.4 \text{ m}^2$. L'intervalle de l'angle solide de collection est de 0.45 à 1.09 sr. La résolution expérimentale est de l'ordre de 13 \mu eV , la Fig. II.10, représente le spectre du vanadium enregistré à 1.7 K.

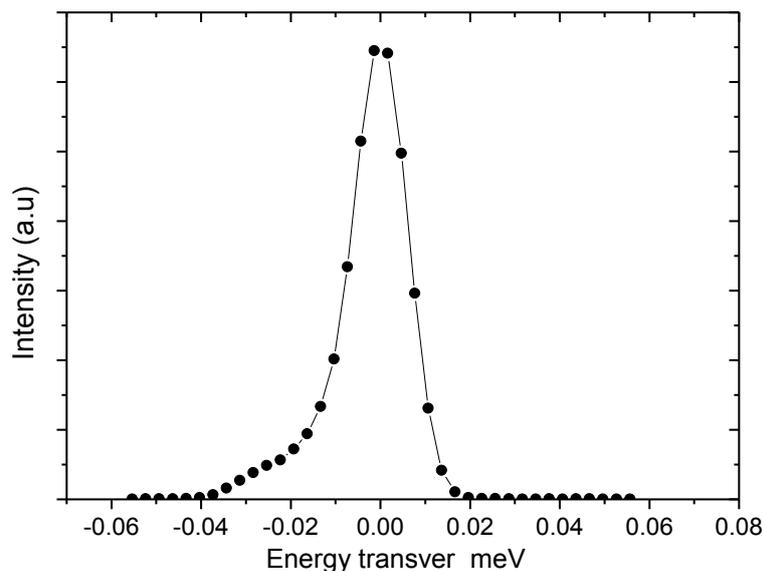


Figure. II.10. Spectre de vanadium enregistré à 1.7 K

Le transfert d'énergie est mesuré par la largeur de la bande incidente, celle-ci est égale $\pm 40 \mu\text{eV}$, cette gamme peut être étendue par un facteur de 5 ou 6 s'il y a une nécessité d'utiliser une gamme d'énergie plus large. Nous mentionnons que tous les traitements des spectres ont été effectués à l'aide du programme DAVE [58].

II.5. Conclusion

Au cours de notre travail, nous allons utiliser la spectroscopie optique et spectroscopie neutronique:

- La spectroscopie optique IR et Raman pour étudier les modes de vibration interne dans deux molécules de la famille naphthalène (trichloro-naphthalène TCIN et le triméthyle-naphthalène), les spectres IR sont enregistrés dans la gamme ($400\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$) grâce au spectromètre BRUKER IFS 66V. Alors que les spectres Raman sont enregistrés dans la gamme ($0\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$) grâce au spectromètre HR80 (chapitre IV).
- La diffusion inélastique des neutrons (INS) pour étudier l'effet tunnel dans le DBM^{D} et le DBM^{H} et leurs mixtures, cette technique est très utile dans une telle situation, parce que les sections efficaces de l'hydrogène et du deutérium sont très différentes, nous avons utilisé le spectromètre à triple axes 4F2 pour

l'enregistrement des spectres tunnels des CH_3 dans le DBM^{H} , et le spectromètre MARS pour l'enregistrement des spectres tunnels de CD_3 dans le DBM^{D} , et les mélanges isotopiques (chapitre V).

Chapitre III

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

III.1. Introduction

Avec le 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, telles que les électrons, les noyaux... Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits :

i) la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes, *ii)* l'essor formidable des moyens informatiques.

Les méthodes de calculs quantiques se basent 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.

III.2. Généralités

La chimie quantique concerne le développement et l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [59] décrivant le mouvement des électrons et des noyaux constitutifs de tout système moléculaire. En résolvant l'équation (indépendante du temps):

$$H\Psi = E\Psi \quad (III.1)$$

Où H est l'hamiltonien, on obtiendra l'énergie totale E et la fonction d'onde Ψ du système, à partir de laquelle il sera possible de déterminer toutes les informations sur le système étudié. Il n'est cependant pas possible de résoudre exactement une telle équation et des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique

proposée dès les années 1920 afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger de façon approchée.

III.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [60] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (III.2) en découplant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre que celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, les propriétés électroniques du système sont obtenues à partir de la partie électronique de la fonction d'onde. Cela revient à résoudre deux équations de Schrödinger, l'une pour la partie électronique, en considérant les noyaux fixes, et l'autre pour la partie nucléaire, avec un potentiel électronique dépendant de R . La fonction d'onde approchée du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions:

$$\Psi(R,r) = \Psi_e(r,R) \cdot \Psi_N(R) \quad (III.2)$$

Où $\Psi_N(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_e(r,R)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux. On peut faire la séparation suivante:

$$H = H_N + H_e(r,R) \quad (III.3)$$

L'Hamiltonien d'un système de K noyaux et n électrons est donné par l'équation :

$$H = \underbrace{-\sum_{A=1}^K \frac{\hbar^2}{2m_A} \Delta_A + \sum_{A=1}^K \sum_{B=1, B \neq A}^K \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} e^2}_{\text{Opérateur nucléaire}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{A=1}^K \sum_{i=1}^n \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\text{Opérateur électronique}}$$

Où : e et m_e sont la charge et la masse de l'électron et Z_A et m_A la charge et la masse du noyau A .

r_{ij} , r_{Ai} et r_{AB} sont les distances entre l'électron i et j , la distance entre l'électron i et le noyau A , et la distance entre les noyaux A et B respectivement.

La résolution exacte d'un tel hamiltonien est hors de portée de toutes les méthodes numériques. Il faut donc ajouter des approximations supplémentaires à celle de Born-Oppenheimer et les méthodes se scindent en deux catégories Hartree- Fock ou la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).

III.2.2. Approximation Hartree-Fock (HF)

Cette approximation est très fréquemment utilisée, dans la mesure où elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio*. Une solution exacte de l'équation (III.1) 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 polyélectroniques. 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 (monoélectroniques), désignées par le terme « orbitale ». La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme [61].

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_n) = \Psi_1(x_1) \cdot \Psi_2(x_2) \cdot \dots \cdot \Psi_n(x_n) \quad (III.3)$$

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 probabilité de trouver un électron particulier i à la position x_i ne dépend pas des positions ou des spins des autres électrons, en d'autres termes les positions des électrons et leurs spins ne sont pas corrélés.

Dans la méthode Hartree-Fock, l'interaction d'un électron particulier avec lui-même, nommée « self-interaction », s'annule, cette annulation est une chance dans la méthode de Hartree-Fock. Car pour les autres méthodes comme la DFT, l'annulation de la self-interaction n'est pas complète. En effet l'interaction Coulombienne

classique est calculée de façon exacte, alors que l'énergie d'échange est calculée seulement de façon approximative. La différence restante entre les énergies calculées et mesurées pour un système étudié est principalement due à l'absence de corrélation électronique, car la fonction d'onde est écrite comme un produit de Hartree ou comme un déterminant de Slater.

La prise en compte supplémentaire de la corrélation des positions des électrons mène à une réduction de toute l'énergie électronique puisque les électrons peuvent s'éviter. L'énergie Hartree-Fock est donc supérieure à la valeur exacte (réelle). L'énergie de corrélation électronique peut être alors définie comme la différence entre l'énergie exacte E_{ex} et l'énergie Hartree-Fock E_{HF} selon :

$$E_c = E_{ex} - E_{HF} \quad (III.4)$$

Dans la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des 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.

III.2.3. Approximation "Post-Hartree-Fock"

Cette approximation propose des effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elle 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 au second ordre (MP2); puis viennent les méthodes MP3 et MP4 plus sophistiquées et par suite plus « gourmandes ». Parmi ces méthodes, existent également les méthodes d'Interaction de Configuration (CI) et les méthodes MSCF (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 [60, 62, 64, 65].

III.3. La méthode de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement la seule permettant l'étude de systèmes chimiques de grande taille avec la prise en compte des effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante.

Dans le cas des méthodes Hartree-Fock, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde Ψ , alors que dans le cas de la DFT, l'énergie sera une fonctionnelle de la densité électronique ρ du système. Avant de passer aux fondements de la DFT, il nous faut d'abord définir ce qu'est la densité électronique ρ .

III.3.1. Densité électronique

Le problème de n électrons doit être simplifié pour pouvoir être résolu, pour cela on cherche à substituer l'inconnue du problème $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ par la variable $\rho(r)$. Il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales (x, y, z). Cette quantité s'annule à l'infini; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons n :

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (III.5)$$

$$\int \rho(r) dr = n \quad (III.6)$$

$\rho(r)$: est une observable mesurée par diffraction des rayons X.

Il peut sembler impossible à première vue de condenser autant l'information, puisque nous sommes passés d'une inconnue à $3n$ variables, à une inconnue à 3 variables (si on néglige le spin). Pourtant, le premier théorème de Hohenberg et Kohn [66] autorise cette substitution de manière rigoureuse. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn permet aussi d'affirmer que la résolution de ces équations peut être remplacée par la recherche du minimum de l'énergie.

III.3.2. L'approche de Kohn et Sham

Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamental de tout système par une simple recherche du

minimum de l'énergie, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de $\rho(r)$. Elle s'écrit sous la forme :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)V(r)d^3r \quad (III.7)$$

Où : $\rho(r)$: est la densité électroniques

$V(r)$: le potentiel externe

$F[\rho(r)]$: est appelée fonctionnelle, c'est une fonction universelle ne dépendant pas du système.

La fonctionnelle est une application qui associe un nombre, dans notre cas c'est l'énergie E à une fonction, ici, c'est la densité électronique $\rho(r)$. Toutes les propriétés de l'état fondamental peuvent être obtenues, du moins en principe à partir de la densité de cet état fondamental, même si sa fonction d'onde est dégénérée [66]. Des applications pratiques de ces méthodes ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham [67] qui ont proposé, en 1965, un jeu d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock [64] à partir desquelles, il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Nous pouvons décomposer $F[\rho(r)]$ sous la forme:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + W[\rho(r)] \quad (III.8)$$

Où $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique et $W[\rho(r)]$ le terme d'interaction électronique. $W[\rho(r)]$ peut lui-même s'écrire comme un terme de Hartree représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge $\rho(r)$ plus des termes d'échange corrélation E_{xc} :

$$W[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 + E_{xc}[\rho(r)] \quad (III.9)$$

Il reste alors à déterminer le terme d'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ et le terme d'échange - corrélation E_{xc} .

Une approche a été proposée par W. Kohn et L. Sham pour résoudre ce problème en passant par un problème auxiliaire d'électrons qui n'interagissent pas entre eux. Il faut donc résoudre l'équation self-consistant de Kohn-Sham en remplaçant le potentiel V par un potentiel effectif V_{eff} .

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (III.10)$$

Sachant que le potentiel effectif est donné par :

$$V_{eff} = V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (III.11)$$

$$V_H = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (III.12)$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (III.13)$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation:

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_S |\psi_i(r, S)|^2 \quad (III.14)$$

En pratique, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $V_{eff}(r)$. En injectant $V_{eff}(r)$ dans l'expression (III.10) on obtient une nouvelle densité électronique (III.14). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus. Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général $V_{eff}(r)$. Les théories quantiques Hartree-Fock et Kohn-Sham conduisent toutes les deux à un système d'équations mono-électroniques à résoudre, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, d'une partie de la corrélation électronique (ce que ne fait pas la méthode Hartree-Fock).

La quantité la plus importante est le terme d'échange- corrélation V_{xc} (III.13) et la difficulté vient de son estimation en fonction de la densité électronique $\rho(r)$. Parmi les méthodes d'approximation qui permettent de déterminer ce terme.

III.3.3. Approximation locale LDA

L'approximation locale dite « LDA » (Local Densité Approximation) stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (III.15)$$

Où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle. Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$) telle que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (III.16)$$

On peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [68] comme approximation de $\varepsilon_x(\rho)$.

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs para-métrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. Les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [69], de J. P. Perdew et Y. Wang [70] et de S. H. Vosko et collaborateurs [71]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [72]. Dans la pratique, l'approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et aussi, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %) [73]. 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 prennent en compte à la fois, la densité électronique et son gradient.

III.3.4. Approximation des gradients généralisés GGA

La densité électronique d'un système n'est, en général, pas uniforme, et peut même varier très rapidement dans l'espace, par exemple, lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à un autre dans une molécule. Dans ces cas l'approximation LDA n'est pas adaptée. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction à la fois, de la densité électronique et de son gradient. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA:

$$E_{XC}^{GGA} = \int \mathcal{E}_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr \quad (III.17)$$

Où \mathcal{E}_{XC}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dans la recherche d'expressions analytiques de \mathcal{E}_{XC}^{GGA} .

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [74] et de Perdew et Wang (PW91) [75]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [76], de Lee, Yang et Parr (LYP) [77] et de Perdew et Wang (PW91) [75]. 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.

III.3.5. Fonctionnelles « hybrides »

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique [78]. 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. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF; c'est la fonctionnelle « half and half » [79]. La fonctionnelle hybride actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [80]. Pour la partie échange, elle contient les fonctionnelles d'échange locale, d'échange de Becke et d'échange HF. Pour la partie corrélation elle utilise les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 (E_x^{HF} - \varepsilon_x^D) + a_x (E_x^{B88} - \varepsilon_x^D) + a_c (E_c^{LYP} - E_c^{VWN}) \quad (III.15)$$

Où E_x^{B88} est la fonctionnelle d'échange, aussi de type gradient corrigé de Becke. 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. Ces paramètres peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels. Enfin, de nouveaux travaux sont entrepris afin de développer des nouvelles fonctionnelles *ab initio* sans paramètres, citons la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [81], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique.

III.4. Signification de quelques bases gaussiennes

Il existe un grand nombre de bases de gaussiennes possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople & al. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes

indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31G*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G(d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions *d* a été ajouté à tous les atomes (Sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(p,d) signifie qu'un jeu de fonctions *p* a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions *d* ont été ajoutées aux autres atomes[82].

III.5. Pseudo-potentiels

L'état fondamental électronique d'un système quelconque peut être décrit par les différentes méthodes décrites dans ce chapitre. Mais le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que le nombre et la taille des atomes augmentent, à cause de l'augmentation du nombre d'électrons. Or, dans l'écrasante majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les propriétés intéressantes des systèmes étudiés, par exemple dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation dans l'atome isolé. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation des cœurs gelés [83]. Ainsi le nombre d'électrons à traiter explicitement est nettement plus faible que le nombre réel d'électrons et des « gros » systèmes deviennent accessibles aux calculs. Les interactions entre les électrons de valence et les cœurs atomiques ioniques sont représentées par un pseudo-potentiel. Par construction, un pseudo-potentiel doit être additif : d'une part, il doit pouvoir être obtenu à partir de calculs sur l'atome, et d'autre part, le potentiel total doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence. Il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel atomique dans des environnements chimiques différents. La plupart des pseudo-potentiels sont construits à partir de calculs sur l'atome impliquant tous les électrons.

III.6. Optimisation de géométrie

L'ensemble des conformations R des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à $3N-6$ variables ($3N-5$ pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de $U(R)$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface BO. La connaissance de la fonction d'onde électronique permet de calculer des propriétés telles que le moment dipolaire et la polarisabilité dipolaire statique.

III.6.1. Géométrie d'équilibre

L'optimisation de géométrie constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'une molécule. Cette opération vise à déterminer un minimum ou plusieurs, sur la surface d'énergie potentielle, afin de prédire les structures d'équilibre ou de transition, de systèmes moléculaires. Pour cette raison, l'optimisation de la géométrie d'un système consiste en une minimisation de l'énergie électronique, la Fig. III.1, montre les différents points sur la surface de l'énergie potentielle.

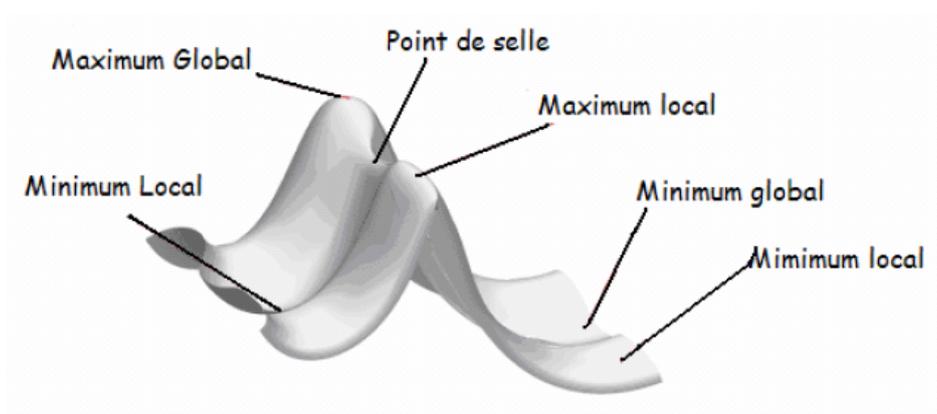


Figure. III.1. Surface d'énergie potentielle.

La surface illustrée dans notre exemple possède trois minima. Un minimum est un point situé au fond d'une vallée. Deux des minima sont dits locaux : ils correspondent au point le plus bas d'une zone limitée de la surface potentielle. L'autre minimum est dit global : il s'agit du point d'énergie le plus bas de l'ensemble de la surface potentielle. Des minima différents s'appartiennent à des conformations ou à des isomères de position différents de la molécule observée. L'illustration montre également deux maxima et un point-selle (ce dernier équivaut à une structure d'état transitoire).

Aux points minima comme au point-selle, la première dérivée de l'énergie, appelée gradient, est zéro. Le gradient étant la négativité des forces, celles-ci sont également nulles en ces points. On appelle point stationnaire un point de la surface d'énergie potentielle où les forces équivalent à zéro. Pour qu'elle soit réussie, une optimisation doit trouver un point stationnaire, lequel n'est pas toujours celui qui était envisagé. En général, les optimisations géométriques déterminent le point stationnaire le plus près de la géométrie analysée.

La géométrie d'équilibre d'une molécule correspond à un minimum d'énergie potentielle et elle est caractérisée par une relation du type:

Un point stationnaire :

$$\frac{\partial U(R)}{\partial R_i} = 0 \quad (III.16)$$

Un minimum d'énergie :

$$\frac{\partial^2 U(R)}{\partial R_i \partial R_j} > 0 \quad (III.17)$$

Si les déformations correspondent aux coordonnées normales R_i , la variation de l'énergie au voisinage du minimum peut être considérée comme parabolique le long de chaque R_i :

$$U(R) = \frac{1}{2} K_i R_i^2 \quad (III.18)$$

La deuxième condition devient :

$$\frac{\partial^2 U(R)}{\partial^2 R_i} = K_i > 0 \quad (III.19)$$

III.7. Fréquences de vibration

Une molécule possédant N atomes, a donc $3N$ degrés de liberté, le mouvement global (mouvement externe) de cette molécule est repéré par 6 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 3 pour les rotations de la molécule autour des axes principaux passant par son centre de gravité), si on s'intéresse aux mouvements internes de la molécule, il reste par conséquent $3N-6$ variables attribués aux mouvements de vibration (on les appelle les modes normaux de vibration), et aussi $3N - 6$ fréquences de vibration calculables. Si la molécule est linéaire, 2 angles suffisent à décrire sa rotation; il y a donc $3N - 5$ modes normaux de vibration.

