

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

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:.....  
Série:.....

**MEMOIRE**

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

EN PHYSIQUE

**SPECIALITE : CRISTALLOGRAPHIE**

**Thème**

**ETUDE DE L'ENCOMBREMENT STERIQUE DES METHYLES DANS  
LES PRODUITS AROMATIQUES : DIBROMONITROTOLUENE  
(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)**

**Par  
MEDJROUBI MOHAMED LARBI**

Soutenu le : 12 / 03 / 2008

**Devant le jury :**

<b><u>Président :</u></b>	M. SEBAIS	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
<b><u>Rapporteur :</u></b>	A. BOUDJADA	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
<b><u>Examineurs :</u></b>	R. BENSABA	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
	A. BOUBERTAKH	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
	C. BOUDAREN	M.C.	Univ. Mentouri Constantine

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Cristallographie à l'Université Mentouri – Constantine en collaboration avec l'université de Rennes sous la direction de Monsieur A. BOUDJaDA.*

*En premier lieu, je tiens à remercier particulièrement Monsieur A. BOUDJaDA Maître de conférences à l'université de Constantine, qui a guidé ce travail par ses conseils avisés et qui a bien voulu m'aider dans la rédaction de ce mémoire. Je le remercie également pour ses encouragements et pour toutes les connaissances que j'ai acquises à ses côtés.*

*Je remercie sincèrement Monsieur M.SEBAIS, Professeur à l'université de Constantine, qui a accepté la présidence du jury de thèse.*

*Je remercie Monsieur R.BENSEHA, Professeur à l'université de Constantine qui a aimablement accepté de siéger à ce jury.*

*Je remercie Monsieur A.BOUBERTAKH Maître de conférences à l'université de Constantine qui a bien voulu participer au jugement de mon travail.*

*Je remercie Monsieur C.BOUDAREN Maître de conférences à l'université de Constantine qui m'a fait l'honneur d'être l'un des examinateurs de mon travail.*

*Nous remercions aussi le Professeur J. MEINNEL de l'Université de Rennes 1 de sa contribution dans la réalisation de ce travail par des conseils scientifiques très judicieux et son entière disponibilité.*

*Que Monsieur O. HERNANDEZ maître de conférence de l'université de Rennes accepte tous nos remerciements pour sa contribution dans le travail de réalisation de ce mémoire de Magister.*

*Enfin, un grand merci à mes parents, à tous mes professeurs, à tous mes collègues et amis.*



## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>1. Détermination de la structure cristalline par les rayons X</b>	
1.1. Introduction .....	5
1.2. Diffusion de Thomson : cas de l'électron libre .....	6
1.2.1. Champ électromagnétique polarisé.....	6
1.2.2. Champ parfaitement non polarisé.....	7
1.3. Diffusion du rayon x par une collection d'électrons libres.....	7
1.3.1. Diffusion par deux électrons (placé en a et o).....	7
1.3.2. Cas de N source ponctuelles.....	8
1.4. Cas d'une distribution continue de charge : facteur de diffusion atomique.....	8
1.4.1. Introduction.....	8
1.4.2. Calcul du facteur de diffusion atomique .....	9
1.5. Diffraction par un cristal parfait, relations de Bragg, facteur de structure et Application.....	10
1.5.1. Définition du facteur de structure dans le cristal parfait.....	10
1.5.2. Fonction d'interférence: cas du cristal à une dimension .....	11
1.5.3. Généralisation à 3 dimensions.....	14
1.5.4. Conséquences pour les déterminations de structures cristallines .....	15
1.5.4.1. Approximation de Friedel.....	15
1.5.4.2. Extinction systématique .....	16
1.5.4.3. Détermination des groupes spatiaux .....	17
1.5.4.4. Relation entre facteur de structure et densité électronique.....	17
1.6. Agitation thermique .....	19
1.6.1. Introduction.....	19

1.6.2. Agitation thermique harmonique .....	19
1.6.3. Interprétation .....	20
1.7. Quelques notions théoriques sur la Résolution structurale.....	21
1.7.1. Détermination du modèle structural.....	21
1.7.2. Affinement de la structure .....	22
1.7.3. Synthèse de Fourier.....	23
1.8. Dispositif expérimental utilisé.....	25
1.8.1. Le goniomètre.....	25
1.8.2. La source de rayons X.....	26
1.8.3. Le détecteur.....	26
1.9. Conclusion.....	27

## **2. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT**

2.1. Introduction.....	28
2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	28
2.2.1. Problème à N électrons.....	28
2.2.2. Approche chimique.....	32
2.2.3. Densité vs. Fonction d'onde .....	33
2.2.4. La densité comme variable de base .....	34
2.2.5. Théorème de hohenberg et khon.....	35
2.2.6. Approche khon sham.....	37
2.2.7. Fonctionnelles d'échange-correlation.....	40
2.2.7.1. Définition des termes .....	40
2.2.8. Codes de DFT.....	41
2.2.9. Présentation de quelques fonctionnelles de la DFT.....	41
2.2.10. Présentation de quelques jeux de bases utilisés par le code de Gaussian 2003.....	43

2.3. conclusion.....	44
----------------------	----

### **3. Quelques résultats de structure cristalline relatifs aux produits aromatiques**

3.1. Introduction.....	45
3.2. Sources de quelques produits aromatiques.....	45
3.3. Résultats de quelques structures cristallines de produits aromatiques.....	46
3.3.1. Structure cristalline du benzène (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) et des benzènes hexa substitués par un même substituant (C <sub>6</sub> X <sub>6</sub> ).....	46
3.3.2. Poly substitution du benzène.....	48
3.3.2.1. Structure de dihalogéno-tétraméthylbenzène.....	48
3.3.2.2. Structure de dihalogénomésithylène.....	49
3.3.2.3. Structure des trihalogénomésithylènes.....	50
3.3.2.4. Structures des halogénobenzènes.....	51

### **4. Détermination de la structure du 1,5-dibromo-3 nitro-6 toluène (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) ou le dibromonitrotoluène à 293K**

4. 1. Introduction .....	52
4. 2. Détermination de la structure du dibromonitrotoluène à 293 K.....	52
4. 2.1. Etude expérimentale.....	52
4. 2.1.1. Croissance des cristaux .....	52
4. 2.1.2. Collecte des intensités .....	53
4. 2.1.3. Affinement de la structure.....	55
4. 2.1.4. Description moléculaire de l'unité asymétrique.....	56
4.2.1.5. Analyse structurale et empilement moléculaire du DBNT.....	67
4.2.1.6. Description des couches moléculaires A et B du DBNT.....	73
4. 3. Conclusions.....	78

## **5. Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

5.1. Introduction .....	81
5.2. Conformation moléculaire du dibromonitrotoluène (DBNT) à partir de la DFT .....	82
5.2.1. Conformation moléculaire obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-311G et LanL2DZ.....	83
5.2.2. Conformations moléculaires calculées à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-311G et LanL2DZ.....	88
5.3. Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT avec les résultats expérimentaux du dibromonitrotoluène (DBNT).....	95
5.4. Spectroscopie infrarouge.....	99
5.4.1. Dispositif expérimental utilisé.....	99
5.4.2. Spectroscopie expérimentale infrarouge du DBNT à 293K.....	100
5.4.3. Calcul et attribution des modes normaux à partir de la DFT du DBNT et comparaison avec les résultats expérimentaux.....	100
5.4.3.1. Attributions et Illustration de quelques modes normaux du DBNT obtenus à partir du spectre expérimental IR.....	104
5.4.3.2. Attributions et Illustration de quelques modes normaux du DBNT obtenus à partir du calcul de la DFT.....	107
5.5. Conclusion.....	117
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>120</b>
<b>BIBLIOGRAPHIES.....</b>	<b>126</b>

## INTRODUCTION GENERALE

De nos jours la cristallographie est arrivée à un tel degré de développement, notamment en ce qui concerne la collecte des données à partir d'équipements très sophistiqués de diffraction des rayons X et des neutrons et leur traitement très rapide en s'aidant d'algorithmes informatiques divers et bien adaptés pour donner lieu à un grand nombre de publications relatives aux structures cristallines et moléculaires qui ne cesse de croître.

La cristallographie est une science charnière indispensable à la compréhension de nombreux phénomènes aussi bien physiques, chimiques, pharmaceutiques, géologiques, biologiques que médicales et nous avons de plus en plus besoin de connaître la matière de la façon la plus intime. Les nombreux avantages que présente la cristallographie sont généralement les résultats très précis dont elle est capable de fournir qui peuvent être à la base de schémas d'interaction du composé considéré avec son environnement extérieur.