La condition $K_i > 0$ impose une fréquence réelle. Si tous les K_i sont positifs, on est alors sur un minimum de la surface de potentiel. Si un K_i est négatif, l'une des fréquences de vibration est imaginaire alors que les $3N - 7$ autres sont réelles. Ainsi lorsque le calcul des fréquences de vibration conduit à une fréquence imaginaire on sait que l'on n'est pas sur un minimum de la surface de potentiel mais sur un point selle, appelé aussi état de transition dans un chemin réactionnel.

III.8. Les principaux logiciels de chimie quantique

Il n'est peut être pas très difficile d'apprendre à se servir de ces logiciels, mais tout l'art réside dans le choix du jeu de bases atomiques, des méthodes, de fonctionnelles et l'interprétation des résultats.

Côté logiciels, la tendance actuelle est à l'utilisation de programmes regroupant les principales méthodes de calculs moléculaires. Deux logiciels: GAUSSIAN [84] (pour l'étude des gros systèmes) et MOLPRO (pour les phénomènes spectroscopiques plus fins) peuvent traiter des principaux domaines abordés en chimie théorique.

Le code CASTEP [85] utilise une base d'ondes planes, dont on peut choisir la taille par l'intermédiaire du Cut-Off d'énergie cinétique des ondes planes. Les fonctions d'onde sont donc aussi analytiques. Les calculs sont effectués dans l'espace réciproque, et interpolés sur toute la zone de Brillouin. Des pseudo-potentiels sont utilisés pour décrire les électrons internes, et le terme d'échange-corrélation peut être calculé dans l'approximation LDA ou GGA.

Le code VASP [86-89] est analogue au code CASTEP, mais utilise des pseudo-potentiels différents.

Le code SIESTA [90] utilise une base de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) numériques, qui satisfont à des conditions aux limites périodiques et sont multipliées par un facteur appelé le facteur de Bloch afin de permettre le découpage dans la zone de Brillouin. SIESTA utilise des pseudo-potentiels et effectue les calculs d'énergie dans l'espace réel avant de les transférer par Transformée de Fourier dans l'espace réciproque. Les fonctionnelles LDA et GGA sont disponibles.

Le code DMol3 [91] utilise le même type de base que SIESTA, mais les électrons de cœur sont traités explicitement (pas de pseudo-potentiels). Il utilise l'approximation locale (LDA).

III.8.1. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organo-métalliques, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus.

Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TDDFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités.

III.9. Conclusion

J'ai présenté les techniques usuelles nécessaires à la résolution des équations de la mécanique quantique. Nous verrons plus tard les applications directes de la méthode de DFT pour les optimisations et les calculs des modes de vibration interne du TCIN et TMN, et aussi les calculs des barrières de potentiel pour les différents groupements méthyles dans la molécule de DBM. Tous ces calculs ont été faits grâce au programme GAUSSIAN 09, avec des bases Gaussiennes et des fonctionnelles différentes B3LYP et MPW1PW91.

Chapitre IV

**Études des modes de vibration internes
du TCIN et du TMN**

IV.1. Introduction

Les vibrations d'une molécule de N atomes sont décrites par $3N$ modes normaux. Ils sont conventionnellement séparés en $3N-6$ modes internes, et 6 modes externes qui sont les rotations et les translations de la molécule. Les modes externes sont à fréquence nulle pour une molécule isolée, mais sont des modes collectifs pour une molécule dans le cristal (phonons). En phase cristalline, la séparation entre modes internes et externes n'est pas toujours franche, un mode externe peut être accompagné d'une déformation interne de la molécule: un mode interne, par l'intermédiaire de couplages entre les molécules, peut être délocalisé et prendre un caractère collectif (vibrons). Ceci concerne essentiellement des modes de grande amplitude, sensibles aux interactions intermoléculaires, comme par exemple le cas de libration de groupement Me_2 dans la molécule du DBM (Chapitre V).

Pour attribuer chaque fréquence observée expérimentalement à un mode de vibration moléculaire, il faut passer par un calcul numérique de constantes de force. Le plus souvent, ce calcul se fait par des techniques ab-initio sur une molécule isolée, puis les constantes de force sont affinées de manière à reproduire les fréquences des vibrations mesurées.

Ce chapitre présente les études vibrationnelles pour deux molécules de la famille naphthaline, il s'agit d'une part d'une molécule qui ne possède pas des groupements méthyles, c'est le cas de la molécule du trichloro-1,4,6-naphthalène (TCIN), et d'autre part, de la molécule du triméthyle-1,4,6-naphthalène (TMN), cette dernière contient trois groupements méthyles, ce qui nous donne une chance de comparer les basses fréquences observées dans les deux molécules et de distinguer les fréquences attribuées aux groupements méthyles de la molécule du TMN.

Nous avons cherché une description précise des modes internes en basant sur les calculs de la DFT avec deux différentes fonctionnelles et une base étendue. L'objectif visé par le travail présenté dans ce chapitre est donc de tester la validité et la précision de la fonctionnelle utilisée en comparant les fréquences calculées avec celles observées expérimentalement en IR et/ou Raman.

IV.2. Étude des modes de vibration interne du TCIN

IV.2.1. Travaux déjà réalisés sur le TCIN

Les études radio-cristallographiques du TCIN [92, 93], illustrent l'existence d'un désordre d'orientation des molécules vers 300 K (la température de changement de phase est ~ 295 K), et une phase ordonnée à basse température.

Les monocristaux dans la phase rotationnelle ont été obtenus par évaporation d'une solution dans l'alcool vers 300 K sous forme de plaquettes allongées suivant l'axe b (on doit noter que les cristaux sont instables à la température ambiante).

Les clichés présentent une symétrie pseudo-hexagonale, une maille monoclinique a été déduite avec : $a = c = 8.90 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$.

La molécule du TCIN n'ayant pas de centre de symétrie, seule une répartition statique d'orientation permet d'en induire un, l'agitation thermique est très élevée laissant supposer que les molécules se réorientent dans leur plan.

La phase ordonnée a été obtenue par sublimation à la température ordinaire, les monocristaux se présentent sous forme d'aiguilles très fines, allongées suivant l'axe b .

Cette phase est monoclinique : $P 2_1/c$.

$$a=31,68(0.05) \text{ \AA}.$$

$$b=3.87 (0.02) \text{ \AA}.$$

$$c=33.60 (0.05) \text{ \AA}.$$

$$\beta=113,0(0.5)^\circ.$$

Des études de la permittivité diélectrique en phase solide présentées dans [92] confirment les résultats radio-cristallographiques. Ces études montrent une forte permittivité due à l'existence au-dessus de 295 K d'une phase cristalline désordonnée de type (désordre dynamique). Les transformations de la permittivité diélectrique observées au cours du temps sont dues à l'existence d'au moins deux phases cristallines ; la phase à basse température ou la phase ordonnée et la phase à haute température caractérisée par des réorientations des molécules dans leur plan.

IV.2.2. Structures optimisées du TCIN calculées avec les méthodes B3LYP/6-311G(d,p) et MPW1PW91/6-311G(d,p)

Avant de calculer numériquement les modes de vibration d'un système moléculaire, il faut être sûr que sa géométrie correspond à un minimum d'énergie potentielle. Ceci implique que la géométrie du système soit optimisée avec la technique de calcul choisie, et peut donc être légèrement différente de la géométrie mesurée. Malheureusement, la structure cristallographique de ce composé n'était pas faite à cause de l'instabilité des cristaux (car la température de changement de phase est très proche de la température ambiante), et c'est pour cette raison que la structure de départ pour l'optimisation de la géométrie a été construite théoriquement grâce au programme GaussView[94].

Notre étude théorique est faite avec les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91, en utilisant dans les deux cas la même base suffisamment étendue 6-311G(d,p) qui peut conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs de liaisons. Les structures optimisées sont calculées sans aucune contrainte, la géométrie la plus stable calculée avec la méthode B3LYP correspond à une énergie minimale $E = -1764.84$ ua.

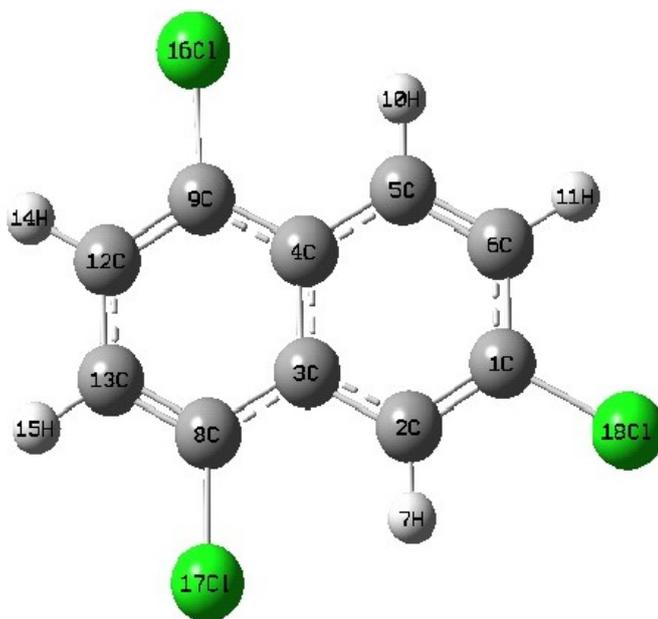


Figure. IV.1. Optimisation géométrique du TCIN calculée par DFT, B3LYP/6-311G(d,p).

En partant de la même géométrie obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP, nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie du TCIN, mais cette fois-ci, en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91, l'énergie minimale était $E = -1764.77$ ua.

Dans les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3 sont reportés les valeurs des longueurs, angles de liaison ainsi que les angles de torsion calculées par les deux fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91.

Tableau. IV. 1. Longueurs de liaison (Å) calculées pour la molécule du TCIN, en utilisant les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et la base 6-311G(d,p).

Longueurs de liaison (Å)	B3LYP	MPW1PW91
C2-C1	1.36	1.36
C3-C2	1.41	1.41
C4-C3	1.41	1.42
C5-C4	1.41	1.41
C6-C5	1.37	1.36
H7-C2	1.07	1.08
C8-C3	1.42	1.41
C9-C4	1.42	1.41
H10-C5	1.08	1.08
H11-C6	1.08	1.08
C12-C9	1.37	1.36
C13-C8	1.37	1.36
H14-C12	1.08	1.08
H15-C13	1.08	1.08
C116-C9	1.75	1.73
C117-C8	1.75	1.73
C118-C1	1.75	1.73

Tableau. IV.2. Angles de liaison (°) calculés pour la molécule du TCIN, en utilisant les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et la base 6-311G(d,p).

Angles de liaison (°)	B3LYP	MPW1PW91
C3-C2-C1	120.06	120.09
C4-C3-C2	119.01	119.10
C5-C4-C3	118.46	118.53
C6-C5-C4	121.44	121.38
H7-C2-C1	120.34	120.30
C8-C3-C2	122.80	122.57
C9-C4-C3	118.26	118.41
H10-C5-C4	118.90	118.88
H11-C6-C5	120.86	120.91
C12-C9-C4	121.74	121.54
C13-C8-C3	121.64	121.43

H14-C12-C9	120.21	120.04
H15-C13-C8	120.06	119.90
C116-C9-C4	119.96	119.94
C117-C8-C3	120.00	119.97
C118-C1-C2	119.73	119.83

Tableau.IV.3. Angles de torsion (°) calculés pour la molécule du TCIN, en utilisant les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et la base 6-311G(d,p).

Angles de liaison (°)	B3LYP	MPW1PW91
C4-C3-C2-C1	0.000	0.000
C5-C4-C3-C2	0.000	0.000
C6-C5-C4-C3	180.00	180.00
H7-C2-C1-C6	180.00	180.00
C8-C3-C2-C1	180.00	180.00
C9-C4-C3-C2	180.00	180.00
H10-C5-C4-C3	180.00	180.00
H11-C6-C5-C4	180.00	180.00
C12-C9-C4-C3	0.0000	0.0000
C13-C8-C3-C2	180.00	180.00
H14-C12-C9-C4	180.00	180.00
H15-C13-C8-C3	180.00	180.00
C116-C9-C4-C3	180.00	180.00
C117-C8-C3-C2	0.0000	0.0000
C118-C1-C2-C3	180.00	180.00

Les deux méthodes utilisant la base étendue 6-311G (d,p) donnent globalement des valeurs de distance et d'angle très proches, que ce soit avec la fonctionnelle B3LYP ou MPW1PW91, dans tous les calculs l'écart est moins de 1.0%. Tandis que les études cristallographiques par diffraction des rayons X ne sont pas réalisées sur TCIN à cause de l'instabilité de l'échantillon à la température ambiante et aussi à cause des difficultés de la cristallisation de ce composé à basse température. Des études spectroscopiques sont réalisées pour pouvoir tester chacune de ces fonctionnelles (voir la suite).

Les calculs de la DFT (tableau IV.3) montrent que la molécule isolée est parfaitement plane. Il faut noter que les calculs DFT sont réalisés sur une molécule isolée.

IV. 2.3. Calculs des modes internes de vibration du TCIN

Une fois les calculs de géométrie terminés, des calculs analytiques des fréquences des modes propres de vibration sont effectués. Ils nous serviront par la

suite à analyser les modes de vibration, à les compléter et à les comparer avec les études expérimentales de spectroscopies vibrationnelles (IR et Raman). Mais avant ces analyses, ce type de calcul est effectué pour vérifier si le point stationnaire obtenu après calcul d'optimisation de géométrie correspond au minimum « global » sur la surface d'énergie potentielle et si la structure géométrique obtenue correspond à la structure optimale pour laquelle l'énergie est minimale, comme nous avons déjà mentionné les énergies de formation sont : $E_{B3LYP} = -1764.84$ ua et $E_{MPW1PW91} = -1764.77$ ua.

Nous avons vérifié si les fréquences des 6 modes propres de translation et de rotation globales de la molécule sont bien proches de zéro (dans le cas idéal, elles devraient être égales à zéro) et si aucune fréquence imaginaire n'est trouvée (c'est-à-dire les 3N-6 autres modes possèdent des valeurs positives), car tous ces signes montrent que la structure géométrique optimisée correspondra bien à un minimum sur la surface d'énergie potentielle.

Les fréquences de vibration sont comparées aux fréquences Raman expérimentales afin d'examiner la validité des calculs DFT. Les Figures IV.2 et IV.3 présentent les spectres Raman et IR calculés avec les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les spectres expérimentaux enregistrés à la température ambiante.

Concernant les spectres Raman, le calcul de GAUSSIAN 03 [84] ne donne pas les valeurs des intensités Raman mais plutôt les activités Raman S_i , et c'est pour cette raison que nous avons calculé les intensités afin de les comparer avec les intensités expérimentales. Les calculs des intensités sont faits en utilisant la relation suivante [95-99].

$$I_i = \frac{f(\nu_0 - \nu_i)^4 S_i}{\nu_i [1 - \exp(-hc\nu_i/KT)]} \quad (IV.1)$$

où ν_0 est la fréquence excitatrice (exprimée en cm^{-1}), ν_i est la fréquence vibrationnelle de mode i ; h, c , et K sont les constantes universelles, et f est un facteur de normalisation commun pour toutes les intensités.

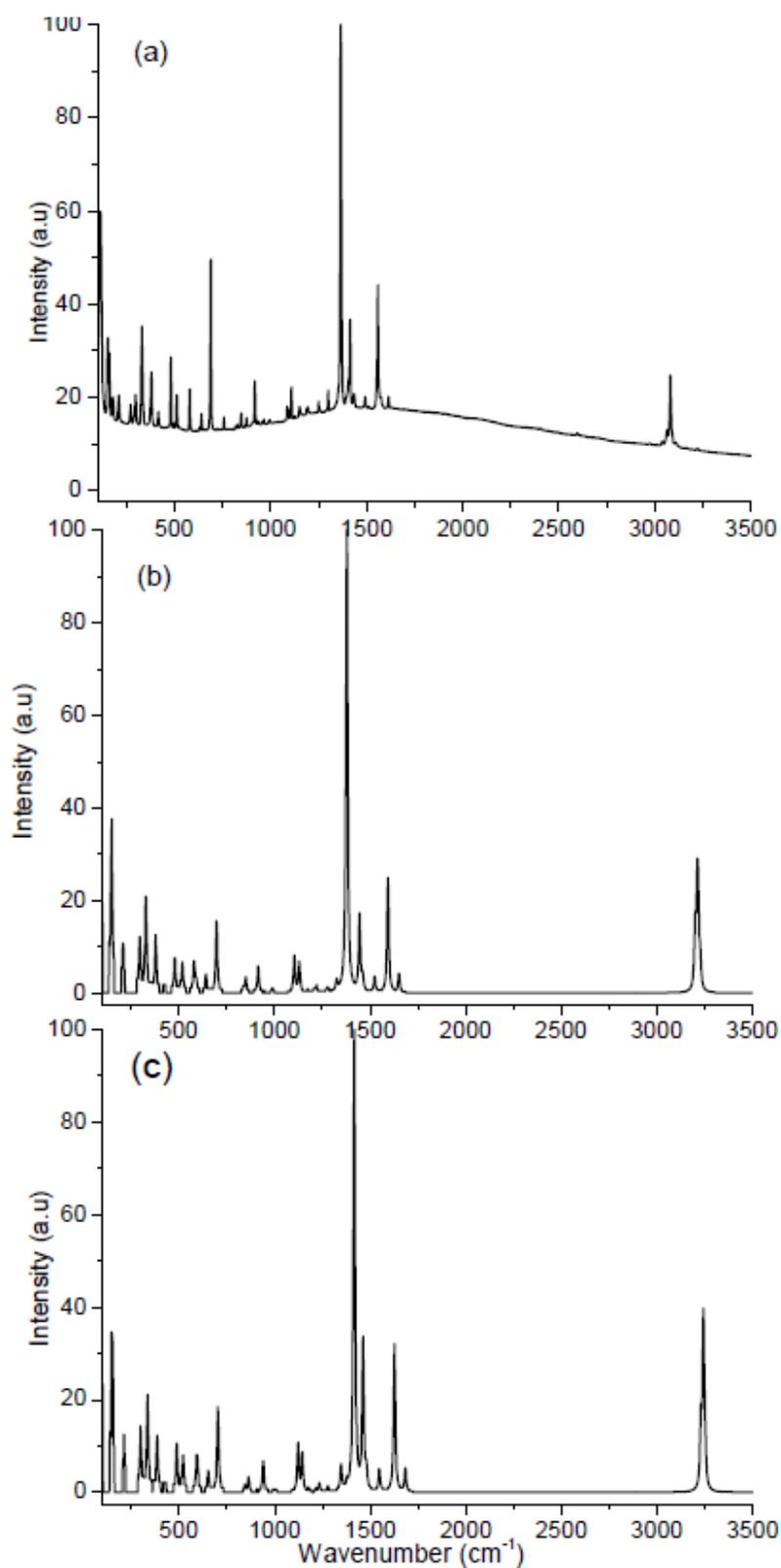


Figure. IV.2. Comparaison du spectre Raman expérimental du TCIN avec les spectres calculés à partir de DFT : (a) spectre observé à 293 K, (b) spectre calculé avec B3LYP/6-311G(d,p), (c) spectre calculé avec MPW1PW91/6-311G(d,p).

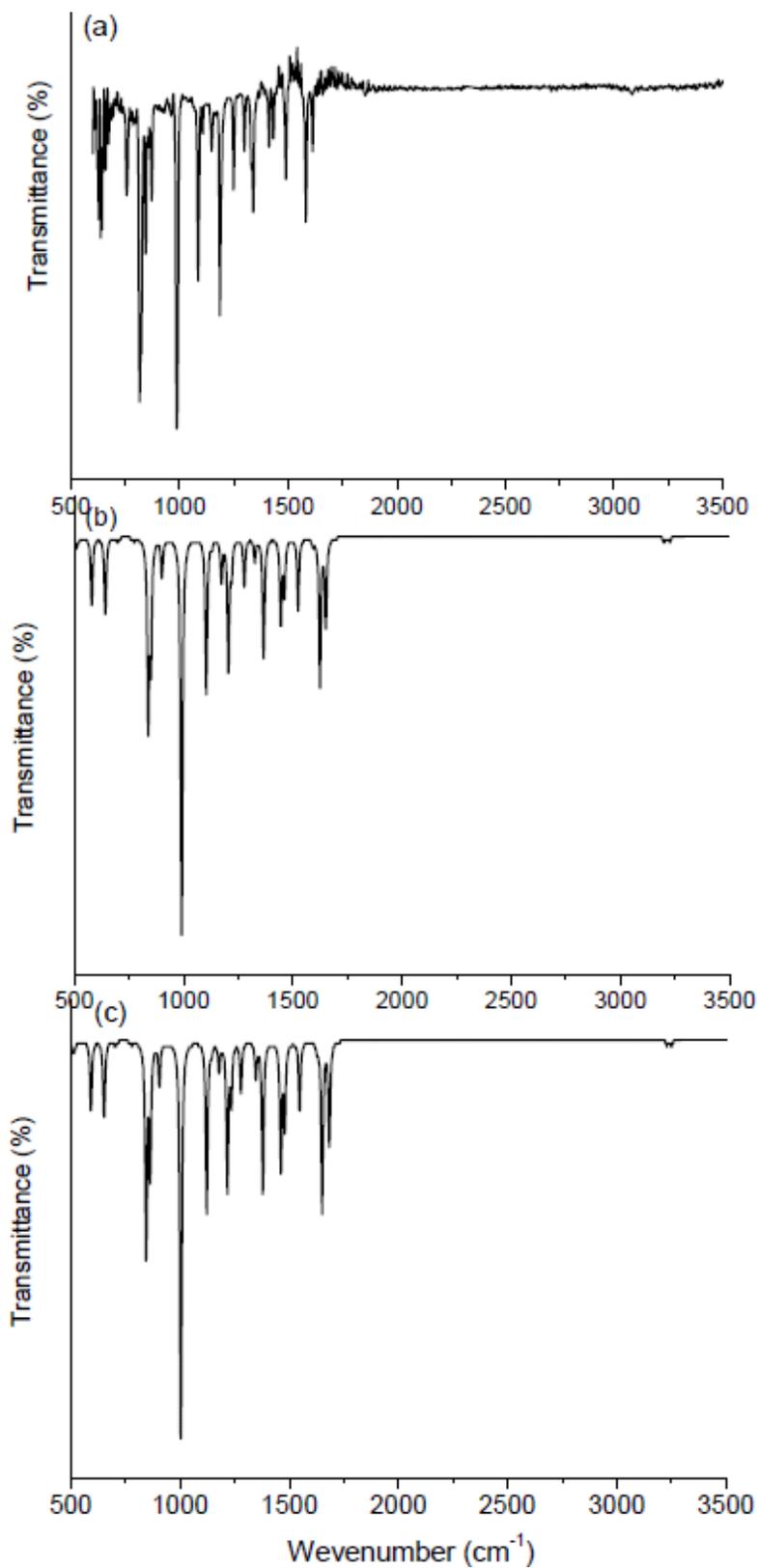


Figure. IV.3. Comparaison du spectre IR expérimental du TCIN avec les spectres calculés à partir de la DFT : (a) spectre observé à 293 K, (b) spectre calculé avec B3LYP /6-311G(d,p), (c) spectre calculé avec MPW1PW91/6-311G(d,p).

La molécule du TCIN possède 18 atomes, soit $3N-6=48$ degrés de liberté et donc 48 modes propres de vibration moléculaire, parmi les 48 modes, il y'en a 15 modes de vibration hors du plan et 33 modes de vibration dans le plan : $\Gamma_{3N-6}=15A''$ (hors du plan) + $33A'$ (dans le plan).

D'un point de vue globale, trois domaines fréquentiels peuvent être distingués : 16 fréquences inférieures à 600 cm^{-1} , 27 comprises entre 600 et 1700 cm^{-1} , et 5 fréquences supérieures à 1700 cm^{-1} (Tableau. IV.4).

- **Vibrations C–H**

Dans la molécule du TCIN, il est observé trois types de vibration C–H :

1) Vibrations d'élongation (stretching vibrations), il est très facile de distinguer ce type de mouvement sur les spectres IR et Raman expérimentaux et calculés, ce sont les modes de fréquence supérieurs à 3000 cm^{-1} . Dans notre cas, 5 fréquences ont été calculées dans la région $3000-3200\text{ cm}^{-1}$.

2) Vibrations de déformation dans le plan (bending vibrations in plane). Il n'est pas évident l'attribution de ces modes à cause de leurs interactions avec les vibrations d'élongation C–C, mais en générale, ils sont situés dans la plage de fréquence $1000-1600\text{ cm}^{-1}$.

3) Vibrations de déformation hors plan (bending vibrations out of plane) ces vibrations sont mélangées avec la déformation hors du plan des deux cycles de la molécule, on peut les observer dans la gamme de fréquence $500-1000\text{ cm}^{-1}$.

- **Vibrations C–Cl**

Dans la molécule du TCIN, les vibrations d'élongation C–Cl sont observées à basse fréquence, et la bande la plus intense est celle observées par le Raman à 329 cm^{-1} . Et les calculs montrent d'autres modes d'élongation dans la région $320-500\text{ cm}^{-1}$, alors que les modes de déformation dans le plan sont apparus à très basse fréquence $140-300\text{ cm}^{-1}$, et le domaine fréquentiel des déformations hors du plan est inférieur à 100 cm^{-1} .

- **Vibrations C–C**

Les liaisons C–C forment les deux cycles de la molécule du TCIN, et comme nous l'avons mentionné précédemment plusieurs modes de vibration d'élongation interagissent avec les vibrations de déformation hors du plan C–H dans l'intervalle $1000-1600\text{ cm}^{-1}$, et on distingue aussi les vibrations C–C dans le plan et hors du plan au-dessous de 1000 cm^{-1} .

Tableau IV.4. Comparaison des fréquences mesurées (IR et Raman) à la température ambiante et calculées du TCIN (cm^{-1}).

N°	Symétrie	Fréquences Exp RAMAN	Fréquences Exp IR	B3LYP	MPW1PW91	Attributions et distribution en énergie (PED) %
1	A''	66		79	78	bending in plan γ (C1–C18)9.3%,
2	A''	115		92	93	bending γ (C9–C16)26.1% , bending γ (C8–C17)11.4%
3	A'	<u>152</u>		<u>147</u>	148	β 31,3 % (C8–C17)+ (C1–C18)
4	A''	163		149	150	τ Ring (67%)
5	A'	209		208	211	bending γ CCl16 (19%), bending γ (CCl17 2(6 %)
6	A''	271		263	266	τ ring C–C 60%
7	A'	298		294	298	γ bending C1Cl18 (22 %), γ bending C8Cl17 (15 %)
8	A'	<u>329</u>		<u>327</u>	334	ν stretching C8Cl17 (9.5 %) + C9Cl16 (10.3 %)
9	A''			330	335	τ Ring (40.8 %)
10	A'	380		378	384	ν stretching C1Cl18 (9.5 %), bending γ (C–C–Cl16)11%
11	A''	416		423	425	τ Ring (66%)
12	A'	<u>481</u>	478	<u>478</u>	487	ν stretching C8Cl17 (7 %), bending γ (C–C–Cl17)9.2%.
13	A''	511	494	508	511	τ Ring (50%), β (30%) C–H
14	A'			518	521	γ C–C–Cl17 (11%), γ C–C–Cl16 (12%),
15	A'	580	577	578	591	ν stretching C9–Cl16 (9.7%), γ (C1–C6–C5)10%
16	A''			590	596	τ D(4,9,12,13) 6.6%, D(4,9,12,4)6%
17	A''	630	627	640	649	γ C9–C2–Cl13(21%)
18	A'	641	638	642	652	τ Ring 66%
19	A'	<u>689</u>	686	<u>697</u>	702	γ C4–C5–C6 (6%), γ C1–C2–C3 (5.1%),
20	A''	757	754	774	778	β 17 % (C–H7)+ (C–H10)
21	A''	816	815	834	840	β 70 % (C–H10)+ (C–H11) +(C–H14)+(C–H15)
22	A''	826	824	838	844	β 59.6 % (C–H10)+ (C–H11) +(C–H14)+(C–H15)
23	A'	847	845	850	862	γ C1–Cl18(7.8%), γ C2–C1–C6 (6.1%), γ C8–C13–C12 (6.3%)
24	A''	875	871	900	904	β 50.1 % (C2–H7)
25	A'	918	828	915	939	γ C3–C4 (6.7%), γ (22.4 %)(C–H10)+ (C–H11) +(C–H14)+(C–H15)
26	A''	964	962	950	957	β 35.3 % (C13–H15), β 44.5 % (C12–H14)
27	A''	990		986	994	β 47% (C5–H10), β 45.4 % (C6–H11)
28	A'	994	991	991	1003	ring 66%
29	A'	1087	1085	1103	1121	γ 40.3 % (C–H10)+ (C–H11) +(C–H14)+(C–H15)+(C–H7)
30	A'	1109	1105	1130	1143	sciss 31.8 (C–H14)+(C–H15)
31	A'	1188	1186	1173	1177	sciss 39.1% (C–H10)+(C–H11)
32	A'	1194		1204	1216	Rock 28.4% (C–H15)+(C–H14), sciss 9.4% (C–H10)+(C–H11)
33	A'		1245	1219	1234	sciss 29.5% (C–H14)+(C–H15), γ 20 % (C–H7)+ (C–H11)
34	A'	1287	1297	1277	1278	γ 43 % (C–H7)+ (C–H10)
35	A'	<u>1364</u>	1330	<u>1325</u>	1346	sciss 12.1% (C–H14)+(C–H15), ring 45%
36	A'			1366	1378	γ 46 % (C–H10)+ (C–H11) +(C–H14)+(C–H15)+(C–H7)
37	A'	<u>1414</u>	1412	<u>1378</u>	1415	ν stretching C3–C4 (11.3%)
38	A'	1436	1431	1445	1461	γ 43.5 % (C–H10) +(C–H14)+(C–H7)
39	A'	1492	1498	1461	1479	γ 34 % (C–H10) +(C–H11)+(C–H15)
40	A'	<u>1558</u>	1554	<u>1524</u>	1547	γ 42.7 % (C–H10)+ (C–H11) +(C–H14)+(C–H15)+(C–H7)
41	A'		1582	1593	1626	sciss 13.2% (C–H14)+(C–H15), ring 60%

42	A'	1614		1624	1650	rock18.8% (C-H14)+(C-H15), v stretching C8-C13(7.0%)+(C9-C12)7.2%
43	A'			1650	1682	sciss 13.6% (C-H10)+(C-H11), ring 67%
44	A'	3040		3199	3228	,v stretching C12-H14(13.2%), C13-H15(13.9%), C5-H10(22.3%), C6-H11(29.1%),
45	A'	3064		3201	3229	v stretching C12-H14(24.5%), C13-H15(27.4%), C5-H10(11.5%), C6-H11(15.5%),
46	A'	<u>3080</u>		3212	3241	v stretching C12-H14(39.9%), C13-H15(36.1%)
47	A'			3217	3244	v stretching C5-H10(41.0%), C6-H11(31.2%),
48	A'			<u>3227</u>	3251	v stretching C2H7(66.7%)

γ (out-of-plane bending), wag (wagging), β (in-plane bending), τ (ring torsional), v (stretching), sciss (scissoring= cisaillement), rock (rocking= bascule)

La Figure IV.4, montre quelques modes de vibration calculés et observés dans la gamme allant de 0 à 800 cm^{-1} .

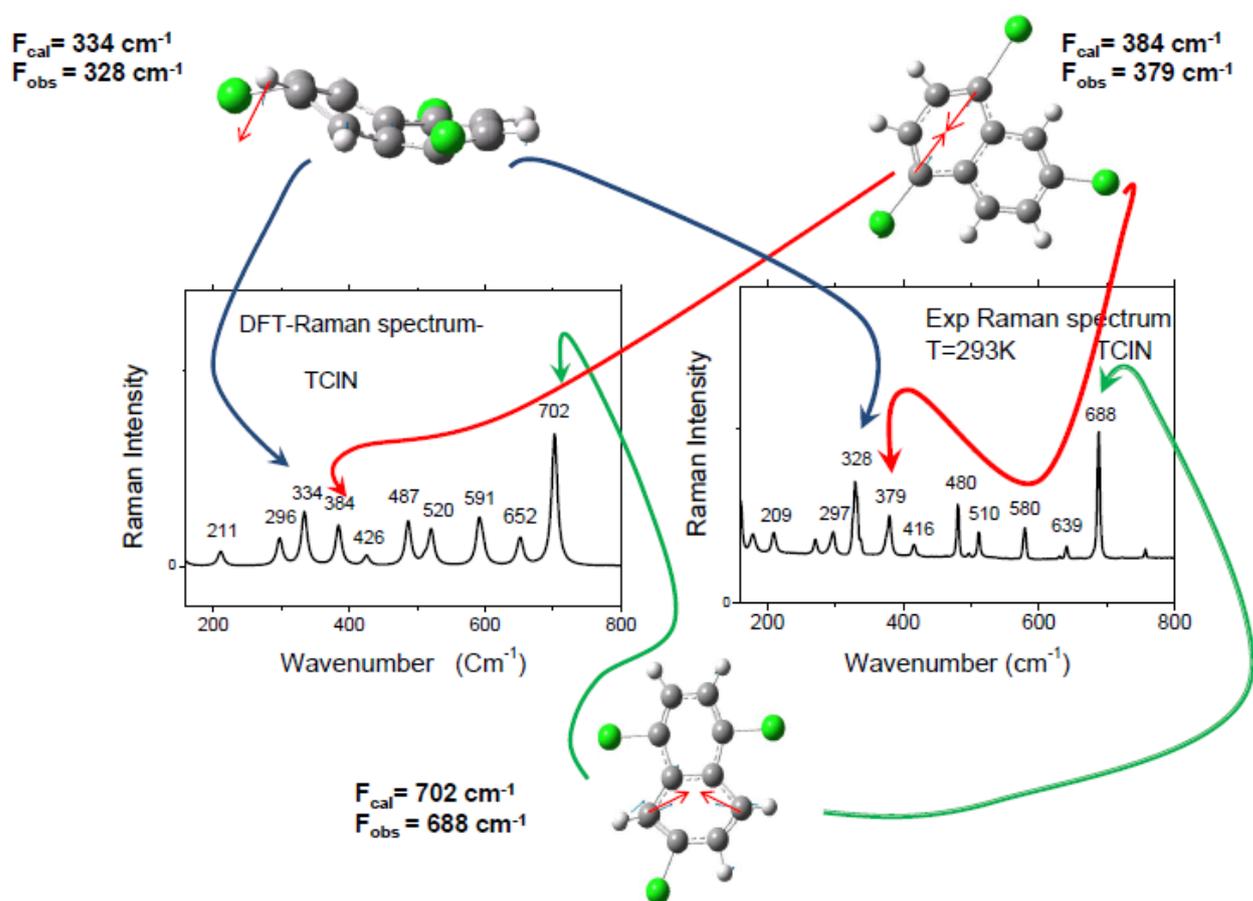


Figure. IV.4. Comparaison du spectre RAMAN expérimental du TCIN avec le spectre calculé à partir de DFT en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91/6-311G(d,p); on observe sur la figure trois modes de vibration.

IV.3. Étude des modes de vibration internes du TMN

Les études effectuées sur les dérivés benzéniques [100-105] montrent que les propriétés géométriques et spectroscopiques sont sensibles au type de substituant, l'effet de changement de la géométrie du cycle benzénique a été bien expliqué par Domenicano & al (1975)[109].

En ce qui concerne la famille naphthalène, nous avons déjà vu les propriétés géométriques et spectroscopiques du TCIN, et à titre comparatif et pour pouvoir constater l'effet des groupements méthyles sur la géométrie moléculaire et les caractéristiques vibrationnelles, nous avons repris les mêmes études théoriques et expérimentales mais cette fois-ci sur la molécule du TMN. Ce composé est liquide à la température ambiante et les études cristallographiques ne sont pas encore réalisées.

IV.3.1. Conformation moléculaire du TMN calculée à partir des fonctionnelles B3LYP/6-311G(d,p) et MPW1PW91/6-311G(d,p)

La molécule du TMN est constituée de 27 atomes (Figure IV.5), c'est la molécule la plus « grosse » que nous avons étudiée. Son nombre important d'atome par rapport à la molécule du TCIN rendait les calculs d'optimisations de géométrie bien longs, mais ce sont surtout les calculs des fréquences de vibration qui prirent énormément de temps.