Si certaines structures cristallines sont relativement complexes et présentent des difficultés au niveau de la résolution, nécessitant des outils mathématiques très élaborés, il est donc très judicieux d'exploiter les résultats qui en découlent. Il serait intéressant, si nous pouvions, de plus, en déduire un certain nombre de propriétés physiques comme les fréquences de phonons, la chaleur de sublimation, les barrières de potentiel ; les deux choses sont intimement liées ; et là, nous pensons aux cristaux moléculaires désordonnés. Ces composés présentent des structures simples dans la plus part des cas mais avec des particularités qui leur sont spécifiques. Il arrive par exemple que des molécules non centro symétriques se trouvent positionnées sur un centre d'inversion dans le cristal où les rayons X détectent une molécule située à la même position cristallographique dans la maille moyenne. [1-5].

Dans les cristaux halogéno-méthyle-benzènes (HMB), l'encombrement stérique entre les groupements méthyles et les atomes d'halogène résulte dans une petite déformation hors du plan des atomes lourds. Bien que ces déformations soient de très petites amplitudes, leur effet sur le potentiel rotationnel du groupe méthyle est très grand à cause de la grande contribution du potentiel des halogènes voisins des groupements méthyles comme il est observé dans les structures planaires.

Une investigation de ces effets par une combinaison des méthodes expérimentales et calculées est faite par notre groupe en collaboration avec le laboratoire de chimie de l'université de Rennes 1 dirigé par le Professeur J.Meinnel sur une série de composés pour lesquels la détermination des structures cristallines sur monocristal précises sont disponibles pour ne citer que le triiodomésithylène (TIM) [4] [5], le tribromométhylène (TBM) [6], le trichloromésithylène (TCM) [7], le dibromomésithylène (DBM) [8] ainsi que le dinitromésithylène [9] pour lequel la détermination structurale a été déterminée récemment .

Le travail qui sera présenté dans ce mémoire est une partie d'un travail incompris sur des cristaux moléculaires poly substitués des benzènes halogéno-méthyle-benzènes afin de déterminer leurs structures et plus précisément la localisation des protons méthyles en fonction du potentiel gênant du rotateur méthyle.

Suivant une étude de la structure cristalline à température ambiante par la diffraction des rayons X, nous présentons une étude comparative de la géométrie moléculaire du 1,3-dibromo-2-méthyle-6-nitro-toluène ( $C_7H_5Br_2NO_2$ ) aussi connu comme dibromonitrotoluène (DBNT) calculé par la mécanique quantique pour une molécule isolée et établie par la diffraction des rayons X à 293 K pour des molécules empilées dans un cristal. Nous aurons alors l'information au sujet des interactions entre le rotor méthyle, le squelette auquel il est lié et l'influence du champ cristallin sur la configuration du méthyle.

Le groupe méthyle fournit peut être l'exemple le plus simple de mouvement de grande amplitude d'atomes légers gouvernés par des forces non covalentes, alors il est intéressant d'établir l'interaction entre ce rotor quantique et la charpente moléculaire à laquelle il est relié.

Dans le cas de l'éthane  $C_2H_6$ , le potentiel gênant la rotation du méthyle est situé à  $1024\text{cm}^{-1}$  [10] même si ces origines ne sont pas encore claires.

Dans les produits aromatiques, l'exemple du toluène [11] et des toluènes para substitués [12] la barrière de potentiel gênant la rotation du méthyle est toujours inférieure à  $20\text{cm}^{-1}$  avec une symétrie d'ordre six. Dans les toluènes méta substitués la barrière de potentiel est légèrement plus grande et a une composante principale d'ordre trois [13]. Enfin dans les substitutions ortho des toluènes la barrière de potentiel a une symétrie trois et est très grande, supérieure à  $200\text{cm}^{-1}$  [14].

Ces résultats démontrent l'importance de la symétrie locale autour du radical CH3 et suggère fortement l'influence de la répulsion d'origine stérique.

L'encombrement stérique semble d'une grande importance, le potentiel gênant est très faible si la substitution est en méta ou en para du groupement méthyle, mais il est très grand pour une substitution ortho [15-18]. L'expérience du 2,6-difluorotoluène [19] montre qu'une substitution ortho symétrique réduit drastiquement le potentiel gênant du méthyle.

Très peu d'expériences ont été faites sur des molécules substituées avec des atomes lourds comme le brome et l'iode.

Ainsi l'un des objectifs de notre travail dans ce mémoire est de déterminer la structure cristalline du dibromonitrotoluène, où le toluène est en position doublement ortho avec deux bromes et en para avec le dioxyde d'azote, d'abord par la diffraction de rayons X à la température ambiante, et puis de calculer sa conformation moléculaire en utilisant les méthode de chimie quantique. Ces calculs sont élaborés avec des programmes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec des fonctionnelles de corrélation et d'échange, B3LYP MPW1PW91 avec des jeux de base 6-311 et Lanl2DZ. L'agrément avec les résultats de la diffraction est remarquable : les différences sont de moins de 1.26% dans les longueurs de liaison et de 0.95% pour les angle de liaison.

Dans ce mémoire il est présenté aussi une étude des modes internes du dibromonitrotoluène (DBNT) en comparant les résultats expérimentaux spectroscopiques infrarouge et les études de la DFT de la molécule isolée. Ce matériau est une bonne sonde pour tester la précision du modèle et les méthodes calculées utilisées pour l'interprétation des propriétés dynamiques mesurées par la spectroscopie expérimentales.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de cristallographie de l'université de Constantine en collaboration avec l'université de RENNE1.

La structure cristalline du composé 1,5-dibromo-3nitro-6-toluène ( $C_7H_5Br_2NO_2$ ) ou le dibromonitrotoluène à 293K est déterminée à partir de la diffraction des rayons X en utilisant des techniques différentes (WINGX, SHELX, SIR92, , SIR97, CRYSTALS...) [20 -24]

**La conformation moléculaire du dibromonitrotoluène obtenue à partir des calculs théoriques (DFT) est obtenue en utilisant la chaîne de programmes GAUSSIAN03 [25].**

**Ce travail s'articule autour de cinq chapitres :**

**Dans la première partie de ce mémoire nous présentons des notions théoriques relatives à la détermination de structures à partir des rayons X indispensables à la compréhension de ce travail.**

**Le deuxième chapitre portera essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.**

**Dans le troisième chapitre nous présentons des rappels bibliographiques sur des produits aromatiques et quelques notions théoriques sur la spectroscopie IR.**

**Enfin dans le quatrième et dernier chapitre nous présenterons successivement les résultats expérimentaux, le calcul de la chimie théorique de la structure du dibromonitrotoluène et une comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés.**

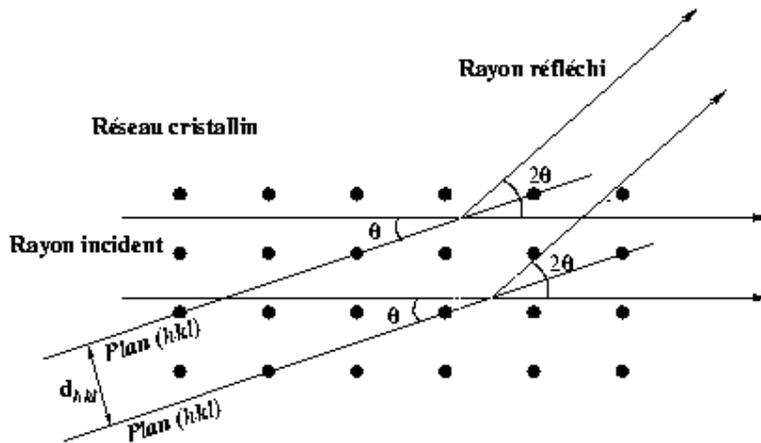
## 1.1. Introduction:

La découverte au début du siècle, de la diffraction cristalline de rayons X révolutionna les débuts de la physique du solide. D'énormes progrès ont été réalisés depuis ces premières tentatives qui permettent maintenant d'étudier des matériaux à structures très complexes, non seulement dans des conditions de température et pression ambiantes, mais aussi jusqu'à des pressions de plusieurs millions d'atmosphères à des températures variant des quelques kelvin jusqu'à plusieurs milliers de degrés.

Dans une expérience de diffraction de rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, polycristallin ou bien encore une poudre. Il est placé dans une enceinte appropriée puis illuminé par une source collimatée ou focalisée. Les photons X diffusés de manière élastique seront collectés par un détecteur avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1.1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller  $h, k$  et  $l$ ,  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et  $n$  un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à  $2\theta$  (figure 1-1).



**Figure 1.1 :** Condition de Bragg pour des plans cristallins d'indice de Miller  $(hkl)$  et de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ . La différence de marche entre les photons X réfléchis par des plans successifs correspond à un multiple de la longueur d'onde du faisceau incident.

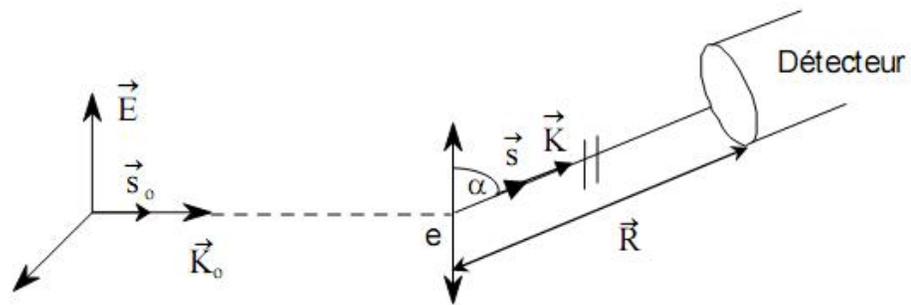
La loi de Bragg est donc une conséquence de la périodicité du réseau cristallin. Une réflexion de Bragg n'est possible que si  $\lambda \leq 2d$ . Pour un cristal usuel,  $2d$  est de l'ordre de quelques angströms, donc  $\lambda$  devra être aussi de l'ordre de quelques angströms, ce qui correspond aux domaines des rayons X.

## 1.2. DIFFUSION THOMSON : CAS DE L'ÉLECTRON LIBRE

### 1.2.1. Champ électromagnétique polarisé

$$\vec{E}_e(\vec{R}) = -E_0 \frac{r_e}{R} \sin \alpha \exp i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{R}) \quad (1.2)$$

$m_e$  : masse et charge de l'électron.



**Figure 1.2 :** Diffusion Thomson : Cas de l'électron Libre

$$I_e = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \sin^2 \alpha \quad (1.3)$$

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \quad (1.4)$$

$r_e$  : rayon de l'électron

$$\vec{K}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s}_0 ; \vec{K} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s} ; \|\vec{s}\| = \|\vec{s}_0\| = 1 \quad (1.5)$$

### 1.2.2. Champ parfaitement non polarisé

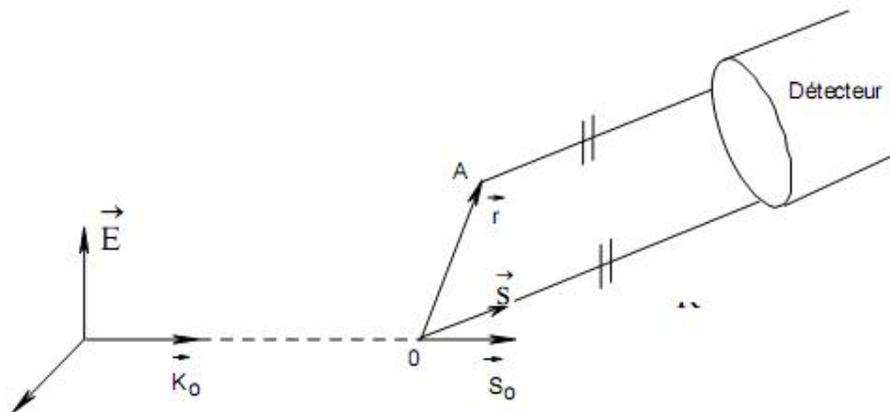
$$I_e = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \left[ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (1.6)$$

$$\vec{E}_e = E_0 \frac{r_e}{R} \left[ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right]^{1/2} \exp i (\omega t - \vec{K} \cdot \vec{R}) \quad (1.7)$$

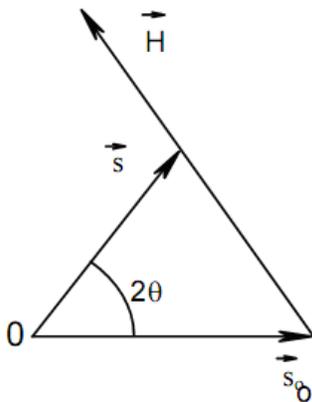
$\vec{E}_e$  : est l'amplitude complexe du champ diffusé par l'électron libre

### 1.3. Diffusion des rayons X par une collection d'électrons libres

#### 1.3.1. Diffusion par deux électrons (placé en A et o) (figure 1-3).



$$\vec{E} = \vec{E}_e (1 + e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}})$$



$$\vec{H} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} ; |\vec{H}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

**Figure 1.3 :** Diffusion des rayons X par deux électrons.

### 1.3.2. Cas de N source ponctuelles

$$\tilde{E} = \tilde{E}_e [1 + \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_1) + \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_2) + \dots \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{n-1})] \quad (1.8)$$

$$= \underbrace{\tilde{E}_e \sum_{j=0}^{N-1} \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)}_{\text{fonction d'interférence}} \quad (1.9)$$

## 1.4. Cas d'une distribution continue de charge : facteur de diffusion atomique

### 1.4.1. Introduction

Considérons un atome hydrogénoïde [26]. Comme la masse  $m$  du noyau est grande, seuls les électrons vont réellement contribuer à la diffusion.

On connaît la fonction d'onde atomique approchée, somme de fonctions d'onde normalisées à 1 e :

$$\psi = \sum_{A \ell m} C_{\ell m} R_{n\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (1.10)$$

Avec :

$$\rho(\vec{r}) = \psi \psi^* \quad \text{avec} \quad \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = Ze \quad (1.11)$$

Donc dans l'élément de volume  $d^3\vec{r}$  :

$$dq = \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (1.12)$$

Si la distribution de charge est sphérique, alors

$$\rho(\vec{r}) = \rho(r) \quad (\text{atome libre}). \quad (1.13)$$

S'il n'exister pas de déphasage entre ondelettes issues de la distribution de charges, on aurait pour un électron :

$$I_e = I_0 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \frac{r_e^2}{R^2} \quad (1.14)$$

Du fait des interférences, on observe alors une diminution de  $i$  pour conduire à :

$$I_{\text{diffusé cohérent}} = I_{e_{\text{pour un électron}}} \times f^2 \quad (1.15)$$

Où :

$f$  est le facteur de forme ou le facteur de diffusion atomique

#### 1.4.2. Calcul du facteur de diffusion atomique

Plaçons-nous dans le cadre le plus simple : électron presque libre (énergie du photon  $X$  grande devant l'énergie de liaison des électrons de l'atome, impliquant un effet THOMSON prépondérant)[27], atome sphérique, sans interactions avec ses voisins et de densité électronique  $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$  (1.16)

Tell que

$$\int \rho(r) dV = Ze^- \quad (1.17)$$

Dans un volume élémentaire  $dV$  contenant  $dq = \rho dV$  électrons, situés au vecteur  $\vec{r}$  de l'origine l'amplitude du champ  $\vec{dE}$  diffusé s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{dE} &= E_e \rho(\vec{r}) dV e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} \\ \vec{dE} &= E_e df \end{aligned} \quad (1.18)$$

avec :

$$df = \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} dV \quad (1.19)$$

et

$$f(\vec{H}) = \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} dV \quad (1.20)$$

$f$  donc la transformée de Fourier de la densité électronique ; dans le cas d'un atome libre, on a :

$$f = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin 2\pi Hr}{2\pi Hr} dr \quad (1.21)$$

o Remarque

- $f(0)=z$
- "Forme" du facteur de forme
- diffusion cohérente et incohérente

$I = I_e f^2 \rightarrow$  il reste  $I_{inc} = I_e (Z-f^2)$ , que l'on retrouve dans le "bruit de fond"

- Modèles plus élaborés : modèle sphérique
- diffusion des  $\vec{e}$  libre ou de conduction

$\Rightarrow$  problème de résolution pour reconstruire  $\rho(\vec{r})$  à partir de :  $f(\vec{H})$  diffuser :

$$\rho(\vec{r}) = \int f(\vec{H}) (\vec{H}) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{H} \quad (1.22)$$

Problème de terminaison de séries de Fourier

## 1.5. Diffraction par un cristal parfait, relations de Bragg, facteur de structure et application

o Hypothèse de calcul

Les calculs se feront dans l'hypothèse de la théorie cinématique de la diffraction :

Ondes incidentes progressives à l'intérieur du cristal, étude de la diffraction à l'infini ( $R$  très grand), conservation de l'énergie du faisceau incident, l'onde diffusée ne rediffuse pas à l'intérieure du cristal.