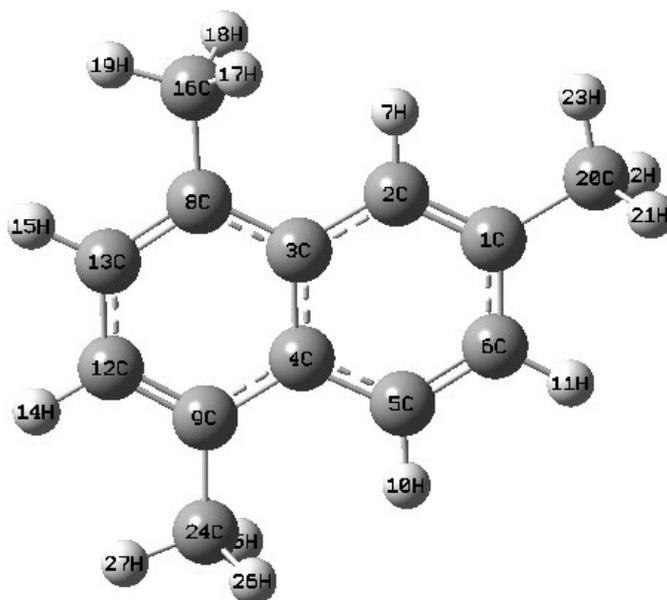


Figure. IV.5. Optimisation géométrique du TMN calculée par DFT.

Les calculs ont été menés en prenant les orientations éclipsées des groupements méthyles avec une liaison C-H dans le plan moléculaire dirigées dans le même sens pour les groupements Me₂₀ et Me₁₆ (le sens de rotation est contraire à celui des aiguilles d'une montre) et le sens opposé pour le groupement Me₂₄, car une orientation de la liaison C₂₄-H₂₇ semblable à celles C₂₀-H₂₃ et C₁₆-H₁₉ donne une fréquence négative, donc les calculs sont faits en partant de la géométrie représentée sur la Fig IV.5.

Les géométries les plus stables pour la molécule du TMN calculée avec les méthodes B3LYP et MPW1PW91 confirment la planéité de la molécule et correspondent aux énergies minimales $E(\text{B3LYP}) = -503.96$ a.u et $E(\text{MPW}) = -503.84$ a.u respectivement, tous les résultats géométriques calculés avec les deux fonctionnelles sont regroupés dans les tableaux IV.5, IV.6 et IV.7.

Quand on compare les résultats de la géométrie obtenus pour la molécule du TCN avec ceux de la molécule du TMN, on constate que les deux molécules sont rigoureusement planes avec une moyenne des longueurs de liaison des cycles de l'ordre de 1.39 Å. Dans la suite, nous allons tester l'effet d'ouverture ou de fermeture des angles dû à la substitution d'un hydrogène par un élément fortement accepteur (Chlore) ou un groupement méthyle.

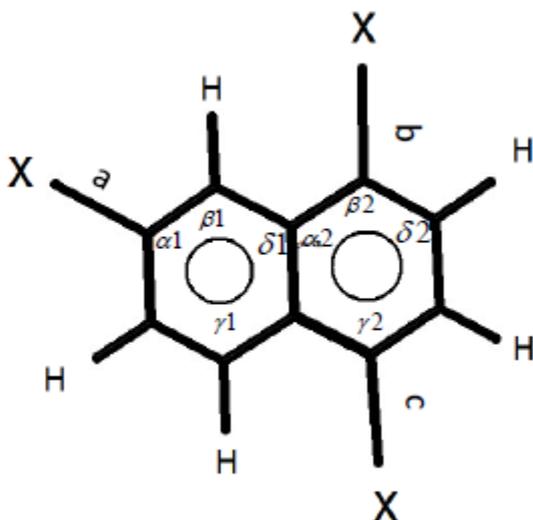


Figure. IV.6. Notation géométrique utilisée pour la molécule du 3X-naphtalène.

Pour la molécule du TXN (où X= Cl) les longueurs de liaison a , b et c calculées avec la fonctionnelle B3LYP sont respectivement 1.75, 1.76 et 1,76 Å, les

calculs montrent un accroissement de quelques degrés au-dessus de 120° ($\sim 122^\circ$) pour les angles $\alpha_1, \beta_2, \gamma_2$, mais ce n'est pas le cas pour la molécule du TXN ($X = \text{Me}$), où les longueurs de liaison a, b et c sont presque égales $\sim 1.50 \text{ \AA}$. Alors que des valeurs au-dessous de 120° ($\sim 118^\circ$) ont été calculées par les deux fonctionnelles pour les mêmes angles. Cet effet sur les angles confirme les résultats déjà observés expérimentalement sur les dérivés benzéniques en utilisant la diffraction des rayons X, et expliqués dans le cadre de théorie de l'hybridation. Cette même théorie est capable de donner une interprétation suffisante pour les dérivés naphthalènes.

Le caractère p d'un atome tend à se concentrer dans les orbitales hybrides dirigés vers les substituant électro-négatifs. Ces électrons p sont en effet moins fortement liés à l'atome que les électrons s , et subissent une charge nucléaire effective moindre.

Dans le cas où le substituant est un élément fortement accepteur (Chlore), ceci s'exprime par le déplacement de la densité électronique vers le groupement fonctionnel attracteur grâce à un accroissement du caractère p de l'orbitale liante σ du carbone pointant vers le groupe, ceci implique une diminution du caractère p de deux autres orbitales hybrides du carbone et provoque un accroissement de l'angle endocyclique α . Dans le cas de substituant donneur, c'est l'effet inverse qui est observé.

Pour la molécule du TMN, les valeurs moyennes des liaisons calculées avec les deux fonctionnelles sont $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}} \sim 1.39 \text{ \AA}$, et $C_{\text{ar}}-C_{\text{Me}} \sim 1.5 \text{ \AA}$. C'est-à-dire que l'influence du substituant n'est pas importante sur les longueurs de liaison $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$ du squelette de la molécule.

L'accord entre les calculs effectués avec la fonctionnelle B3LYP et la fonctionnelle MPW1PW91 en utilisant la même base 6-311G (d,p) est meilleur de 1% pour les longueurs de liaison.

Dans la suite de ce chapitre nous présentons une comparaison entre les résultats de calculs de la spectroscopie optique IR et Raman obtenus par la DFT et celles observés par l'expérience pour la molécule du TMN.

Tableau. IV.5. Longueurs de liaison (Å) calculées pour la molécule du TMN, en utilisant les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et la base 6-311G(d,p).

Longueurs de liaison (Å)	B3LYP	MPW1PW91
C2-C1	1.377	1.374
C3-C2	1.420	1.415
C4-C3	1.432	1.426
C5-C4	1.420	1.415
C6-C5	1.372	1.369
H7-C2	1.083	1.083
C8-C3	1.432	1.427
C9-C4	1.431	1.426
H10-C5	1.083	1.082
H11-C6	1.085	1.085
C12-C9	1.375	1.371
C13-C8	1.375	1.371
H14-C12	1.085	1.084
H15-C13	1.085	1.084
C16-C8	1.508	1.500
H17-C16	1.094	1.093
H18-C16	1.094	1.093
H19-C16	1.091	1.090
C20-C1	1.508	1.500
H21-C20	1.094	1.093
H22-C20	1.094	1.093
H23-C20	1.091	1.090
C24-C9	1.508	1.500
H25-C24	1.094	1.093
H26-C24	1.094	1.093
H27-C24	1.091	1.090

Tableau. IV.6. Angles de liaison (°) calculés pour la molécule du TMN, en utilisant les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et la base 6-311G(d,p).

angles de liaison (°)	B3LYP	MPW1PW91
C3-C2-C1	122.51	122.46
C4-C3-C2	118.55	118.63
C5-C4-C3	117.96	118.03
C6-C5-C4	121.60	121.55
H7-C2-C1	118.67	118.71
C8-C3-C2	121.70	121.57
C9-C4-C3	120.04	120.11
H10-C5-C4	119.26	119.22
H11-C6-C5	119.66	119.67
C12-C9-C4	118.32	118.28
C13-C8-C3	118.35	118.31
H14-C12-C9	119.45	119.39
H15-C13-C8	119.35	119.29
C16-C8-C3	121.19	121.08
H17-C16-C8	111.76	111.67
H18-C16-C8	111.76	111.67
H19-C16-C8	110.53	110.54
C20-C1-C2	121.75	121.74
H21-C20-C1	111.16	111.10
H22-C20-C1	111.16	111.10
H23-C20-C1	111.47	111.45
C24-C9-C4	111.47	121.07
H25-C24-C9	111.77	111.68
H26-C24-C9	111.77	111.68
H267-C24-C9	110.52	110.53

Tableau. IV.7. Angles de torsion (°) calculés pour la molécule du TMN, en utilisant les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et la base 6-311G(d,p).

Angles de torsion (°)	B3LYP	MPW1PW91
C4-C3-C2-C1	0.00	0.00
C5-C4-C3-C2	0.00	0.00
C6-C5-C4-C3	0.00	0.00
H7-C2-C1-C6	180.00	180.00
C8-C3-C2-C1	180.00	180.00
C9-C4-C3-C2	180.00	180.00
H10-C5-C4-C3	180.00	180.00
H11-C6-C5-C4	180.00	180.00
C12-C9-C4-C3	0.00	0.00

C13-C8-C3-C2	180.00	180.00
H14-C12-C9-C4	180.00	180.00
H15-C13-C8-C3	180.00	180.00
C16-C8-C3-C2	0.00	0.00
H17-C16-C8-C3	-60.01	-60.02
H18-C16-C8-C3	60.01	60.02
H19-C16-C8-C3	180.00	180.00
C20-C1-C2-C3	180.00	180.00
H21-C20-C1-C2	120.43	120.44
H22-C20-C1-C2	-120.43	-120.44
H23-C20-C1-C2	0.00	0.00
C24-C9-C4-C3	180.00	180.00
H25- C24-C9-C4	-60.032505	-60.03
H26- C24-C9-C4	60.032550	60.03
H27- C24-C9-C4	180.000000	-180.00

IV.3.2. Calculs des modes internes de vibration du TMN

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas de la molécule du TCIN, le but principal est de faire une comparaison des fréquences calculées avec celles observées par les mêmes techniques spectroscopiques expérimentales que nous avons utilisées avant, et cela pour avoir une idée sur la validité de la méthode de calcul en vigueur.

Les calculs ont été toujours menés en utilisant la méthode de DFT avec les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et une base commune 6-311G (d, p), tous les calculs de fréquences ont été effectués pour les orientations éclipsées des groupes méthyles avec la liaison C-H dans le plan.

La molécule du TMN est constituée de 27 atomes, c'est-à-dire 75 modes propres de vibration. Ce composé est caractérisé par la présence de trois groupements méthyles, ce qui rend l'attribution de leurs modes vibrationnelles très facile à cause de la présence des modes basse fréquence attribués aux mouvements de torsion CH₃, et aussi la gamme de fréquences allant de 3000 à 3400 cm⁻¹ qui correspond aux modes d'élongation C-H.

Les spectres Raman et IR expérimentaux et calculés sont représentés sur les Figures IV.7 et IV.8. Globalement, on peut constater une grande similarité entre les spectres du TCIN et ceux du TMN surtout dans la gamme allant de 600 à 3000 cm⁻¹, car les deux molécules ont presque des modes identiques dus aux déformations dans le plan et hors du plan des noyaux aromatiques. La différence constatée dans la

gamme 3000 à 3300 cm^{-1} est due à la présence d'un grand nombre de liaisons C-H dans la molécule du TMN, et donc un grand nombre de pics apparus sur ses spectres Raman et IR correspondent aux modes d'élongation C-H. L'attribution des modes de vibration des groupements méthyles peut être déduite par comparaison avec les spectres expérimentaux du TCIN. Mais sur les spectres du TMN les bandes supérieures à 3000 cm^{-1} observées en Raman sont assez larges, car les mesures sont effectuées à la température ambiante, alors que les spectres calculés montrent de toute évidence l'existence de plusieurs pics qui sont bien distingués (Fig IV.7 et Fig IV.8).

Le spectre IR observé du TMN à la température ambiante montre deux bandes de faibles intensités au-dessus de 3000 cm^{-1} (Fig. IV.8. (c)) alors que les spectres calculés montrent bien des bandes intenses, l'attribution précise des modes internes sera donnée par la suite.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, on peut séparer entre les fréquences de vibration dans le plan et hors du plan moléculaire. Parmi les 75 modes, on a 20 hors du plan et 55 dans le plan : $\Gamma_{3N-6} = 20A''$ (hors du plan) + $55A'$ (dans le plan).

Les modes de déformation hors du plan sont localisés dans la région 160-1000 cm^{-1} , leurs fréquences ne sont pas trop sensibles aux interactions entre les liaisons, car les atomes se meuvent perpendiculairement au plan moléculaire ce qui laisse les distances pratiquement inchangées.

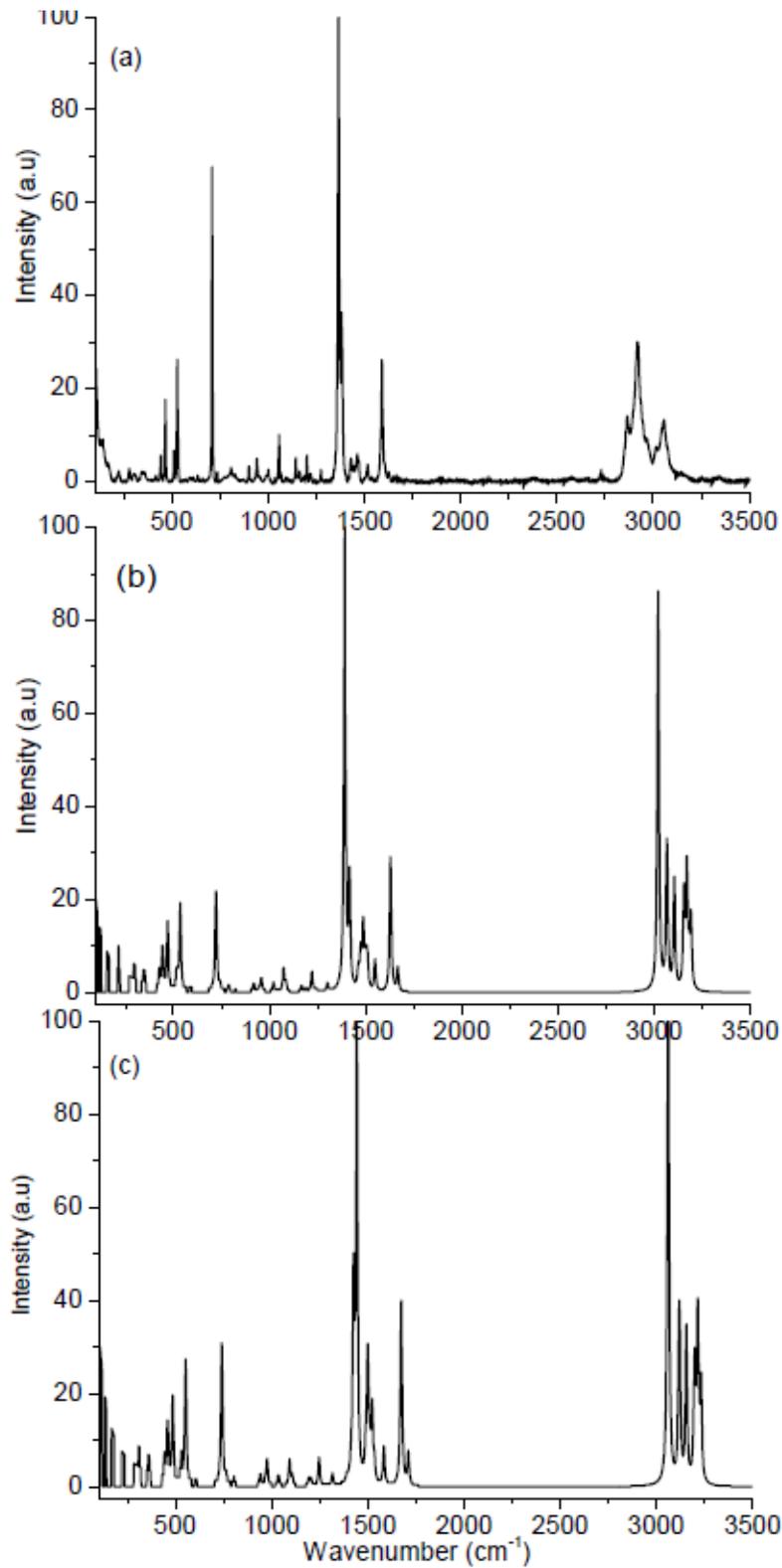


Figure. IV.7. Comparaison du spectre Raman expérimental du TMN avec les spectres calculés à partir de DFT : (a) spectre observé à 293 K, (b) spectre calculé avec B3LYP /6-311G(d,p), (c) spectre calculé avec MPW1PW91/6-311G(d,p).

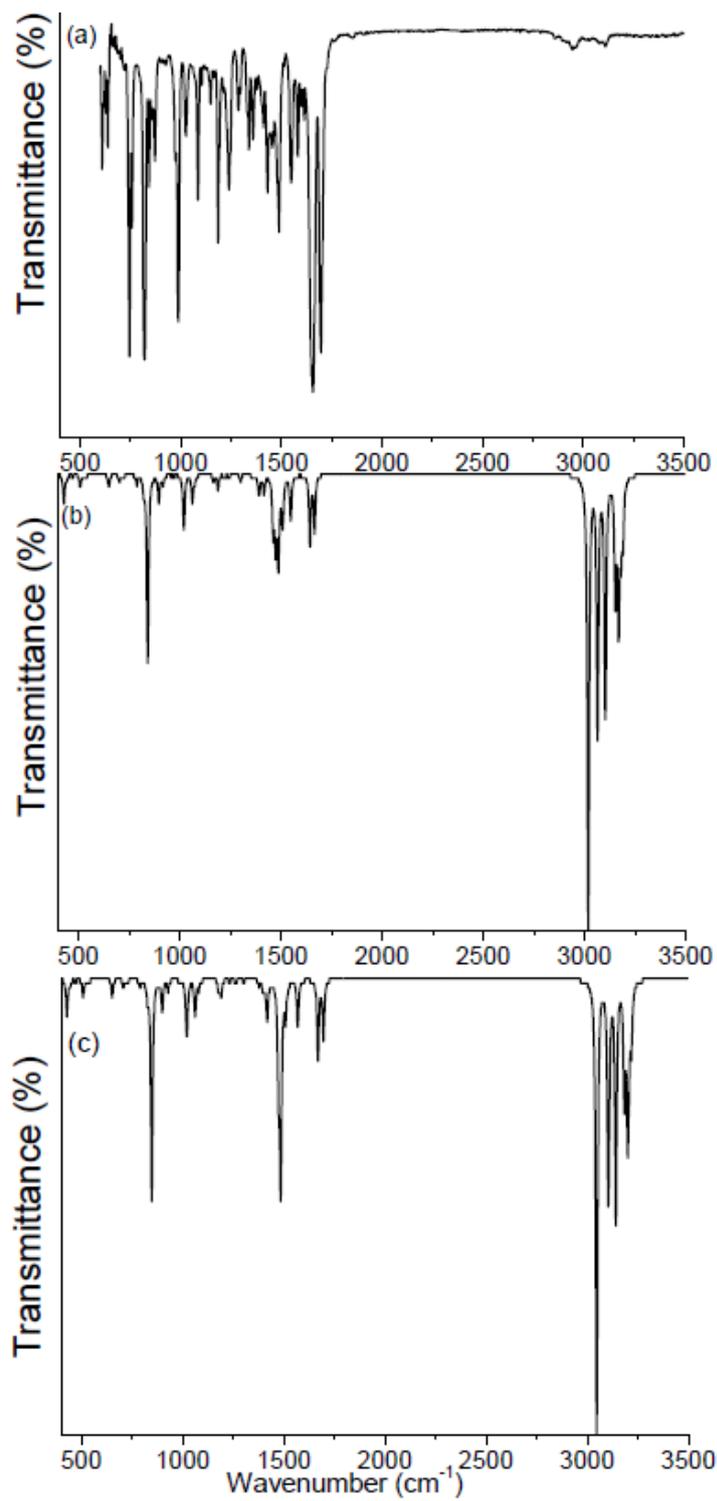


Figure. IV.8. Comparaison du spectre IR expérimental du TMN avec les spectres calculés à partir de DFT : (a) spectre observé à 293 K, (b) spectre calculé avec B3LYP/6-311G(d,p), (c) spectre calculé avec MPW1PW91/6-311G(d,p).