### 1.5.1. Définition du facteur de structure dans le cristal parfait

Dans une maille donnée, chaque atome  $j$  diffusera des photons  $X$  dont l'amplitude s'amortira en  $1/R$  ; l'amplitude du champ diffusé par la maille peut s'écrire :

$$\tilde{E}(\vec{H}) = \tilde{E}_e \sum_{j=1}^{Na} f_j^{(H)} \underbrace{\exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)}_{\text{terme de phase fonction de la position } \vec{r}_j \text{ de l'atome } j \text{ dans la maille}} \quad (1.23)$$

$\uparrow$

Amplitude diffusée  
par 1 é libre

$\uparrow$

facteur de  
diffusion  
atomique

La quantité fondamentale pour une structure cristalline est donc la quantité :

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_a} f_j \exp 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j \quad (1.24)$$

Appelée facteur de structure, quantité complexe possédant un module et une phase, en général, il n'y a pas grand nombre de diffuseurs en phase donc l'amplitude sera faible

o Remarque :

-  $F(\vec{H})$  : est une quantité complexe

$$F(\vec{H}) = A + iB \quad \text{tg } \varphi = B/A \quad (1.25)$$

Cependant, si on a un cristal centrosymétrique dont l'origine est prise sur le centre, alors à chaque atome en  $\vec{r}_j$  correspond un atome en  $-\vec{r}_j$  :

$$\begin{aligned} \Rightarrow F(H) &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j (\exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) + \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)) \\ &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j \end{aligned} \quad (1.26)$$

$\Rightarrow F(H)$  est alors réel

- la phase de  $F(\vec{H})$  dépend du choix de l'origine de la maille tandis que son module reste constant.

### 1.5.2. Fonction d'interférence : cas du cristal à une dimension

-calcul de l'intensité diffractée pour un cristal monodimensionnel et fonction d'interférence

$\Gamma(\vec{H})$

On a  $\vec{r}_{jn} = (x_j + n)\vec{a}$  pour l'atome  $j$  appartenant à la maille  $n$  :

$$\Rightarrow \tilde{E}(\vec{H}) = \tilde{E}_e \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{j=1}^{nat} f_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{jn}) \quad (1.27)$$

$N$  étant le nombre de maille et  $nat$  étant le nombre d'atome dans la maille

$$\Rightarrow \underset{\sim}{E}(\vec{H}) = \underset{\sim}{E}_e \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{j=1}^{nat} f_j \exp 2\pi i \vec{H} \cdot (x_j + n) \vec{a} \quad (1.28)$$

$$= \underset{\sim}{E}_e \sum_j^{nat} f_j e^{2\pi i \vec{H} \cdot x_j \vec{a}} \left[ 1 + e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{a}} + e^{2\pi i \vec{H} \cdot 2\vec{a}} + \dots e^{2\pi i \vec{H} \cdot n\vec{a}} + \dots e^{2\pi i \vec{H} \cdot (N-1)\vec{a}} \right] \quad (1.29)$$

(1.29) devient

$$\underset{\sim}{E}(H) = \underset{\sim}{E}_e \left[ \sum_{j=1}^{nat} f_j e^{2\pi i \vec{H} \cdot x_j \vec{a}} \right] \times \Gamma(\vec{H}) \quad (1.30)$$

$$= \underset{\sim}{E}_e F(\vec{H}) \times \Gamma(\vec{H})$$

L'amplitude diffusée est donc le produit de l'intensité diffusée par un électron libre par le facteur de structure  $F(\vec{H})$ , lui-même multiplier par la fonction d'interférence  $\Gamma(\vec{H})$

$F(\vec{H})$  est la quantité caractérisant le contenu de la maille et donc les coordonnées atomiques ; c'est la quantité utilisée pour déterminer les positions atomiques

$\Gamma(\vec{H})$  est la fonction d'interférence directement liée au réseau ( $\vec{a}$ , et le nombre des mailles) elle est indépendante du contenu de la maille mais contient l'information de translation de cristal, c'est elle qui caractérise la géométrie du phénomène c'est-à-dire qu'il donne la direction des vecteur  $\vec{S}$  diffractés :

$$\begin{aligned} \Gamma(\vec{H}) &= \sum_{n=0}^{N-1} e^{in\varphi} \text{ avec } \varphi = 2\pi \vec{H} \cdot \vec{a} \\ &= e^{i(N-1)\varphi/2} \left[ \frac{\sin N\varphi/2}{\sin \varphi/2} \right] \end{aligned} \quad (1.31)$$

$$\Rightarrow \underset{\sim}{E}(H) = \underset{\sim}{E}_e \underset{\sim}{F}(H) \frac{\sin N\varphi/2}{\sin \varphi/2} e^{i(N-1)\varphi/2}$$

Il en résulte que l'intensité de l'onde sera proportionnelle à :

$$\Gamma^2(H) = \frac{\sin^2 N\varphi/2}{\sin^2 \varphi/2} \quad (1.32)$$

Soit :

$$I = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{\sin^2 N\varphi/2}{\sin^2 \varphi/2} F^2(H) \quad (1.33)$$

$$I = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{\sin^2 N\pi\vec{H}\cdot\vec{a}}{\sin^2 \pi\vec{H}\cdot\vec{a}} F^2(\vec{H})$$

Lorsque N est petit, la figure de diffraction se présente sous forme de maxima intenses, séparés par des maxima secondaires d'amplitude faible. Les maxima principaux apparaissent dans la direction où toutes les ondes sont en phase

C'est-à-dire pour une différence de marche  $=2\pi h$  avec  $\delta=2\pi \vec{H} \cdot \vec{a}$  : on parle alors de diffraction [28].

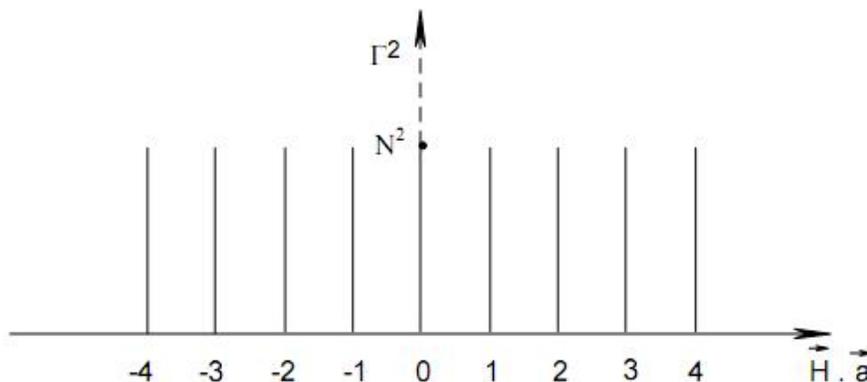
$$\implies \quad 2\pi \vec{H} \cdot \vec{a} = 2\pi h \quad (1.34)$$

Soit :

$$\vec{H} \cdot \vec{a} = h \quad (1.35)$$

avec h un entier quelconque.

Lorsque le nombre de mailles devient très grand la fonction  $\Gamma$  tend vers le "peigne de Dirac".