IV.3.3. Discussion des résultats

- **Modes de vibration internes des groupes méthyles CH_3**

La molécule du TMN possède trois groupes méthyles, et grâce aux résultats théoriques, il est possible d'attribuer tous les modes propres des CH_3 . Dans la région basse fréquence de 80 à 200 cm^{-1} , les modes internes observés en Raman et calculés par la DFT en utilisant les deux fonctionnelles sont attribués aux librations des méthyles. Le tableau IV.8 montre la comparaison entre les fréquences observées expérimentalement et celles calculées par la DFT, dans cette gamme fréquentielle le désaccord entre les fréquences observées et calculées est assez grand, et ceci peut être expliqué par les erreurs dues à l'approximation harmonique, et aussi par la limitation de l'approximation de Born-Oppenheimer dans le cas de traitement des atomes légers comme les atomes d'hydrogène par exemple. Une étude plus précise en utilisant la diffusion inélastique des neutrons, est utilisée pour mieux comprendre le mouvement des CH_3 dans la molécule de DBM (chapitre V). La Fig IV.9 montre trois modes de vibration attribués aux torsions CH_3 .

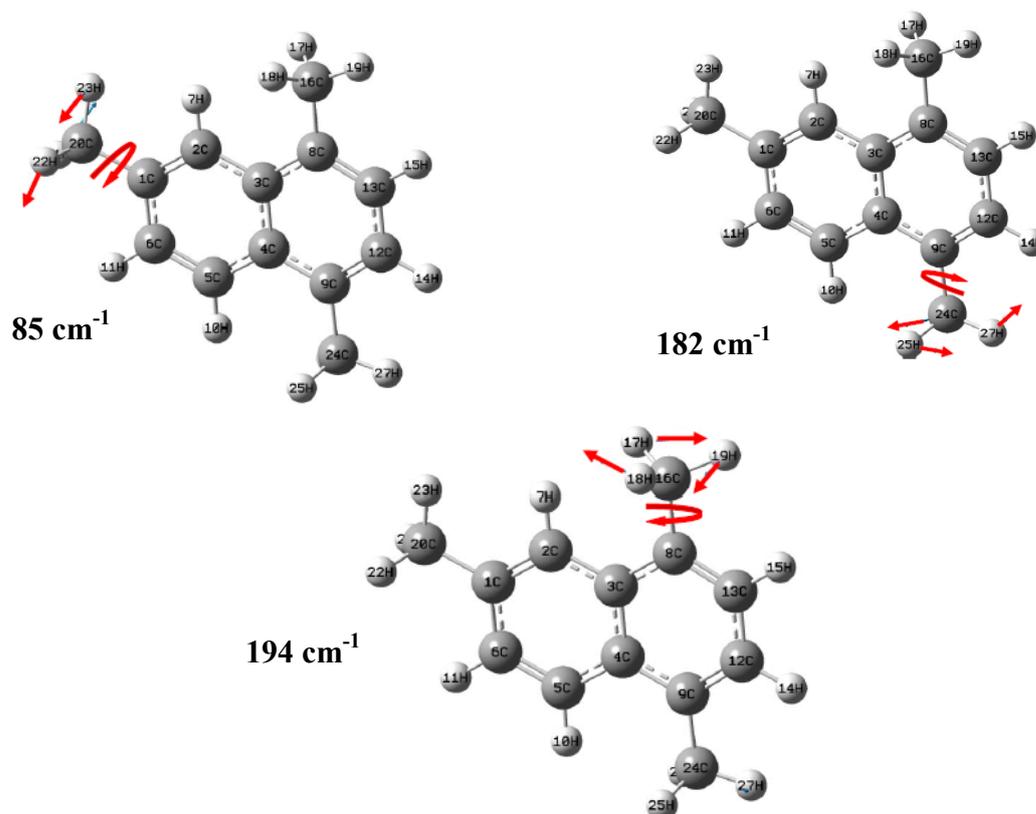


Figure. IV.9. Trois modes de vibration attribués aux torsions CH_3 dans la gamme fréquentielle allant de 80 à 200 cm^{-1} .

Supérieure à 3000 cm^{-1} , on observe des mouvements CH_3 qui correspondent uniquement aux élongations C-H , entre 3000 et 3114 cm^{-1} en IR et entre 2800 et 3115 cm^{-1} en Raman.

Pour cette dernière gamme fréquentielle, les fréquences calculées par la DFT sont globalement supérieures à celles observées expérimentalement (cette différence est de l'ordre 150 cm^{-1} dans la gamme supérieure à 3000 cm^{-1}). Les deux méthodes utilisées dans notre travail montrent que les vibrations d'élongation C-H sont comprises entre 3017 et 3190 cm^{-1} pour la fonctionnelle B3LYP et entre 3045 et 3217 cm^{-1} pour la fonctionnelle MPW1PW91.

La Fig. IV.10 montre deux modes de vibration attribués aux élongations des liaisons C-H des groupes méthyles.

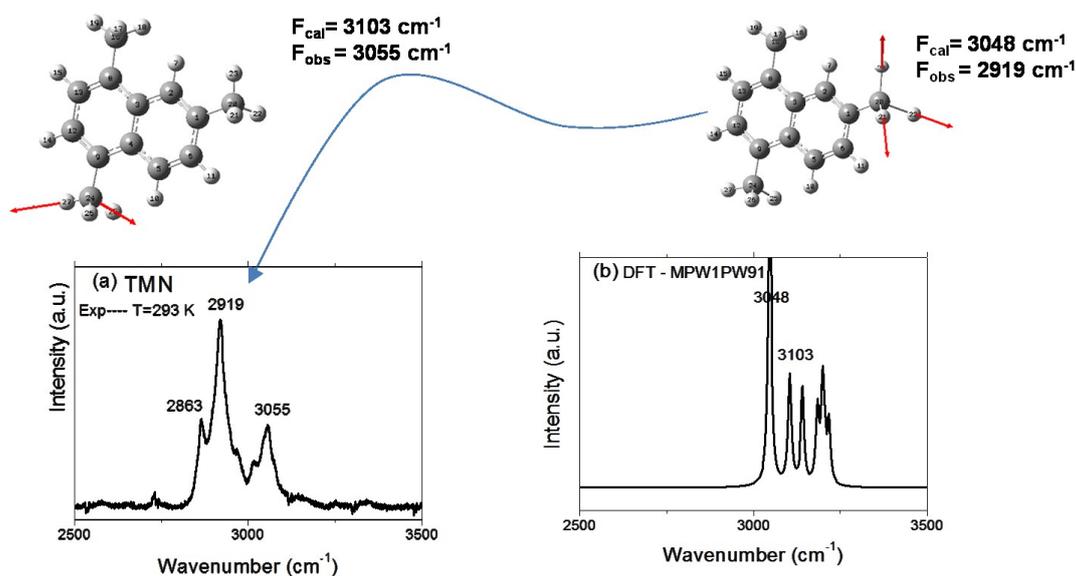


Figure. IV.10. Comparaison du spectre RAMAN expérimental du TMN avec le spectre calculé à partir de DFT en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91/6-311G(d,p); on observe sur la figure deux modes de vibration attribués aux CH_3 .

• Modes de vibration internes des cycles aromatiques

Les fréquences des modes vibrationnels des cycles aromatiques, sont compris entre 400 et 1600 cm^{-1} et correspondent aux liaisons délocalisées $\text{C}=\text{C}$ (1500 - 1700 cm^{-1}), et nous pouvons distinguer aussi les interactions des modes de déformation dans le plan et hors du plan des liaisons C-H avec les modes d'élongation $\text{C}=\text{C}$, ces interactions sont situés dans la plage de fréquence (700 - 1500 cm^{-1}).

Tableau. IV.8. Comparaison des fréquences mesurées et calculées du TMN (cm^{-1}).

N°	Symétrie	Fréquences Exp RAMAN	Fréquences Exp IR	B3LYP	MPW1PW91	Attributions et distribution en énergie (PED) %
1	A''	83		85	85.	tors Me20 (81%)
2	A''	105		98	99	tors Me20 (30%), τ Ring (50%)
3	A''	123		121	122	tors Me16 (9.2%),tors Me24 (16.3%), τ Ring (60%)
4	A''	166		159	160	tors Me20 (23%),tors Me16 (11.5%),tors Me24(17%)
5	A''			182	185	tors Me16 (13.5%),tors Me24(63.5%)
6	A''			194	199	tors Me16 (60 %),tors Me24(19.2%)
7	A'	222		215	214	β 29,6 % (C1-C20)+(C8-C16)+(C9-C24)
8	A''	277		273	274	γ 23.4 % (C-H10)+(C-H11)+(C-H14)+(C-H15)+(C-H7)
9	A'	299		296	296	β 35 % (C1-C20)+(C8-C16)+(C9-C24)
10	A''	340		342	344	γ 11.2 % (C8-H16), γ 18.6 % (C9-C24)
11	A'	353		350	348	β 35 % (C1-C20)+(C8-C16)+(C9-C24)
12	A''	416		427	428	γ (10 %)C-H7+ C-H10+ C-H15, tors ring 60%
13	A'	441		444	445	β C4-C9-C24 (5%), β C4-C9-C12(4%), β C3-C8-C13(5.2%)
14	A'	465		470	471	β C4-C9-C24 (5.1%), β C4-C9-C12(5.4%), β C-C1-C20(8.7%)
15	A''	508		507	508	γ C-H ring (21.5)
16	A'	527		518	516	β C8-C16 (11.4%), β C9-C24(8.9%), β C1-C20(4.3%)
17	A'			536	538	sciss ring (65%)
18	A''		609	589	591	ring torsional (65%)
19	A''	633	638	649	652	ring torsional (70%)
20	A'	708		701	707	v stretching C1-C20(7.1%), β C1-C6-C5 (20%)
21	A'			721	726	β C1-C2-C3 (13.3%), β C4-C5-C6 (14.5%)
22	A'	735	744	743	749	β C8-C13-C12 + C9-C12-C14 (30 %)
23	A''		757	788	790	γ 6.5 % (C5-H10), γ 7.6 % (C2-H7), γ 5.4 % (C6-H11)
24	A''	825	819	822	827	γ [C-H]ring (60%)
25	A''		842	841	847	γ [C-H] ring (64%)
26	A''	899		896	899	γ C2-H7 (28.8 %)
27	A'			917	927	v stretching C1-C20(6 %), ring (60%)
28	A''	940		944	953	γ C13-H15 (15.1%), γ C12-H14 ring (15.2%)
29	A'	956		957	962	γ C-H Me (33.1%)
30	A''		987	972	982	γ 17.6 % (C5-H10), γ 25.1 % (C6-H11)
31	A'	1001		1019	1019	γ CH Me16+Me24 (35.1%)
32	A'		1025	1021	1022	γ CH Me20 (60.1%)
33	A''	1057		1060	1060	γ CH Me24 (30.6%)
34	A''	1064		1062	1062	γ CH Me16(30%)
35	A''			1062	1062	γ CH Me20(28.6%)
36	A'			1072	1079	γ CH Me24(28.8%)
37	A'		1085	1084	1092	γ CH Me16(15.3%), β C2-H7 (4.4%)
38	A'	1162	1164	1166	1178	sciss C13-H15+C12-H14 (30%)
39	A'	1200	1186	1188	1191	sciss C5-H10+C6-H11 (26.1%)
40	A'	1216	1213	1219	1232	sciss C2-H7+C6-H11 (26.5%)
41	A'		1240	1243	1262	sciss C12-H14+C13-H15 (22.3%)

42	A'	1274	1286	1277	1284	rock C12-H14+C13-H15 (23.3%)
43	A'		1297	1300	1302.	β C2-H7 (12.4%), β C5-H10 (11.9%)
44	A'	1364	1359	1360	1377	β C12-H14 (5.1%), β C13-H15 (6.4%), ring (60%)
45	A'	1380		1388	1398.	v stretching C1-C20(6.3 %),rock C5-H10+C6-H11 (13.5%)
46	A'		1400	1393	1410	β C2-H7 (9%), β C6-H11 (8.8%)
47	A'	1414	1411	1414	1413	γ CH Me20(65%)
48	A'			1415	1418	γ CH Me24(52%)
49	A'		1430	1417	1428	γ CH Me16(51%)
50	A'	1461	1456	1461	1474	β C2-H7 (8.7%), β C5-H10 (8.1%), β C12-H14 (8.1%)
51	A'			1473	1483	β C13-H15 (8.7%), wag Me20 (14.8%), wag Me16 (10 %)
52	A'			1485	1485	wag Me20 (76.8%)
53	A'			1487	1486	wag Me24 (75.9%)
54	A'		1488	1488	1487	wag Me16 (70.0%)
55	A'			1498	1497	wag Me20 (24.8%),wag Me24 (28.5%), wag Me16 (29.6%)
56	A'			1504	1508	wag Me20 (30.4%),wag Me24 (35.5%)
57	A'	1514		1509	1519	wag Me16 (36.2%),wag Me24 (23.0%)
58	A'	1588		1548	1569	v C1C6 (6.1%), γ C5H10 (9.5%), γ C6H11 (11.2%)
59	A'	1624		1628	1659	γ C13H15 (7.3%), γ C12H14 (6 %), γ C2H7 (5%)
60	A'		1658	1643	1669	v C12C9 (6.8%), v C8C13 (6.2%), γ C12H14 (9.4%), γ C13H15 (8.7%)
61	A'		1697	1666	1696	v C1C2 (5.6%), v C5C6 (6.1%), γ C6H11 (7.9%), γ C2H7 (10.3%), C5H10 (8.5%)
62	A'	2863	2944	3017	3045	v C-H Me24 (46.2%), v C-H Me16(41.6%)
63	A'			3018	3045	v C-H Me24 (38.0%), v C-H Me16(42.3%)
64	A'			3019	3048	v C-H Me20 (74.40%)
65	A'	2919		3063	3102	v C-H Me16 (69.2%)
66	A'			3063	3103	v C-H Me24 (71.5%)
67	A'			3066	3107	v C-H Me20 (72.8%)
68	A'	3055		3102	3140	v C-H Me20 (72.5%)
69	A'			3103	3141	v C-H Me24 (69.9%)
70	A'			3103	3141	v C-H Me16(61.7%)
71	A'			3151	3182	v C13-H15 (36.3%), v C12-H14(32.5%)
72	A'			3154	3185	v C6-H11 (53.9%), v C5-H10(14.9%)
73	A'			3168	3199	v C13-H15 (35.5%), v C12-H14(39.7%)
74	A'	3115	3114	3180	3205	v C2-H7(61.3%), v C5-H10 (7%)
75	A'			3190	3217	v C6-H11(15.1%), v C5-H10 (54%), v C2-H7 (6.3%)

γ (out-of-plane bending), wag (wagging), β (in-plane bending), τ (ring torsional), v (stretching), sciss (scissoring= cisaillement), rock (rocking= bascule)

IV.4. Conclusion

Dans le cas des dérivés naphthalènes : TCIN et TMN les calculs de la DFT permettent d'un côté de trouver les optimisations géométriques de chacune des deux molécules, et de l'autre, de calculer leurs fréquences de vibration internes et principalement leurs attributions sur toute la gamme fréquentielle allant de 0 à 3500 cm^{-1} .

Des spectres expérimentaux IR et Raman ont été enregistrés à la température ambiante, puis ils ont été examinés afin d'attribuer les modes propres de vibration pour chaque molécule.

L'attribution des modes de vibration de CH_3 dans le cas du TMN peut être déduite par comparaison avec les spectres du TCIN. Nous avons remarqué que, pour les deux molécules, l'accord entre les fréquences mesurées et les fréquences calculées est très bon dans la gamme de 200 à 2800 cm^{-1} , il est de l'ordre de 3%, il était moins bon pour la gamme à basse fréquences, ce désaccord revient à la limitation de l'approximation de Born-Oppenheimer et par conséquent la limitation de la DFT pour les traitements des atomes légers comme les atomes d'hydrogène. En réalité nous avons prédit dès le début et avant même d'effectuer nos calculs ce désaccord, et c'est pour cette raison que nous avons pensé à effectuer une étude complète liée directement aux mouvements des torsions des groupements méthyles dans la molécule du DBM et sans avoir recours aux approximations de la DFT, c'est-à-dire en résolvant l'équation de Schrödinger pour calculer l'éclatement tunnel des CH_3 et/ou CD_3 et puis le comparer avec celui observé grâce à la diffusion inélastique des neutrons, et cela loin des approximations de la DFT.

Une telle étude nécessite un choix bien particulier de l'échantillon et donc un environnement bien spécifique de rotateur, car dans le cas d'une grande barrière de potentiel (>20 meV), l'éclatement tunnel Δ_0 devenu infiniment petit et par conséquent, il sera inaccessible aux neutrons, ces conditions sont bien remplies dans le cas du DBM et tous les résultats expérimentaux avec les calculs seront présentés dans le chapitre V.

Chapitre V

**Effet tunnel du CH_3 et/ou CD_3
dans les mélanges isotopiques du
dibromomésitylène**

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les résultats expérimentaux obtenus à partir des expériences de la diffusion inélastique des neutrons pour étudier l'effet tunnel des groupements méthyles. Les composés ont été sélectionnés suivant le type de l'expérience que nous avons choisi, le dibromomésitylène hydrogéné DBM^{H} et son analogue deutéré DBM^{D} représentent de bons candidats pour la diffusion inélastique de neutrons, parce qu'on a déjà des informations sur l'éclatement tunnel du groupement CH_3 qui se retrouve entre les deux atomes de brome [7], et aussi sur la barrière de potentiel (chapitre I).

Dans un premier temps, nous présenterons de nouveaux spectres de DBM^{H} à différentes températures, ces spectres sont enregistrés sur le spectromètre IRIS en Angleterre, ensuite, nous passerons aux spectres tunnels des produits deutérés, et nous finirons par les spectres des mélanges isotopiques du DBM^{H} dans le DBM^{D} .

L'objectif de ce chapitre est de bien comprendre le comportement de chaque rotateur que ce soit CH_3 ou CD_3 d'une part en fonction de la température et d'autre part en fonction de la concentration.

V.2. Préparation des échantillons

Le DBM^{H} est un produit commercial, quelques grammes (~ 7 g) ont été purifiés en utilisant la méthode de sublimation, cette opération a été effectuée au sein du laboratoire Science chimique de Rennes. Le DBM^{D} deutéré a été synthétisé par bromation contrôlée de mésitylène deutéré MES^{D} , le pourcentage de deutérium était 98,5%.

Plusieurs bromations ont été faites, chaque fois 10^{-2} mol du MED^{D} est mélangé avec 2×10^{-2} mol du tribromure de tétrabutylammonium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NBr}_3$) et $1,3 \times 10^{-2}$ mol du dichlorure de zinc ZnCl_2 dans une mole de l'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Le mélange était chauffé quatre heures à la température 70°C .

Le DBM^{D} est extrait de l'éther de pétrole et purifié ensuite par chromatographie sur silice, puis par cristallisation dans l'acétone à la température ambiante. Le rendement final est d'environ 80%. Le produit final est analysé par spectrométrie de masse et sa pureté est de l'ordre 98,9%.

Pour obtenir des mélanges avec une quantité suffisante de poudre, les deux matériaux isotopiques sont dissous dans le chloroforme à 33°C, le solvant s'évapore à 15°C pour donner des petits cristaux blancs. Enfin, nous avons préparé cinq fractions : une pour DBM^{H} , trois pour les mélanges 12%, 25%, 66% du DBM^{H} dans le DBM^{D} , et une pour le DBM^{D} . Les cinq échantillons sous forme de poudre ont été chargés dans des porte-échantillons cylindriques en aluminium de 5 cm de longueur et 1 cm de diamètre.

V.3. Études expérimentales

V.3.1. Effet tunnel du groupement CH_3 dans le DBM^{H}

La première étude de l'effet tunnel du DBM^{H} a été effectuée par Meinel et al [7] dans l'intervalle d'énergie de 0 à 1.2 meV. Dans cette partie du travail il sera présenté des mesures dans la gamme d'énergie de -0.5 à $+0.5$ meV. Les spectres sont enregistrés sur le spectromètre IRIS en Angleterre avec une résolution de 16 μeV . La Fig V.1 montre trois spectres mesurés aux différentes températures, l'éclatement tunnel du groupement méthyle Me_2 à 1.9 K est de l'ordre de 0.38(3) meV, cette valeur est identique à celle publiée par Meinel et al [7].

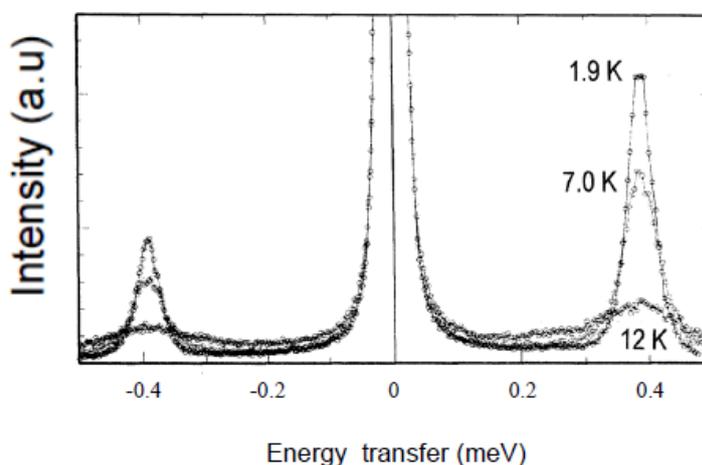


Figure. V.1. Spectres tunnels du DBM^{H} mesurés sur IRIS en Angleterre à différentes températures.

Les spectres indiquent clairement qu'il n'y a pas de déplacement des excitations tunnels en fonction de la température. En ce qui concerne les intensités des pics inélastiques, il est bien remarquable que la fonction de diffusion $S(Q, W)$ est proportionnelle à l'inverse de la largeur à mi-hauteur w^{-1} . La variation de $\ln(w)$ en fonction de $1/T$ est représentée sur la Fig. V.2.

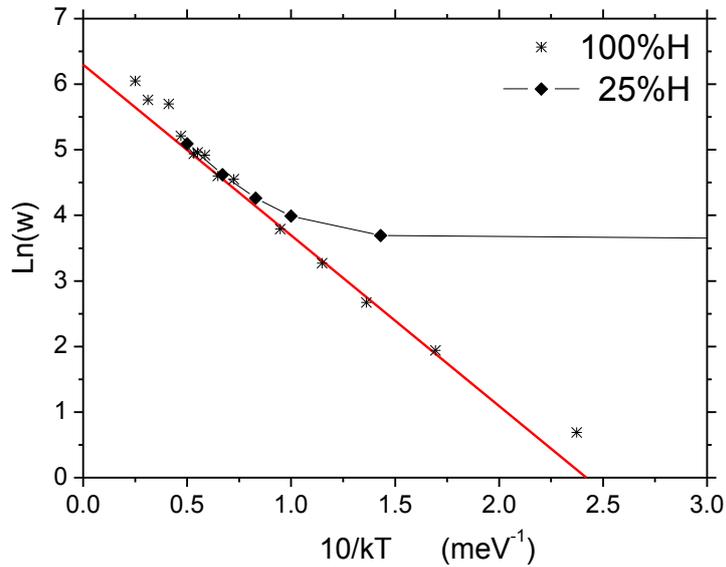


Figure. V.2. La variation de la largeur de la raie $\ln(w)$ en fonction de $1/T$, (*) DBM^H pur et \blacklozenge 25% DBM^H dans DBM^D .

La pente de la courbe (la droite en rouge) donne l'énergie d'activation $\sim 2.6(1)$ meV, cette valeur correspond à celle des transitions $0^E \leftrightarrow 1^A$ dans le DBM^H . L'élargissement de l'excitation tunnel est liée aux populations des niveaux d'énergie de symétrie E , cette population augmente quand la température augmente.

V.3.2. Effet tunnel du groupement CD_3 dans le DBM^D

La Figure V.3. montre le spectre tunnel du DBM^D à 1.7 K, ce spectre a été enregistré sur le spectromètre MARS en suisse, sa résolution instrumentale est de 13 μ eV, la gamme de transfert d'énergie allant de -0.2 à 0.2 meV, le pic élastique (le pic central) apparaît à 0.00 meV, c'est-à-dire sans échange d'énergie, ce qui correspond aux deux transitions $E_{01} \leftrightarrow E_{02}$, alors que les pics inélastiques sont observés à $\Delta_{obs} = 67 \pm 2 \mu$ eV, ce qui correspond aux deux transitions $0^A \rightarrow 0^E$ (gain d'énergie) et $0^E \rightarrow 0^A$ (perte d'énergie).

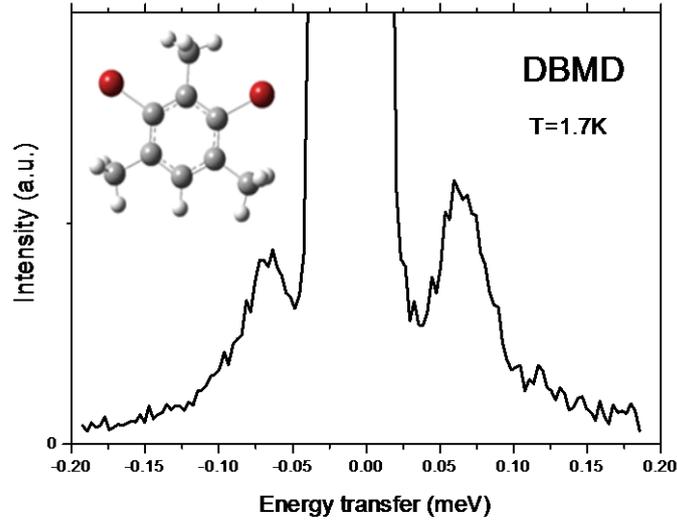


Figure. V.3. Spectre tunnel du DBM^D mesuré sur le spectromètre MARS à 1.7 K.

Le traitement des intensités collectées au niveau du spectromètre MARS est traité par le programme DAVE [55], où il est observé les mêmes réflexions 11-2, 211, 201, 200, 131, 12-1, 111, que ce soit dans le DBM^H , le DBM^D ou dans les mélanges isotopiques, Nous avons confirmé alors que les mailles cristallines de DBM^H et DBM^D sont identiques et par conséquent ils ont la même structure cristalline.

Ce résultat nous a permis préalablement de dire que la valeur de l'éclatement tunnel observée sur le spectre tunnel du DBM^D est attribuée au groupement méthyle Me_2 (c'est-à-dire le groupement CD_3 situé entre les deux atomes de brome), mais pour confirmer une telle hypothèse, il faudra prédire et tester le potentiel vu par le groupement Me_2 dans la molécule de DBM^D .

En se basant sur le potentiel proposé par Meinnel pour le DBM^H [7] et en substituant la constante de rotation B_{CH_3} par B_{CD_3} dans l'équation de Schrödinger :

$$\left[-B_{CD_3} \frac{\partial^2}{\partial^2 \phi} + V(\phi) \right] \psi = E_{CD_3} \psi \quad (V.1)$$

Où : $B_{CH_3} = 2B_{CD_3} = 0.655 meV$

Il est trouvé que :

$V(\phi) = 11\{0.24 \cos(3\phi) + 0.76 \cos(6\phi + 165)\}$ meV est le potentiel proposé par Meinel pour le DBM^H pur.

Le résultat de calcul de l'éclatement tunnel de l'état fondamental du groupement méthyle CD₃ dans la molécule du DBM^D, donne la valeur $\Delta_{\text{cal}} = 69 \mu\text{eV}$ qui est en bon accord avec la valeur observée $\Delta_{\text{obs}} = 67 \pm 2 \mu\text{eV}$.

Ce résultat nous montre que, d'un côté les contributions intra et intermoléculaire sont pratiquement les mêmes dans DBM^H ainsi que dans le DBM^D, et par conséquent le même potentiel d'ordre six est capable d'interpréter les spectres INS des deux composés, et d'un autre côté, le modèle de la particule isolée fonctionne très bien à très basse température ≈ 2 K que ce soit pour le DBM^H ou le DBM^D, et donc, l'effet de la substitution du CH₃ par CD₃ ne change pas le comportement du Me₂, contrairement à ce qui a été observé dans le cas du 4MP [12-13] et LiAc [37].

Le modèle de la particule isolée est parfaitement applicable vers ≈ 2 K pour le DBM^D, et la question logique que nous avons posée par la suite est la suivante : quelle est l'influence de la température sur l'excitation tunnel de CD₃? C'est-à-dire est ce qu'il est possible d'observer un déplacement de pic tunnel vers les fréquences les plus basses quand on augmente la température comme dans les cas du γ -picoline et LiAc7h [12-13, 37].

Et pour répondre à cette question, nous avons réalisé une série d'expériences INS sur le DBM^D en fonction de la température.

V.3.3. Effet tunnel du groupement CD₃ en fonction de la température

En utilisant les mêmes conditions expérimentales précédentes, nous avons lancé une série de mesures des spectres tunnel du DBM^D en fonction de la température, la Fig.V.4 montre les cinq spectres tunnel mesurés aux températures : 1.7, 2.7, 4.0, 5.5 et 10 K.

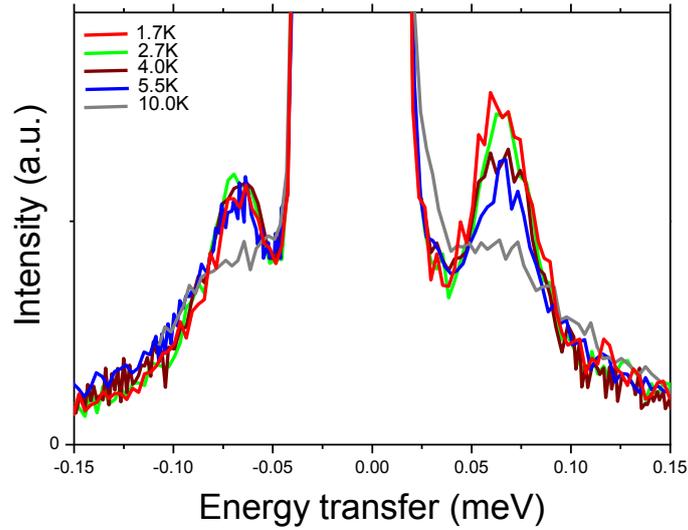


Figure. V.4. Indépendance en température des spectres INS du DBM^D.

Il n'y a pas de déplacement significatif des pics tunnel lorsque la température augmente de 1.7 à 10 K.

Cette constatation peut s'expliquer par deux manières, l'une en utilisant le modèle de Hewson [107] et l'autre en se basant sur le modèle de la particule isolée sans aucun couplage avec les phonons :

Le formalisme de Hewson [108] décrit le déplacement du pic en fonction de la température de la façon suivante :

$$\Delta(T) = \Delta_0 - \Delta_1 \exp\left(-\frac{E_s}{KT}\right) \quad (V.2)$$

Où Δ_0 et Δ_1 sont les éclatements tunnel de l'état fondamental et du premier niveau torsionnel, et E_s est l'énergie d'activation.

Dans notre cas la valeur $\Delta(T) \approx \Delta_0$ reste constante dans la gamme de température de 1.7 à 10 K car le terme : $\Delta_1 \exp\left(-\frac{E_s}{KT}\right) \ll \Delta_0$, et donc pour pouvoir remarquer un déplacement significatif, il est nécessaire de faire des mesures aux températures plus élevées, et cela pose un autre problème qui concerne la disparition des pics à cause

de leur élargissement trop rapide. À la température 10 K les pics inélastiques sont presque disparus, ce qui nous a obligé d'arrêter les mesures à cette température.

Ce phénomène peut aussi s'expliquer par le modèle de la particule isolée où le groupement méthyle Me_2 est considéré isolé de son environnement thermique et se trouve dans un potentiel similaire à celui proposé par J. Meinel.

En ce qui concerne le phénomène d'élargissement des pics avec la température, Hewson [107] a proposé un formalisme qui donne l'élargissement du pic $\delta\Gamma$ par la relation suivante :

$$\delta\Gamma \approx \Gamma_1 \exp\left(-\frac{E_\Gamma}{KT}\right) \quad (V.3)$$

E_Γ : C'est l'énergie d'activation qui s'apparente à l'énergie du premier niveau torsionnel.

Γ_1 : est déterminé à partir de l'ajustement des spectres expérimentaux.

On voit clairement dans la relation (V.3), que si la température augmente l'élargissement du pic augmente aussi.

Les résultats précédents, permettent de conclure que le comportement thermique du groupement CD_3 dans le DBM^{D} pur est le même que celui de CH_3 dans le DBM^{H} pur, et donc dans les deux cas l'effet de la température n'apparaît que sur l'élargissement des pics, et par conséquent la barrière du potentiel vue par les groupements CD_3 et CH_3 dans les deux composés ne dépend pas de la température.

V.4. Effet tunnel des groupements CH_3 et CD_3 dans les mélanges isotopiques

Il est nécessaire de rappeler l'énorme différence entre les sections efficaces entre les protons et les deutérons. A la même concentration, l'intensité diffusée par les deutérons est d'environ 27 fois plus petite que celle diffusée par les protons.

Dans le but de confirmer expérimentalement la conclusion précédente, mais cette fois-ci sur le mélange isotopique 25% DBM^{H} + 75% DBM^{D} , nous avons étudié l'effet de la dilution isotopique sur la barrière de potentiel, le spectre tunnel à 1.7 K pour cette concentration est représenté sur la Fig. V.5. L'excitation tunnel du

groupement CH_3 est observée à $337 \pm 3 \mu\text{eV}$ au lieu de $390 \mu\text{eV}$ déjà observée pour DBM^{H} pur, cette diminution est de l'ordre de 3% (cela peut s'expliquer par une petite contraction de la maille cristalline dans le matériau deutéré).

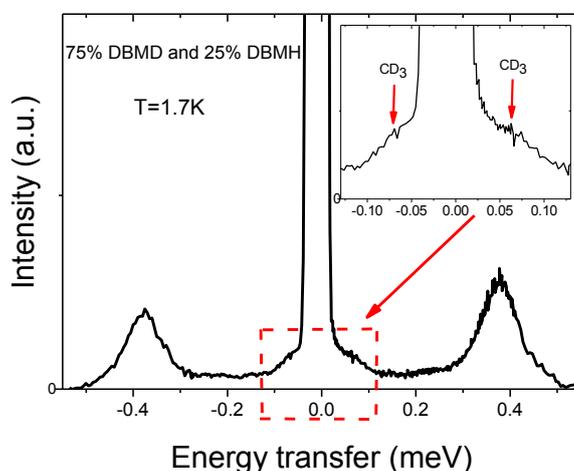


Figure. V.5. Spectre tunnel du mélange isotopique 75% DBM^{D} + 25% DBM^{H} mesuré sur le spectromètre MARS à 1.7 K, Les excitations des groupements Me_2 (CH_3 et CD_3).

En ce qui concerne le groupement CD_3 le spectre montre également une excitation à $67 \pm 2 \mu\text{eV}$ avec un élargissement considérable du pic inélastique, cette valeur est identique à celle observée pour DBM^{D} à 1.7 K. La Fig. V.6 montre l'effet de l'augmentation de la concentration du produit hydrogéné sur l'élargissement des pics des groupements CD_3 à 1.7 K.

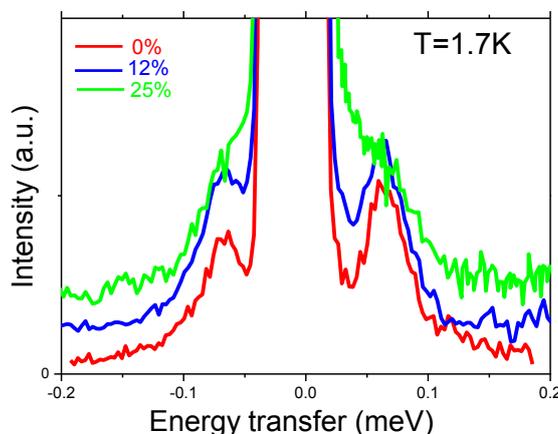


Figure. V.6. Mesure des spectres tunnels du mélange isotopique 75% DBM^{D} + 25% DBM^{H} à différentes concentrations à 1.7 K.

Des mesures ont été faites également pour le groupement CH_3 ; la Figure V.7 montre l'intensité et la forme des pics tunnels à la température 1.7 K pour trois différentes concentrations dans les proportions 12, 25 et 66% du DBM^{H} dans DBM^{D} . Lorsque la concentration augmente l'intensité des pics augmente et la largeur à mi-hauteur de l'excitation reste presque constante.