**Figure 1.4** : Représentation du peigne de Dirac

### 1.5.3. Généralisation à 3 dimensions

Pour un cristal à 3 dimensions, l'intensité du rayonnement diffracté est :

$$I(H) = I_e F^2(H) \Gamma^2(H) \quad (1.36)$$

avec :

$$\Gamma^2(\vec{H}) = \frac{\sin^2 (N_a \pi \vec{H} \cdot \vec{a})}{\sin^2 (\pi \vec{H} \cdot \vec{a})} \frac{\sin^2 (N_b \pi \vec{H} \cdot \vec{b})}{\sin^2 (\pi \vec{H} \cdot \vec{b})} \frac{\sin^2 (N_c \pi \vec{H} \cdot \vec{c})}{\sin^2 (\pi \vec{H} \cdot \vec{c})} \quad (1.37)$$

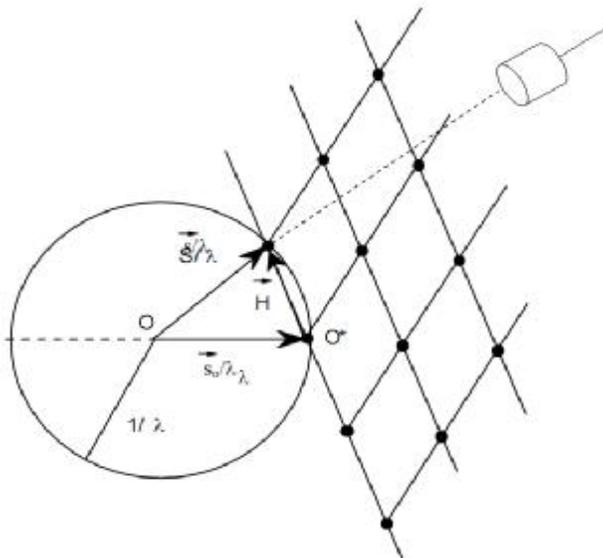
Donc si N est grand, on a diffraction que si les trois équations suivantes sont satisfaites simultanément :

$$\left. \begin{array}{l} \vec{H} \cdot \vec{a} = h \\ \vec{H} \cdot \vec{b} = k \\ \vec{H} \cdot \vec{c} = l \end{array} \right\} \text{équations de Laue} \quad (1.38)$$

On montre ainsi que tout vecteur  $\vec{H}$  du réseau réciproque donc composantes (h,k,l) entières, satisfait les équations de Laue.

#### - Sphère d'Ewald (1/λ)

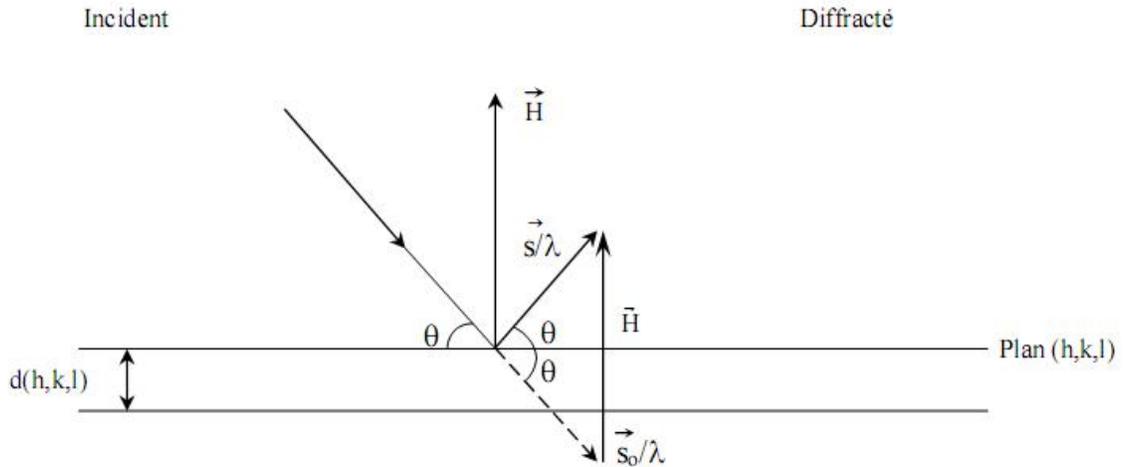
$$\vec{H} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (1.39)$$



**Figure 1.5 :** Représentation de la sphère d'EWALD

**- Loi de Bragg**

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad |H| &= \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d(h,k,l)} \\ 2d \sin \theta &= \lambda \end{aligned} \quad (1.40)$$



**Figure 1.6** : Diffraction d'un rayon incident

1.5. 4.Conséquences pour les déterminations de structures cristallines

1.5.4.1 Approximation de Friedel

La diffraction se décrit dans l'espace réciproque ; par suite de l'interaction des rayons X avec un cristal de symétrie ponctuelle donnée, le spectre de diffraction possède la symétrie ponctuelle du cristal multipliée par un centre d'inversion (approximation de Friedel) puisque on peut inverser le trajet optique du rayon X dans le cristal ( $\vec{s}$  devient  $\vec{s}_o$  et  $\vec{s}_o$  devient  $\vec{s}$ ). Il existe donc uniquement 11 groupes ponctuels centrocyométrique pour la diffraction appelée groupe de Laue.

$\bar{1}$ ,  $2/m$ ,  $mmm$ ,  $4/m$ ,  $4/m \bar{m}$ ,  $6/m$ ,  $6/m \bar{m}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{3}m$ ,  $m\bar{3}$ ,  $m\bar{3}m$

o Remarque

La loi de Friedel n'est valable en principe que pour la diffusion des rayons X par un électron non lié : pour un électron lié, si l'énergie du rayonnement est proche de l'énergie de liaison d'un électron (K ou L) au noyau, on a alors absorption partielle de l'onde

incidente et ceci se traduit par l'existence d'un facteur de diffusion atomique complexe (diffusion anormale) :

$$f = f' + f'' + if''' \quad (1.41)$$

$f'''$  est proportionnel au coefficient d'absorption, dans ce cas la loi de Friedel n'est plus vérifiée.

#### 1.5.4.2. Extinction systématique

##### -Mode de réseau

Exemple : Mode de réseau I

$$x, y, z \rightarrow x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow F(h, k, \ell) &= \sum_{j=1}^{\text{Nat}} f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)) \\ &= \sum_{j=1}^{\text{Nat}/2} f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)) (1 + \exp(i\pi(h+k+\ell))) \end{aligned} \quad (1.42)$$

Donc on aura extinction pour toutes les réflexions telles que :

$$(h + k + \ell) = 2n + 1 \quad (1.43)$$

##### -miroirs translatatoires

Exemple : cristal orthorhombique : miroir translatatoire de type C perpendiculaire à  $\vec{b}(x0z)$

$$x, y, z \rightarrow x, \bar{y}, z + 1/2 \quad (1.44)$$

$$F(h, 0, \ell) = \sum_{j=1}^{\text{Nat}/2} f_j \exp(2\pi i(hx_j + \ell z_j)) (1 + \exp i\pi \ell) \quad (1.45)$$

d'où extinction pour le plan miroir (h,0,l) avec  $l=2n+1$

Les extinctions principales figurent dans le tableau suivant :

**Tableau 1.1** : Représentations des extinctions principales

Mode de réseau	Réflexions	Extinctions
A	$h, k, \ell$	$k + \ell = 2n + 1$
B	$h, k, \ell$	$h + \ell = 2n + 1$
C	$h, k, \ell$	$h + k = 2n + 1$
I	$h, k, \ell$	$h + k + \ell = 2n + 1$
F	$h, k, \ell$	$h, k, \ell$ parité différente
<b>Miroirs</b>		
$0yz$ $b$ $c$ $n$	$0, k, \ell$	$k = 2n + 1$ $\ell = 2n + 1$ $k + \ell = 2n + 1$
$x0z$ $a$ $c$ $n$	$h, 0, \ell$	$h = 2n + 1$ $\ell = 2n + 1$ $h + \ell = 2n + 1$
$xy0$ $a$ $b$ $n$	$h, k, 0$	$h = 2n + 1$ $k = 2n + 1$ $h + k = 2n + 1$
Axe $2_1$		
$x00$	$h, 0, 0$	$h = 2n + 1$
$0y0$	$0, k, 0$	$k = 2n + 1$
$00z$	$0, 0, \ell$	$\ell = 2n + 1$

#### 1.5.4.3. Détermination des groupes spatiaux

Démarche à suivre :

- détermination de la maille  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ , densité ;
- symétrie ponctuelle de la figure de diffraction et hypothèse de groupe ponctuels pour le cristal diffractant.
- extinctions systématiques et hypothèses de groupe spatial.

#### 1.5.4.4. Relation entre facteur de structure et densité électronique

La densité électronique  $\rho_j(\vec{r})$  de l'atome J est associée à la transformé de Fourier  $f_j(\vec{H})$  :

$$\rho(\vec{r}) = \int_{V_{\text{maille}}} F(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) d^3\vec{H} \quad (1.46)$$

Comme  $F(\vec{H})$  est discret puisque non nul qu'aux nœuds du réseau réciproque alors :

$$\rho(\vec{r}) = V^{-1} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (1.47)$$

Où :

$V$  est le volume de la maille directe

Donc :

$$F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp i \varphi(\vec{H}) \quad (1.48)$$

La phase  $\varphi(\vec{H})$  n'est pas donnée par l'expérience ;

Pour tout point  $(x,y,z)$  de la maille :

$$\rho(x, y, z) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_\ell F(h, k, \ell) \exp[-2\pi i (hx + ky + \ell z)] \quad (1.49)$$

La sommation se fait sur l'ensemble des intensités mesurées ; elle est donc incomplète, d'où un problème de résolution si l'ensemble des  $I((h,k,l))$  a été mesuré jusque  $(\sin \theta_{\max}) / \lambda$ , on dit alors que la résolution est de :

$$s = \sin \theta_{\max} / \lambda \quad (\text{\AA}^{-1}) \quad (1.50)$$

Ou de :

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{\max}} \quad (\text{\AA}) \quad (1.51)$$

o Remarque

La résolution ne doit jamais être définie par " $2\theta_{\max}$ " puisque " $2\theta_{\max}$ " est une quantité relative dépendant de la longueur d'onde à laquelle est réalisée l'expérience de diffraction par contre,  $d$  ou  $\sin \theta / \lambda$  sont indépendants de  $\lambda$ .

## 1.6. Agitation thermique

### 1.6.1. Introduction

Un atome a une température donnée vibre autour de sa position d'équilibre  $\vec{r}_0$

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{u} \quad (1.52)$$

Donc le facteur de structure dynamique à l'instant t est :

$$\begin{aligned} F(\vec{H}) &= \sum_{k=1}^{\text{Nat}} f_k(\vec{H}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_k) \\ &= \sum_{k=1}^{\text{Nat}} f_k(\vec{H}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{0k}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_k) \end{aligned} \quad (1.53)$$

La contribution à  $F(\vec{H})$  de  $\vec{u}_k$  est de la projection de  $\vec{u}_k$  sur  $\vec{H}$  (produit scalaire). La mesure des diffractomètres étant infiniment longue comparée aux périodes de vibrations atomiques ( $10^{-15}$  s), qui elles-mêmes sont grandes part rapport à la période de l'onde incidence ( $10^{-18}$  s chaque photon voit un atome fixe) on observe donc en fait une valeur moyenne temporelle du terme de phase  $\exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_k)$ :

$$\begin{aligned} F(\vec{H}) &= \sum_k f_k \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{0k}) \langle \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_k) \rangle \\ &= \sum_k f_k \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{0k}) W_{T_k}(H) \end{aligned} \quad (1.54)$$

$W_{T_k}$  est le facteur de Debye Waller de l'atome k a la température t.

### 1.6.2. Agitation thermique harmonique

Le facteur de Debye Waller s'écrit alors

- Mouvement isotrope de l'atome k

$$W_k(H) = \exp \left[ -8\pi^2 \langle u_k^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] = \exp \left[ -2\pi^2 \langle u_k^2 \rangle H^2 \right] = \exp \left[ -B_k \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \quad (1.55)$$

$B_k$  est le facteur de déplacement thermique de l'atome k :  $B_k = 8 \pi^2 \langle u_k^2 \rangle$ .

- Mouvement anisotrope ( $U_{ij}$ )

$$W(H) = \exp [-2\pi^2 (h^2 U_{11} a^{*2} + k^2 U_{22} b^{*2} + \ell^2 U_{33} c^{*2} + 2hk U_{12} a^* b^* + 2h\ell U_{13} a^* c^* + 2k\ell U_{23} b^* c^*)] \quad (1.56)$$

avec

$U_{ij} = \langle u_i u_j \rangle$ ,  $i, j = 1, 2, 3$  coefficients du tenseur U, tenseur des déplacements atomiques.

L'agitation thermique a pour effet de diminuer la cohérence entre ondes diffractées par cet effet de moyenne et donc entraîne un affaiblissement de l'intensité diffractée, affaiblissement d'autant plus important que la résolution est importante.

### 1.6.3. Interprétation

Dans les cas d'un mouvement harmonique, la densité de probabilité de l'atome est une gaussienne

$$P(\underline{u}) = [\det U^{-1}]^{1/2} / (2\pi)^{3/2} \exp -[\underline{u}^T U^{-1} \underline{u}] \quad (1.57)$$

avec

$$\underline{U} = \langle \underline{u}^T \underline{u} \rangle \text{ tenseur des déplacements atomiques } (U^{11} = \langle u_1^2 \rangle, U^{12} = \langle u_1 u_2 \rangle \dots) \quad (1.58)$$

Donc les surfaces de probabilité constante seront définies par la forme quadratique suivante :

$$\underline{n}^T \underline{U}^{-1} \underline{n} = \text{cste} \quad (1.59)$$

Si les valeurs propres de  $\underline{U}$  sont positives ceci conduit à des surfaces de probabilité de forme ellipsoïde, tel que tracée par exemple avec le logiciel ORTEP. Le déplacement moyen d'un atome dans la direction  $\vec{n}$  ( $|\vec{n}| = 1$ ) se calcule par :

$$\langle u_n^2 \rangle = \underline{n}^T \underline{U} \underline{n} \quad (1.60)$$

Où :

Les composantes de  $\vec{n}$  sont exprimées par rapport au repère unitaire

$$\frac{\vec{a}^*}{a^*}, \frac{\vec{b}^*}{b^*}, \frac{\vec{c}^*}{c^*}$$

L'intérêt de ce calcul est le 'rigid bond test' dans les cas d'une liaison covalente A-B les déplacements atomiques des atomes A et B le long de la liaison A-B, peuvent être considérés comme égaux alors :

$$\Delta_{AB} = \vec{n}_{AB} (U_A - U_B) \vec{n}_{AB} \cong 0 < 10^{-3} \quad (1.61)$$

Si le facteur de déplacement atomique  $U_A, U_B$  obtenus dans l'affinement structural ne possèdent pas cette propriété (le test admet  $\Delta_{AB} < 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ), alors on peut conclure que ceux-ci ne sont pas réalistes ; ceci est dû principalement :

- à des mesures pas suffisamment précises, ou mal corrigées d'absorption ( $\Delta_{\text{grand}}$ ) ;
- à l'hypothèse d'atomes sphérique ( $\Delta \sim 1 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ), un affinement de densité électronique est alors nécessaire il en résulte que l'interprétation fine des tenseurs de déplacement atomiques nécessitent au préalable un affinement multipolaire de densité électronique
- à l'hypothèse d'harmonicité employée.

## 1.7. Quelques notions théoriques sur la Résolution structurale

### 1.7.1. Détermination du modèle structural

La difficulté fondamentale dans la détermination d'une structure par diffraction est le fait que les données cristallographiques disponibles se composent seulement des modules de facteur de structure et non de leur phase.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp i\Phi_c \quad (1.62)$$

$\Phi_c$  est la phase non observée.

Le problème de la phase provient du fait que cette information manquante est nécessaire et doit être obtenue par un moyen ou un autre. Les méthodes de calcul maintenant de phase sont largement employées et sont automatisées à un point tel que la plupart des programmes fonctionnent en "technique de boîte noire". Les données brutes

entrent d'un coté et la structure en partie résolue apparaît de l'autre Généralement dans le cas des monocristaux organique les méthodes principales pour déterminer le modèle structurale sont les méthodes directes [29].

Les méthodes directes sont basées sur des hypothèses très simples :

- La densité électronique est positive partout dans l'espace.
- Les atomes sont des objets séparés. La densité électronique est fortement « piquée » à leur position.
- Les amplitudes des facteurs de structures contiennent des informations sur leurs phases.

### 1.7.2. Affinement de la structure

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode de moindre carré, les positions atomiques données grossièrement par l'hypothèse de départ. Nous avons utilisé le programme CRYSTALS [24]. La quantité qui doit être minimisée au cours de l'affinement est :

$$\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 \quad (1.63)$$

Où :

L'indice 0 ou c indique que le facteur de structure est observé ou calculé et w désigne le poids statistique que l'on attribue à l'observation  $|F_0|$ .

- Pondération : Nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev [30]. La pondération attribuée à la réflexion mesurée dépend de la précision de la mesure et fournit un schéma fiable pour l'attribution directe des poids empiriques lors de l'affinement par moindres carrés quand les erreurs sont fonction de  $|F_0|$ .

- Facteurs d'accord : Les quantités minimisées au cours de l'affinement sont le résidu - Rw (pondéré) et R (non pondéré) :

$$R_w = \left\{ \frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w|F_0|^2} \right\}^{1/2} \quad (1.64)$$

et

$$R = \frac{\sum (|F_0| - |F_c|)}{\sum |F_0|} \quad (1.65)$$

- Facteur de qualité S: L'accord entre le modèle choisi et la structure réelle est évalué par le facteur S (Goodness ou qualité) :

$$S = \left\{ \frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{n - m} \right\}^{1/2} \quad (1.66)$$

n : nombre de réflexions dans l'affinement

m : nombre de paramètres dans l'affinement

Quand S tend vers 1 nous avons un bon affinement.