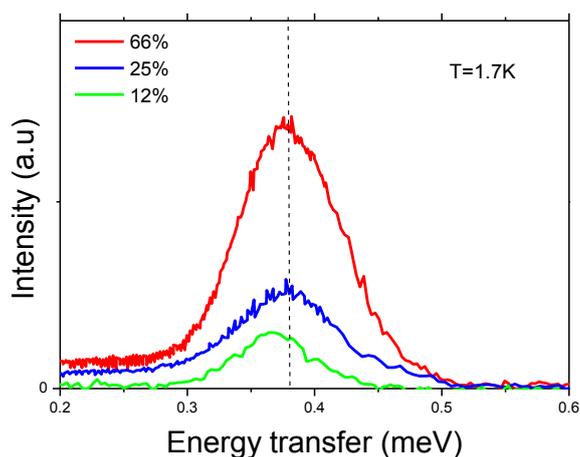


Figure. V.7. Pics du CH_3 en fonction de la concentration du CH_3 à 1.7 K.

Il est clair que la position de l'excitation reste constante quelle que soit la concentration du produit hydrogéné dans le mélange. Ce résultat est un autre argument pour dire qu'il n'y a pas de couplage entre les groupements: $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CD}_3$ et $\text{CD}_3\text{-CD}_3$ dans les mélanges isotopiques et par conséquent, le modèle de la particule isolée est parfaitement capable d'interpréter non seulement la dynamique des groupements CH_3 et CD_3 dans les produits purs (DBM^{H} et DBM^{D}) mais aussi leur dynamique dans les mélanges isotopiques [108].

La Fig V.8 montre la variation de l'excitation tunnel en fonction de la concentration dans les composés 4MP, DBM et LiAc. L'excitation tunnel du groupement CH_3 a été observée à 0.517 meV dans le cas du 4MP, cette valeur décroît à 0.350 meV à la concentration 5% de produit hydrogéné dans le produit deutéré. Ce résultat donne un argument en faveur de la possibilité du couplage entre les rotateurs, car les groupements méthyles dans le cristal sont équivalents et aussi ils sont alignés le long de l'axe c avec des distances très courtes $\approx 3.5 \text{ \AA}$. La Fig. V.8 montre aussi une variation importante de l'excitation tunnel dans le cas du LiAc (courbe B). On explique cette observation en se basant toujours sur les structures

cristallines des deux composées. Dans le cas du 4MP, la maille est quadratique avec un groupe d'espace $I41/a$ et l'axe de rotation d'ordre quatre est parallèle à l'axe c , et en même temps les groupes méthyles sont en position face à face (sous forme des paires). Dans le cas de l'acétate de lithium l'axe de rotation d'une paire est parallèle à l'axe a avec une distance de l'ordre de 4.4 Å entre les plus proches voisins.

Il est assez remarquable que cette grande similitude de la structure cristalline donne son effet sur la dynamique des groupements méthyles de ces deux composés; les rotateurs CH_3 et CD_3 dans le γ -picoline et le LiAc ne sont pas indépendants car la rotation de l'un modifie le potentiel sondé par l'autre, et par conséquent le modèle de rotateurs couplés est le mieux adapté pour interpréter leurs spectres tunnels.

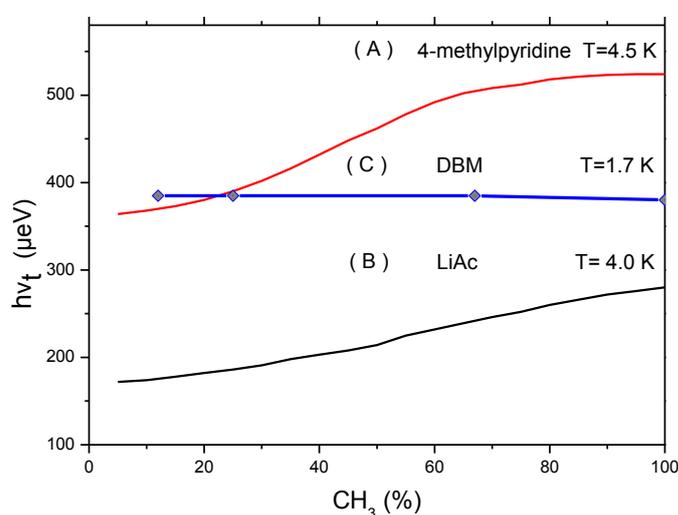


Figure. V.8. La Variation de l'excitation tunnel en fonction de la concentration de CH_3 : (A) γ -picoline, (B) LiAc et (C) DBM.

En ce qui concerne le cas du DBM, la molécule contient trois groupements méthyles qui sont inéquivalents, la maille est monoclinique et cristallise dans le groupe d'espace $P21/n$ avec quatre molécules par maille. Quand on examine en détail l'empilement de trois molécules consécutives (Figure V.9), on observe que dans le cristal les groupements méthyles équivalents Me_2 (groupements désordonnés qui sont caractérisés par la même barrière de potentiel qui est extrêmement faible par rapport aux autres groupements méthyles Me_4 et Me_6) sont loin les uns des autres, ce qui empêche le couplage entre eux, car le couplage ne peut être possible que dans

le cas des groupements méthyles possédant des barrières de potentiel de même ordre de grandeur avec des distances courtes qui les séparent.

En d'autres termes, l'expérience de diffraction des neutrons à 14 K [20] (Chapitre I) montre que le méthyle Me_2 est soumis à une barrière de potentielle faible par rapport aux autres groupements Me_4 et Me_6 , cette barrière a été déjà estimée [7] et a comme origine la faible contribution des interactions intramoléculaires en raison de la symétrie (Me_2 est bien protégé par les deux atomes de bromes placés symétriquement par rapport à l'axe de rotation du groupement Me_2). En plus, une contribution supplémentaire (origine de potentiel d'ordre six) résulte des interactions intermoléculaires (les faibles interactions de Me_{2B} avec les deux atomes d'hydrogènes H_{5C} et H_{5A}).

Les autres groupements méthyles Me_4 et Me_6 sont bien localisés et cela à cause de la grande barrière de potentiel qui a comme origine les fortes interactions intramoléculaires.

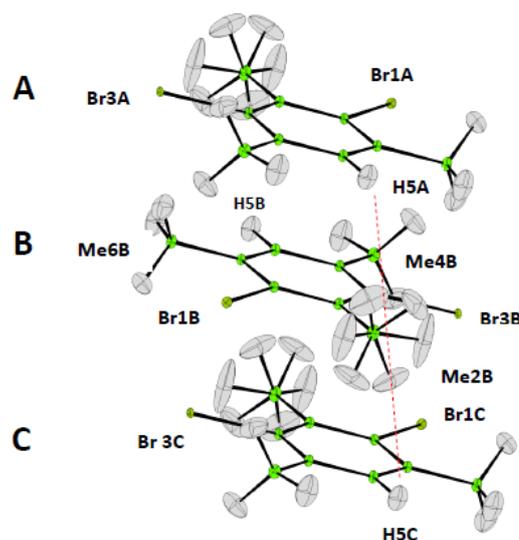


Figure V.9. Empilement de trois molécules consécutives du DBM suivant l'axe (a) à 14 K.

Pour toutes ces raisons le méthyle Me_2 dans le DBM est considéré comme un des plus rares rotateur à l'état solide qui se comporte comme un rotateur libre et sans couplage.

La Figure V.10 montre la projection de la structure cristalline du DBM sur le plan (*ac*), on observe clairement que les méthyles Me₂, Me₄ et Me₆ sont proches mais ne sont pas équivalents, ce qui ne laisse aucune possibilité de couplage.

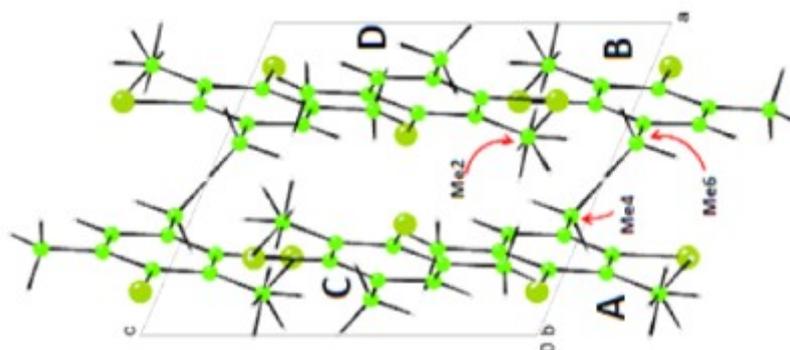


Figure. V.10. Projection de la maille cristalline du DBM^H sur le plan (*ac*).

Ces trois exemples des molécules 4MP, LiAc et du DBM montrent la forte corrélation entre la structure cristalline et la dynamique des groupes méthyles. Dans le cristal du DBM, les cartes de densité nucléaire établies par la diffraction neutronique montrent l'existence d'un désordre dynamique du Me₂ à cause de la faible barrière de potentiel résultant de la symétrie; et tous les spectres de la diffusion des neutrons que nous avons présentés jusqu'à maintenant confirment l'impossibilité du couplage entre les groupements méthyles dans le cristal. Nous avons remarqué également qu'il n'y a pas de déplacement des pics en fonction de la température pour le produit hydrogéné pur DBM^H, et dans l'objectif d'ajouter une autre preuve, nous présenterons les spectres INS de pic CH₃ pour le mélange isotopique 25% DBM^H en fonction de la température.

V.4.1. Pics tunnels du groupement CH₃ dans le mélange isotopique 25% DBM^H en fonction de la température

Les spectres de pic tunnel du groupe CH₃ ont été enregistrés à 1,7, 7,0, 10,0, 12,0, 15,0 et 20,0 K, qui correspondent aux transitions entre les niveaux d'énergies 0^A et 0^E, la valeur de l'excitation tunnel est constante $\sim 380 \pm 4 \mu\text{eV}$, c'est-à-dire, il n'y a pas déplacement significatif par rapport à l'excitation de CH₃ dans le DBM^H pur.

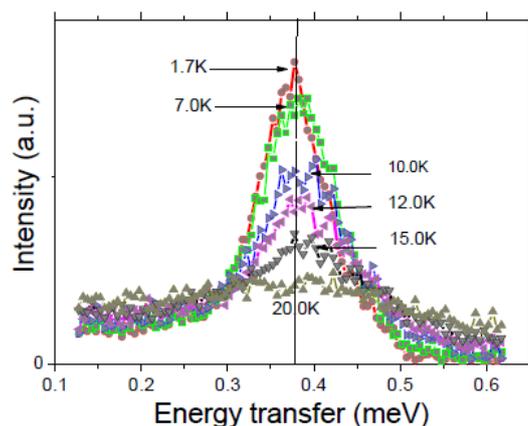


Figure V.11. Pics du CH_3 en fonction de température pour la concentration 25% DBM^{H} dans DBM^{D} .

Les pics sont bien représentés par des laurentziennes, leurs élargissements en fonction de l'inverse de la température sont donnés sur la Fig. V.2 par des croix. On observe également que la conversion de spin est très lente au-dessous de 7.0 K.

V.4.2. Calcul de la hauteur de la barrière de potentiel des différents méthyles dans la molécule isolée du DBM^{H}

Nous avons fait un calcul de la DFT en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311⁺G (d, p) [109] afin d'évaluer la barrière de potentiel des différents groupes méthyles dans la molécule isolée du DBM^{H} . Le principe du calcul est le suivant : En fixant l'angle dièdre formé par une liaison C-H d'un groupement méthyle et la liaison voisine $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}$ de cycle benzénique afin d'affiner toutes les autres coordonnées pour aboutir à l'énergie minimale de conformation.

Le résultat de calcul a montré que les deux groupements méthyles Me_4 et Me_6 situés entre une liaison C-H et une liaison C-Br sont fortement gênés (soumis à une barrière $\sim 61,2$ meV). Alors que le groupe méthyle Me_2 (situé entre les deux atomes de brome) est soumis à une barrière de l'ordre de 5.1 meV.

Ce résultat montre bien l'influence de l'environnement sur la barrière de potentiel et par conséquent sur l'éclatement tunnel des groupements méthyles.

V.5. La forme de la barrière de potentiel (Potentiel de Meinnel)

D'après les résultats expérimentaux précédents, nous avons confirmé que les deux rotateurs CH_3 et CD_3 sont considérés comme des rotateurs unidimensionnels (modèle de la particule isolée) et se trouvent dans le même potentiel. Les barrières de potentiel vus par chaque méthyle ont été estimées en utilisant les calculs de la DFT, en tenant compte, d'une part, des interactions intramoléculaires entre les atomes d'hydrogènes du méthyle Me_2 et les atomes de leurs environnement, et d'autre part, des interactions intermoléculaires. Le calcul de la barrière de potentiel vu par chaque méthyle Me_2 lors de sa rotation autour de son axe ternaire donne le potentiel qui gêne son mouvement dans le cristal. La Fig. V.12 montre la barrière de potentiel ainsi que les niveaux d'énergies calculés en utilisant la barrière de potentiel proposée par Meinnel et al [7]: $V(\phi) = 5.28/2(1 - \cos(3\phi)) + 16.72/2(1 - \cos(6\phi + 165))$.

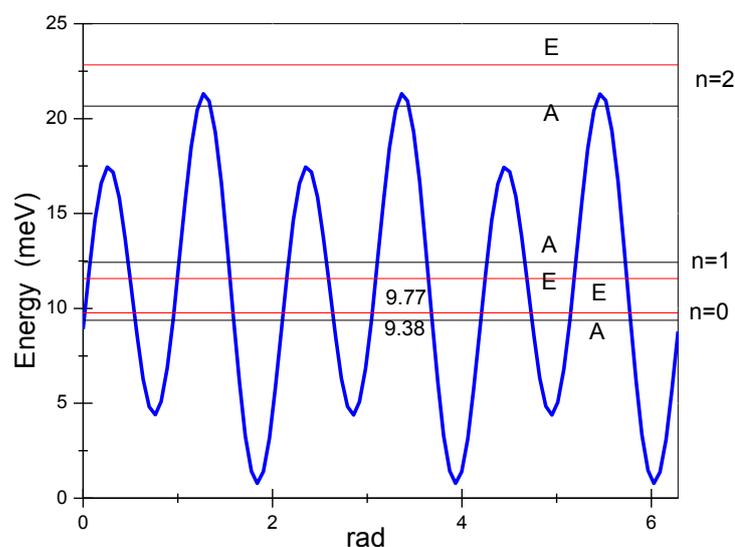


Figure. V.12. Barrière de potentiel d'ordre six ainsi que les niveaux énergies calculés pour le Me_2 dans le DBM^H , $\Delta_{cal} = 390 \mu\text{eV}$.

V.6. Conclusion

La molécule de DBM contient trois groupements méthyles inéquivalents, les calculs de la DFT et les expériences de la diffraction des neutrons montrent que le groupement méthyle le moins gêné est celui situé entre les deux atomes de bromes. Contrairement à ce qui a été observé dans les molécules du 4-méthylpyridine et du l'acétate de lithium hydraté LiAc, dans le DBM il n'y a pas de couplage entre les groupements méthyles.

L'éclatement tunnel du groupement méthyle Me_2 dans le produit hydrogéné pur DBM^{H} est observé à $388 \pm 3 \mu\text{eV}$, une valeur de $390 \mu\text{eV}$ a été calculée en utilisant le potentiel proposé par Meinel et al [7], ce potentiel est caractérisé par $V_3 = 5.28 \text{ meV}$, $V_6 = 16.72 \text{ meV}$ et $\varphi = 165^\circ$.

Le même potentiel a été utilisé pour prévoir l'éclatement tunnel du groupement méthyle Me_2 dans le produit deutéré en substituant le moment d'inertie I_{CH_3} par I_{CD_3} dans l'équation de Schrödinger, cet éclatement est égal à $69 \mu\text{eV}$.

Des expériences de la diffusion inélastique des neutrons effectuées sur le spectromètre MARS à l'institut Paul Scherrer (PSI) ont confirmé cette prédiction, une excitation bien définie a été observée à $67 \pm 2 \mu\text{eV}$ à 1.7 K. Cette excitation est indépendante de la température dans la gamme 1.7 à 10 K° comme le cas du DBM^{H} .

Pour les mélanges isotopiques 12, 25, 66% DBM^{H} dans DBM^{D} , les spectres INS montrent deux excitations à 380 et $67 \mu\text{eV}$ sans déplacement significatifs par rapport aux excitations observées dans les produits purs pour les groupements CH_3 et CD_3 .

Tous ces résultats confirment que chaque groupement méthyle Me_2 dans le cristal du DBM est considéré non seulement comme un rotateur unidimensionnel quasi libre mais aussi le meilleur exemple représentant le modèle de la particule isolée à l'état solide jusqu'à présent.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était d'étudier d'une manière comparative la dynamique des groupements méthyles et la relation entre structure et dynamique dans des cristaux moléculaires en faisant d'une part, une attribution précise des modes de vibration internes de deux molécules de la famille naphthalène, qui sont la molécule du 1,4,6-trichloronaphthalène (TCIN) et du 1,4,6-triméthylénaphthalène (TMN) et d'autre part, de mieux comprendre la dynamique des groupements méthyles CH_3 et/ou CD_3 attachés à une molécule aromatique à très basse température ($T \sim 1$ K), et là nous avons concentré nos études sur la molécule du dibromomésithylène (DBM).

La première partie de notre travail a consisté à étudier les modes de vibration internes du TCIN et du TMN en utilisant simultanément la spectroscopie IR et Raman à la température ambiante. Ces deux techniques sont complémentaires et mettent en jeu les transitions vibrationnelles et rotationnelles des molécules. Des règles de sélection, basées sur la polarisation et la polarisabilité des molécules étudiées, et des règles de symétries sur les molécules régissent l'activité ou l'inactivité Raman et infrarouge. Mais pour attribuer chaque fréquence expérimentalement observée à un mode de vibration moléculaire, il faut passer par un calcul numérique de constantes de force. Ce calcul a été fait par des techniques *ab-initio* sur molécule isolée en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Nous avons alors calculé les modes de vibration internes du TCIN et du TMN, en utilisant deux différentes fonctionnelles et des bases étendues: B3LYP/6-311G(d,p) et MPW1PW91/6-311G(d,p). L'objectif visé est donc de tester la validité et la précision de la fonctionnelle utilisée en comparant les fréquences calculées avec celles observées expérimentalement en IR et/ou Raman.

Globalement pour les deux molécules, l'accord entre les fréquences mesurées et les fréquences calculées est bon dans la gamme de 200 à 2800 cm^{-1} , il est de l'ordre de 3%. L'accord était moins bon dans la gamme à basse fréquence ainsi que la gamme à haute fréquence, ce désaccord est lié principalement au mouvement des CH_3 .

La problématique des mouvements des groupes méthyles peut être résolue, mais cela exige nécessairement de travailler à très basse température, et aussi d'utiliser des instruments de mesure plus précis que les spectromètres IR et RAMAN, il s'agit donc de la spectroscopie neutronique.