L'analyse des paramètres de déplacements atomique a été faite en utilisant les programmes CRYSTALS [24] en minimisant l'expression du facteur de confiance :

$$R_w = \left\{ \frac{\sum w|U_{obs} - U_{cal}|^2}{\sum wU_{obs}^2} \right\}^{1/2} \quad (1.67)$$

Où :

w est la pondération affectée et  $U_{obs}$  et  $U_{cal}$  sont les coefficients d'agitation thermique d'affinement.

### 1.7.3. Synthèse de Fourier

Les coordonnées des atomes d'hydrogène est déterminée théoriquement dans le cas des rayons X ou par une série de Fourier, (dans le cas de diffraction de neutrons il est possible de bien localisés ces atomes). L'avantage spécifique de cette synthèse différence de Fourier provient du fait que, même lorsque les phases sont légèrement erronées, Une carte de différence de Fourier est capable de montrer les écarts entre le modèle structural proposé et la réalité comme les atomes moquant par exemple [31].

Les coefficients de Fourier sont définis comme :

$$\Delta F = F_0 - F_C \quad (1.68)$$

Où :

$F_0$  et  $F_C$  sont les facteurs de structure observé et calculé.

Le calcul de synthèse différence nécessite l'utilisation des phases des  $F_C$  obtenues à partir des affinements et appliqué à la fois à  $F_0$  et  $F_C$ , les coefficients de Fourier sont alors définis comme :

$$\Delta F = (|F_0| - |F_C|) \exp i\Phi_c \quad (1.69)$$

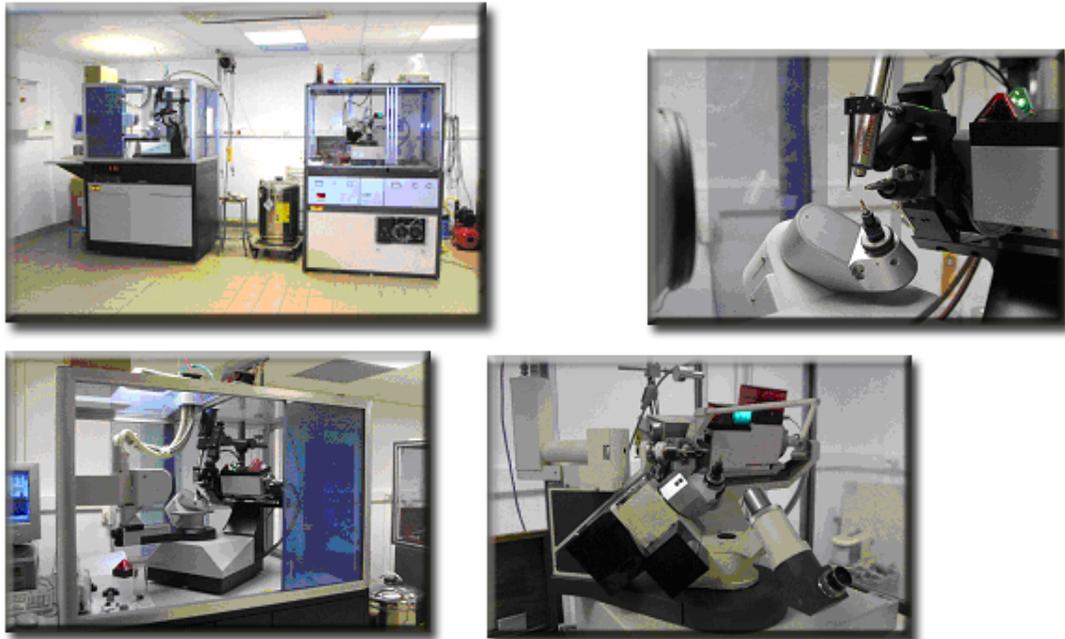
$\Phi_c$  est la phase de facteur de structure calculé.

L'expression de la fonction de synthèse différence est :

$$\Delta r = r_o - r_c = \frac{1}{v} \sum_{hkl} \Delta F_{hkl} e^{-i2p(hx+ky+lz)} \quad (1.70)$$

Les unités sont proportionnelles aux différences en densité d'électrons pour les rayons X ou en valeurs de nucléons pour les neutrons.

## 1.8. Dispositif expérimental utilisé



**Figure 1.7 :** Equipement du diffractomètre quatre cercles utilisé pour la collecte des intensités

Un diffractomètre à quatre cercles est dédié à l'étude de matériaux monocristallins ; il permet de mesurer l'intensité diffractée par les différents plans réticulaires d'un cristal. Il est constitué d'un goniomètre, dont la fonction est d'amener chaque plan en position de diffraction, d'une source de rayons X fixe et d'un détecteur (ponctuel ou bidimensionnel) pouvant se déplacer dans le plan horizontal autour de l'axe vertical afin de recueillir l'intensité diffractée (figure 1-7).

### 1.8.1. Le goniomètre

Le cristal se trouve au centre optique de trois axes de rotation,  $\varphi$ ,  $\omega$  et  $\chi$ . La position respective de ces trois axes est indiquée sur la (figure 1-7). Grâce à la combinaison des rotations autour de ces axes, il est possible de donner n'importe quelle orientation au cristal. Les caractéristiques principales du goniomètre sont reportées dans le (tableau 1.2).

**Tableau 1.2** : Caractéristiques du goniomètre

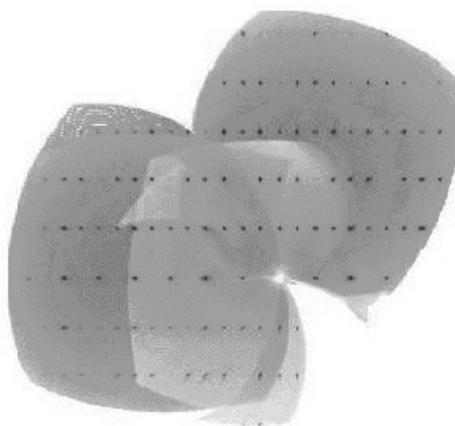
Angle	Balayage	Vitesse	Résolution
<b>Phi</b>	$\pm 180^\circ$	0.0012 - 3000 °/min	$\pm 0.015^\circ$
<b>Kappa</b>	$\pm 175^\circ$	0.0009 - 2000 °/min	$\pm 0.010^\circ$
<b>Oméga</b>	$\pm 210^\circ$	0.0009 - 2000 °/min	$\pm 0.010^\circ$
<b>Thêta</b>	$-10^\circ + 66^\circ$	0.0009 - 2000 °/min	$\pm 0.010$
<b>DX</b>	25 - 170 mm	2000 mm/min	$\pm 0.5$ mm

### 1.8.2. La source de rayons X

Un tube de rayons X équipé d'une anticathode du Mo génère un faisceau de RX rendu monochromatique au moyen d'une lame de graphite. Le faisceau a une détection de l'ordre du  $\text{mm}^2$ . Cette section est un facteur limitant la maille des échantillons étudiés; Le cristal doit être intégralement irradié par le faisceau des rayons X.

### 1.8.3. Le détecteur

Les détecteurs ponctuels ont peu à peu laissé la place aux détecteurs bidimensionnels qui permettent d'enregistrer des portions entières de l'espace réciproque (figure IV-2). Notons que sur le KappaCCD [32], le détecteur CCD est motorisé: Il est possible de le rapprocher ou de l'éloigner du cristal en fonction notamment de la résolution souhaitée ( $25\text{mm} < D_x < 165\text{mm}$ ).



**Figure 1-8** : Exemple de cliché de diffraction obtenu à partir du diffractomètre Kappa CCD avec des caractéristiques rassemblées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 1.3** : Caractéristiques du détecteur

<b>Ecran</b>	63.5 x 63.5 mm
<b>Pixels</b>	621 x 576
<b>Distorsion</b>	<2 %
<b>Phosphore</b>	25 mg/cm <sup>2</sup> Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, optimisé pour Mo
<b>Taille du détecteur</b>	20 × 15 × 15 cm (l × p × h)

## 1.9. Conclusion

Le but d'une pareille étude théorique est la compréhension des méthodes de résolution de structure.