La technique de la diffusion inélastique des neutrons a été utilisée pour étudier le phénomène tunnel du groupement méthyle Me_2 situé entre les deux atomes de brome dans la molécule du DBM. En raison de la symétrie, ce groupement méthyle voit un puits de potentiel peu profond par rapport aux autres groupements Me_4 et Me_6 , ce qui rend l'éclatement tunnel de l'état fondamental mesurable, et donc grâce à ce groupe méthyle des expériences de la diffusion inélastique de neutrons ont été réalisées sur le dibromo-mésitylène hydrogéné (DBM^{H}), le dibromomésitylène deutéré (DBM^{D}) et les mélanges isotopiques à différentes concentrations.

Dans un premier temps, nous avons commencé à analyser et interpréter les spectres de diffusion inélastique des neutrons (INS) dans la gamme d'énergie -500 à +500 μeV . Ces spectres ont été enregistrés sur le spectromètre MARS, au Paul Scherrer Institut (PSI) en Suisse.

À 1.7 K l'éclatement tunnel du Me_2 dans le produit hydrogéné pur DBM^{H} a été observé à $388 \pm 3 \mu\text{eV}$, et une excitation bien définie a été observée à $67 \pm 2 \mu\text{eV}$ pour le DBM^{D} .

Des mélanges à 12, 25 et 66% du DBM^{H} dans du DBM^{D} ont été étudiées également à 1.7 K puis en fonction de la température de 2 K jusqu'à 20 K. La position des excitations observées semble très peu perturbée par la variation de concentration et /ou de température contrairement aux travaux réalisés sur la molécule du γ -Picoline. Dans notre cas, le modèle de la particule isolée « single particle model » convient parfaitement pour l'interprétation.

Enfin, ce travail a permis d'avoir une description précise en utilisant des outils expérimentaux et théoriques du mouvement de grande amplitude des groupements CH_3 et CD_3 dans la molécule de DBM, ainsi que les mouvements de vibration des molécules TCIN et TMN autour de leurs positions d'équilibres.

Références

- [1] F. Boudjada, Thèse de Doctorat d'Etat en Chimie (Etude des Trihalogénomésitylènes : Structure, Vibration Moléculaires, Dynamique des Groupes Méthyles, Université de Rennes1, Rennes, France, 2000.
- [2] W. Press ; Single Particle Rotation in Molecular Crystals, Springer Tracs in Modern Physics, 92, Springer Berlin, 1981.
- [3] D.J. Cavagnat, J. Chim. Phys. 82 (1985) 239-248.
- [4] A.J. Horsewill, Spectrochimica Acta 48A (1992) 379-403.
- [5] M.N. Neumann, M. Plazanet, M. R. Johnson, phys rev B.
- [6] P. Schiebel, A. Hoser, W. Prandl, G. Heger, W. Paulus, P. Schweiss, J. Phys. 6 (1994) 10989.
- [7] J. Meinel, B. Hennion, M. Mani, B. Wyncke , C.J , Carlile ; Physica, B 213 & 214 (1995) 649-651.
- [8] M. R. Johnson, G. j. Kearley, Rev. Phys Chem. 51 (2000) 297-321.
- [9] B. Alefeld, A. Kollmar, B. A. Dasannacharya , J. Chem. Phys. 63, No. 10 (1975) 4415-4417.
- [10] M. Plazanet, M. A. Neumann, H. P. Trammendorff, Chem. Phys. Lett, 320 (2000) 651-657
- [11] M. Plazanet, Thèse de Doctorat d'État en Chimie, (Structure de dynamique quantique de cristaux moléculaires : Spectroscopie et modélisation numérique), Université de Joseph Fourier, France, (2000).
- [12] F. Fillaux , C. J. Carlile, Phys. Rev. B 42 (1990) 5990-6006.
- [13] F. Fillaux, C. J. Carlile, G. Kearley J.Phys. Rev. B 44 (1991) 12280-12293.
- [14] N. Le Calvé N, D. Cavagnat, F. Fillaux, Chem. Phys. Lett. 146 (1988) 549-552.
- [15] K.J. Abdel, S. Clough, C. J. Carlile, B. Rosi, R. C. Ward, Chem. Phys. Letts 141 (1987) 215.
- [16] A. E. Zweers, H.B. Brom, W. J. Huiskamp, Phys. Lett . 47A (1974) 347-348.
- [17] J. Haupt. Phys Letters 38 A (1972) 389.
- [18] J. Haupt , Z. Naturforsch, 28 A (1973) 98.
- [19] A. Péneau, M. Gourdji, L. Guibé, Journal of Molecular Structure, 111 (1983) 227-232.
- [20] U. Ohms, H. Guth, W. Treutmann, H. Dannhol, A. Schweig, G. Heger G, J. Chem. Phys. C 19 (1986) 6695.
- [21] S. G. Biswas, Ind. J. Phys. 35 (1961) 261.
- [22] L. Soulard, F. Fillaux, G. Braathen, N. Le Calvé, B. Pasquier, Chem. Phys. Lett. 121 (1986) 41-46.

- [23] N. Le Calvé, B. Pasquier, G. Braathen, L. Souldard, F. Fillaux, *J Phys. C : Solid State Phys.* 19 (1986) 6695-6715.
- [24] H.D. Rudolph, H. Dreizler, H. Seiler, *Z Naturforsch* 22A (1967) 1 738-1 743.
- [25] A. Péneau, M. Gourdj, L. Guibé ; *Journal of Molecular Structure*, 111 (1983) 227-232 .
- [26] H. Den Adel, H. B. Brom, Z. Doukoupil, W. J. Huiskamp ; *Physica* 111 B (1981) 160.
- [27] J. F. Messerly, S.S, Todd , H. L. Finke, W. D. Good, B. E. Gammon, *J. Chem. Thermodynamics* 20 (1988) 209-224.
- [28] H. den Adel, H. B. Brom, W. J. Huiskamp, B. A. lefeld. *Physica* 112 B (1982) 309.
- [29] C.J. Carlile, S. Clough, A. J. Horsewill, A. Smith, *Chim. Phys.* 134 (1989) 437-440.
- [30] M.R. Johnson, B. Frick B, H. P. Trommsdorff, *Chem. Phys. Lett.* 258 (1996) 187-193.
- [31] J. Meinel, M. Mani, M. Nusimovici, C.J. Carlile, B. Hennion, R. Carrié , B. wyncke, M. Sanquer, F. Tonnard, *Physica B.* 222 (1994) 293-301.
- [32] J. Meinel, H. Grimm, O. Hernandez, E. Jansen, *Physica B.* 350 (2004) 459-462.
- [33] N. Le Calvé, D. Cavagnat, and F. Fillaux, *Chem. Phys. lett.* 146 (1988) 549-552.
- [34] F. Fillaux, C.J. Carlile, *Phycal Review B.* 42 (1990)
- [35] F. Fillaux, C,J, Carlile, J. C. Cool, A. Heidemann, G. J. Kearly, S. Ikeda, A. Inaba, *Physica B.* 213&214 (1995) 646-648.
- [36] J. Galigné, M. Mouvet, J. Falgueirettes ; *Acta Cryst. B* 26 (1970) 368.
- [37] B. Nicolai, A. Gousson, F. Fillaux, *Chim. Phys.* 290 (2003) 111-120.
- [38] MA. Neumann, MR. Johnson MR, A. Aibout, AJ. Horsewill. (1998). *Chem. Phys.* 229-245.
- [39] P.S. Allen, *J. Phys. C.* 7 (1974) 22
- [40] P.W. Anderson, *J. Phys. Japan.* 9 (1954) 316-339.
- [41] S. Clough, and A. Heidmann, *J. phys. C.* 12 (1979) 761.
- [42] A. Hiiller, *Z. physik B.* 36 (1982) 215- 225.
- [43] A. C. Hewson, *J. Phys C.* 15 (1982) 3841-3853.
- [44] A. Wiirger, *Z. Physik B.* 76 (1989) 65-76.
- [45] A. Petit, *Théorie des spectres atomiques. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caracté-risation P2* 655 (1999).
- [46] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, and F. Fillaux. *Spectrométrie Raman. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation P2* 865 (1999).
- [47] Dalibart, M., and Servant, L. *Spectroscopie dans l'infrarouge. Techniques de l'Ingénieur.*
- [48] G.L. Squires. *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering.* Dover Publications, Mineola, New York, 1978.

- [49] S. Lovesey. Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter. Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [50] M. Bée. Quasielastic Neutron Scattering. Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1988.
- [51] D. J. Hughes, J.A. Harey. Neutron cross Sections, USAEC, McGraw-Hill Book 1955
- [52] L.Koester, W.B. Yelon, Neutron Diffraction Newsletter, by G.H. Lander and M.H. Mueller, 1982
- [53] W. Marshall, S. W. Lovesey, Oxford, Clarendon Press 1971.
- [54] S.F. Mughabghab, M. Divadeenam, N. E. Holden, Neutron cross sections, volume 1, Academic Press 1971.
- [55] M. Bée, diffusion Quasiélastique des neutrons, Ecole thématique de la société française de neutronique, édité par M. Bée 2000
- [56] W.Paulus, J.meinzel(2003), Neutrons et matériaux, Trégastel, France.
- [57] L. Van Hove. Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles. *Phys. Rev.* 95 (1954) 249.
- [58] Data analysis and visualisation environment program: <http://www.ncnr.nist.gov/dave>.
- [59] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 79 (1926) 489.
- [60] M. Born, R. Oppenheimer, R.; *Ann. Physik.* 84 (1927) 457.
- [61] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 426.
- [62] Florent Calvayrac(1998), thèse de l'université de l'université Paul Sabatier Toulouse III.
- [63] F. Jensen, "Introduction to computational chemistry", 1st edn. John Wiley and Sons, 1999, NewYork.
- [64] H. Paulsen, A. X. Trautwein, *Top. Curr. Chem.* 235 (2004) 197.
- [65] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.* 699 (1998) 178-180.
- [66] P. Hohenberg & W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 136 (1964) 864.
- [67] W. Kohn & L. J. Sham, *Phys. Rev. A.* 140 (1965) 1133.
- [68] Dirac, P. A. M.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26 (1930) 376.
- [69] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 5048.
- [70] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 13244.
- [71] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [72] D.M. Ceperley, B. J Alder, *Phys. Rev. Lett.* 1980; 45 (1980) 566.
- [73] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.* **178-180** (1998) 699.
- [74] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) 3098.
- [75] J. P. Perdew, "In Electronic Structure of Solids '91"; Ziesche P.and Eschrig H.; 1991.
- [76] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **33** (1986) 8822.
- [77] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* 37(1988) 785.
- [78] J. Harris, R. O. Jones, *Phys. F: Met. Phys.*; 4 (1974) 1170.

- [79] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 1372.
- [80] A. D. Becke, J. Chem. Phys; 98(1993) 5648.
- [81] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.; 77(1996) 3865.
- [82] A.Boukaoud, (2005), mémoire de magistère de l'université de Mentouri- constantine , Algérie.
- [83] J. Grotendorst, J.; "Effective core potentials by M. Dolg in Modern methods
- [84] Gaussian 03, User's reference. Gaussian, Inc. Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittsburg, PA 15106 USA.
- [85] Documentation de Cerius 2, Quantum Mechanics-Physics. Molecular Simulation Inc., 9685 Scranton road, San Diego, CA 92121-3752, USA.
- [86] G. Kresse and J. Hafner Phys Rev. B. 47 (1993) 558.
- [87] G. Kresse. These , Université de Wien, 1993.
- [88] G. Kresse and J. Furthmüller Comput. mat. Sci. 615 (1996) 15-50.
- [89] G. Kresse and J. Furthmüller Phys. Rev. B. 54 (1993) 11169.
- [90] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler Phys. Rev. B. 53 (1996) 441.
- [91] B. Delley J. Chem. Phys. 92 (1990) 508.
- [92] E. Aoubriot, Thèse de Doctorat d'Etat en Electronique (Influence des phénomènes de réorientation moléculaire sur les propriétés physiques des naphthalènes substitués à l'état cristallin) , Université de Rennes 1, Rennes, France, 1970.
- [93] J. meinel, A. Gonthier-Vassal, A. Lamure and C. Lacabanne, Phase Transitions. 32 (1991) 149-154.
- [94] W. Gaussview, AE. Frisch, A.B. Nielsen, A.J. Holder, Gaussian Inc., Carnegie Office Park, Building 6, Pittsburg, PA 15106, USA.
- [95] V. Krishnakumar, R. Ramasamy, Spectrochimica Acta Part A. 69 (2008) 8–17
- [96] V. Krishnakumar, S. Dheivamalar , Spectrochimica Acta Part A. 71 (2008) 465–470.
- [97] V. Krishnakumar, N. Prabavathi, Spectrochimica Acta Part A. 72 (2009) 743–747
- [98] V. Krishnakumar, S. Muthunatesan, Spectrochimica Acta Part A. 66 (2007) 1082–1090
- [99] V. Krishnakumar, R. Ramasamy, Spectrochimica Acta Part A. 61 (2005) 673–683.
- [100] Strel Tsova , I.N.& struchcov, YU. T. J.chem.phys.jpn. 58 (1961) 1793-1800
- [101] G. P. Charbonneau, & J. trotter, J. chem. Soc. A, (1967) 2032-2035
- [102] W. R. Krigbaum, G.C.Wildman, Actacryst. 27(1971) 2353-2358.
- [103] T. L. Khotsyanova, T.A.Babushkinna, S.I. Kuznetsov& G.K. Semin, Kristallografiya, 17 (1972) 552-556.
- [104] J. C. Messenger, & J. Blot, C. R. Acad. Sci. Paris, 272 (1971) 684-686.
- [105] M. Tazi, (1990).doctorate. thesis. Univ of Rennes.
- [106] A. Domenicano, A. Vaciago et C. coulson Acta Cryst. B. 31 (1975) 221.
- [107] A.C. Hewson. J. Phys. C, 15 (1982) 3841- 3853.

[108] A. Boukaoud, J. Meinel , A. Boudjada, F. Juranyi, C.J. Carlile , O. Jeannin, Chem Phys Lett. 509 (2011) 20–24.

[109] M. J. Frisch et al, GAUSSIAN 03, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.

Spectroscopie et modélisation numérique: 1,4,6-trichloronaphtalène, 1,4,6-triméthylnaphtalène et dibromomésitylène

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés spectroscopiques des composés aromatiques en confrontant d'une part, des techniques expérimentales: La spectroscopie IR et RAMAN, la diffusion inélastique des neutrons (INS), et d'autre part, les calculs ab-initio (DFT).

Les techniques IR et RAMAN ont été utilisées pour étudier les modes de vibration internes de deux dérivés de naphtalène : le 1,4,6-trichloronaphtalène (TCIN) et le 1,4,6-triméthylnaphtalène (TMN).

Toutes les fréquences de vibration internes du TCIN et du TMN ont été calculées, en utilisant deux fonctionnelles et une base étendue: B3LYP/6-311G(d,p) et MPW1PW91/6-311G(d,p). L'objectif visé est donc de tester la validité et la précision de la fonctionnelle utilisée en comparant les fréquences calculées avec celles observées expérimentalement en IR et/ou Raman.

La technique de la diffusion inélastique des neutrons (INS) a été utilisée pour étudier l'effet tunnel du groupement méthyle Me_2 dans le dibromomésitylène hydrogéné DBM^{H} et ses mélanges isotopiques à différentes concentrations, les spectres tunnels enregistrés à basse température montrent que l'éclatement tunnel Δ_0 de Me_2 est quasiment insensible à la température dans la gamme de 1 à 20 K°, et indépendant de la dilution isotopique.

Mots clés :

dibromomésitylène, 1,4,6-trichloronaphtalène, 1,4,6-triméthylnaphtalène, diffusion inélastique des neutrons, spectroscopie IR, spectroscopie RAMAN, effet tunnel, DFT.

التحليل الطيفي والنمذجة العددية: 1،4،6-ثلاثي كلوروالنفثالين ، 1،4،6-ثلاثي ميثيل النفثالين و ثنائي برومو ميزيتيلين

في هذا العمل درسنا الخصائص المطيافية لعناصر عطرية باستعمال من جهة تقنيات تجريبية: المطيافية IR و RAMAN التشتت غير المرن للنيترونات (INS) و من جهة اخرى حسابات (DFT). التقنيات IR و RAMAN استعملت لدراسة أنماط الإهتزازات الداخلية لمشتقين من النفثالين : TCIN و TMN.

جميع ترددات الاهتزازات الداخلية لـ TCIN و TMN حسبت باستعمال دالتي الطاقة B3LYP و MPW1PW91.

و الهدف هو اختبار دالة الطاقة بمقارنة الترددات المحسوبة مع تلك الملاحظة تجريبيا بـ IR و RAMAN. تقنية التشتت غير المرن للنيترونات (INS) استعملت لدراسة مفعول النفق للجذر الميثيلي Me₂ في DBM^H و خلائطه المتناظرة في مختلف التراكيز .

الأطياف المسجلة في درجات الحرارة المنخفضة بينت أن Δ_0 للجذر الميثيلي Me₂ غير حساس لدرجة الحرارة و مستقل عن تركيز الخلائط .

الكلمات المفتاحية:

1،4،6-ثلاثي كلوروالنفثالين ، 1،4،6-ثلاثي ميثيل النفثالين ، ثنائي برومو ميزيتيلين ، المطيافية IR, التشتت غير المرن للنيترونات (INS), المطيافية RAMAN , مفعول النفق, DFT.

Spectroscopy and numerical modeling: 1,4,6-trichloronaphthalene, 1,4,6-trimethylnaphthalene and dibromomesitylene

In this work, we have investigated the spectroscopy properties in aromatic compounds, using on the one hand experimental techniques: RAMAN and IR spectroscopy, inelastic neutrons scattering (INS), and on other hand, DFT calculations.

IR and RAMAN techniques have been used to study the internal modes of vibration of two naphthalene derivatives: 1,4,6-trichloronaphthalene (TCIN) and 1,4,6-trimethylnaphthalene (TMN).

All modes of internal vibrations of TCIN and TMN have been calculated using two different methods and broad bases set: B3LYP/6-311G(d,p) and MPW1PW91/6-311G(d,p). The objective is to test the validity and accuracy of each method, by comparing the calculated frequencies with observed frequencies in IR and Raman spectrum.

INS has been used to study the tunnelling of Me₂ in protonated dibromomesitylene DBM^H, and in its isotopic mixtures at different concentrations. The tunnelling spectra recorded at low temperature show that the gap Δ_0 of Me₂ is insensitive to temperature variations in the range from 1 to 20 K°, and it is not depend of the isotopic dilution.

Keywords:

dibromomesitylene, 1,4,6-trichloronaphthalene (TCIN), 1,4,6-trimethylnaphthalene (TMN), Inelastic neutron scattering, IR spectroscopy, Raman Spectroscopy, tunnelling, DFT.