Dans notre cas l'étude expérimental a été faite sur des cristaux moléculaires organiques de petite taille , Ceci en traitant les données expérimentales de diffractions des rayons X, tout en utilisant les logiciels les plus récents dans ce domaine et nous pouvons résumer ces étapes de progression de résolution de la structure comme suit :

- obtention de la maille élémentaire à partir des positions des pics de Bragg mesurés par l'utilisation d'un modèle d'indexation automatique
- détermination des symétries possibles pour le groupe spatial par l'extinction des réflexions systématique dans notre cas nous utiliser le programme wingx [20]
- affinement par moindre carrés des intensité c'est-à-dire des module de facteur de structures dans notre cas nous avons utiliser le programme d'affinement CRYSTALS[24].

## 2.1. INTRODUCTION

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *density functional theory*) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. Elle a été à l'origine principalement développée par Walter Kohn pour le calcul de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique en physique de la matière condensée et en chimie quantique.

La DFT a été étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques.

## 2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Comment résoudre le problème à N corps ? Autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de Schrödinger l'état fondamental du système, sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question sans faire une série d'approximation. C'est, en substance, ce pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée.

### 2.2.1. Problème à N électrons

#### Hamiltonien

Intéressons-nous à un système quantique non relativiste composé de N électrons, de coordonnées  $\vec{r}_i$  et de spin  $s_i$ , de M noyaux placés en  $\vec{R}_\alpha$ , et de charge  $Z_\alpha$ . ces espèces interagissant par le biais de l'interaction coulombienne  $w_{ee}(r_{ij}) = 1/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ . Pour

d'écrire ce système nous avons l'expression suivante de l'hamiltonien électronique dans l'approximation de Born-Oppenheimer, en unités atomiques.

$$(\hbar = m = e^2 / (4\pi\epsilon_0) = 1),$$

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N w_{ee}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}. \quad (2.1)$$

Les états stationnaires donnés par l'équation de Schrödinger indépendante du temps sont :

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.2)$$

Où :

La fonction d'onde  $|\Psi\rangle$  satisfait la condition d'antisymétrie, imposée par le principe d'exclusion de Pauli, autrement dit. (2.3)

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_i s_i, \dots, \vec{r}_j s_j, \dots, \vec{r}_N s_N) = -\Psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_j s_j, \dots, \vec{r}_i s_i, \dots, \vec{r}_N s_N)$$

Nous pouvons réécrire l'hamiltonien en terme d'opérateurs en passant par les expressions en seconde quantification [33] :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne}, \quad (2.4)$$

Avec les définitions suivantes, ou les opérateurs de création  $\hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) = \sum_i a_i^{\dagger} \phi_i(\vec{r})$  et d'annihilation  $\hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r})$  satisfèront les règles d'annihilation usuelles des opérateur de montée et descente [34]:

$$[\hat{\psi}_{\sigma_1}(\vec{r}_1), \hat{\psi}_{\sigma_2}^{\dagger}(\vec{r}_2)] = \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \quad (2.5)$$

Avec :

$\sigma$  la variable de spin

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \nabla^2 \hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.6)$$

$$\hat{W}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \hat{\psi}_{\sigma_1}^{\dagger}(\vec{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_2}^{\dagger}(\vec{r}_2) w_{ee}(r_{12}) \hat{\psi}_{\sigma_2}(\vec{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_1}(\vec{r}_1) \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) v_{ne}(\vec{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r}). \quad (2.8)$$

### Principe variationnel

En réarrangeant l'équation (2.2), il est possible d'obtenir une expression approchée de l'énergie totale  $E_{\text{app}}$  à partir d'une fonction d'onde approchée  $|\Psi_{\text{app}}\rangle$  :

$$E_{\text{app}} = \frac{\langle \Psi_{\text{app}} | \hat{H} | \Psi_{\text{app}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{app}} | \Psi_{\text{app}} \rangle}. \quad (2.9)$$

La fonction d'onde d'essai peut évidemment se récrire comme combinaison linéaire des états propres de  $\hat{H}$  :

$$|\Psi_{\text{app}}\rangle = \sum_k c_k |\Psi_k\rangle. \quad (2.10)$$

Maintenant si nous nous intéressons à :

$$\begin{aligned} \int \Psi_{\text{app}} (\hat{H} - E_0) \Psi_{\text{app}} &= \sum_k \sum_{k'} c_k^* c_{k'} \int \Psi_k^* (\hat{H} - E_0) \Psi_{k'} \\ &= \sum_k \sum_{k'} c_k^* c_{k'} (E_{k'} - E_0) \int \Psi_k^* \Psi_{k'} \\ &= \sum_k c_k^* c_k (E_k - E_0) \geq 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

Avec :

$E_0$  l'énergie de l'état de plus basse énergie et de  $|c_k|^2 \geq 0$ . nous avons donc une démonstration du principe variationnel qui donne d'abord  $E_{\text{app}} \geq E_0$ , mais aussi la manière de trouver la meilleur fonction d'onde approchée, car si  $E_{\text{app}} = E_0$ , alors  $|\Psi_{\text{app}}\rangle = |\Psi_0\rangle$ . Ainsi, en principe, une minimisation de l'énergie parmi toutes les fonctions d'onde permises, est censée donner l'énergie ainsi que la fonction d'onde de l'état de plus basse énergie. En pratique [35], des fonctions d'onde test sont utilisées et s'écrivent comme combinaison linéaire de fonction de base (par exemple des fonction de Slater (STO) des gaussiennes (GTO), ou des ondes planes (PW)). Pour une revues des avantages et inconvénients des différentes possibilités offertes concernant le choix de base, il est possible de se référer par exemple, au travail de Marx et Hutter [36].

### **Théorème de Hellmann-Feynman**

En considérant un hamiltonien  $\hat{H}_\lambda$  dépendant d'un paramètre  $\lambda$ , la dérivée de l'énergie du système par rapport à  $\lambda$  s'écrit, avec  $E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle$  :

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda'} \langle \Psi_{\lambda'} | \hat{H}_\lambda | \Psi_{\lambda'} \rangle \Big|_{\lambda'=\lambda} + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (2.12)$$

Il a été prouvé [37] qu'avec le principe variationnel le premier terme disparaît et il reste

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle, \quad (2.13)$$

A condition que  $|\Psi_\lambda\rangle$  soit une solution exacte ou entièrement variationnelle sz l'équation de Schrödinger. Par exemple, nous avons simplement accès au forces agissant sur le noyau placé en  $\vec{R}_\alpha$  à partir de l'hamiltonien (2.1), grâce à :

$$-\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_\alpha} = \langle \Psi | -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}_\alpha} | \Psi \rangle. \quad (2.14)$$

En rajoutant le terme d'interaction noyau-noyau à l'équation (2.1), il est possible d'obtenir les forces exercées par le système sur le noyau  $\alpha$  comme l'électrostatique est capable de la prédire. Trouver la structure d'équilibre d'une molécule solide est envisageable en variant toutes les positions nucléaires jusqu'à un minimum d'énergie et lorsque.

$$\partial E / \partial \vec{R}_\alpha = 0 \quad (2.15)$$

Il reste évidemment possible d'optimiser les géométries sans que le théorème de Hellmann-Feynman soit satisfait, à condition de calculer explicitement les variations associées à la fonction d'onde :

$$\langle \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle + C.C. \quad (2.16)$$

### 2.2.2. Approche chimique

Une manière de résoudre le problème posé par la recherche d'une fonction d'onde à  $N$  électrons est de la considérer comme un simple produit de fonctions d'ondes mono-électronique

C'est l'approche selfconsistante proposée par Hartree [38]. C'est un modèle de particules indépendantes, c'est-à-dire que les électrons se déplacent indépendamment et ne subissent l'effet des interactions électron-électron que par le biais d'un potentiel coulombien moyen. La nature fermionique des électrons est prise en compte dans l'approche Hartree-Fock (HF) [39] qui donne à la fonction d'onde la forme d'un produit antisymétrisé de fonctions d'ondes mono-électroniques, le déterminant de Slater [40]. Un des avantages de cette méthode SCF (pour "self consistent Field"), est qu'elle traite exactement le terme d'échange, qui prend la forme suivante pour des orbitales spatiales (la sommation sur les deux états de spin étant déjà effectuée) :

$$\begin{aligned}
E_x^{HF} &= -\frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} K_{ijji} \\
&= -\frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) w_{ee}(r_{12}) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2)
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Qui compense exactement le terme de self-interaction [35] (i=j dans l'équation suivante) du terme Hartree défini comme :

$$\begin{aligned}
E_H &= \frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} J_{ij} \\
&= \frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) w_{ee}(r_{12}) \phi_j(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2).
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Malheureusement, cette approche néglige complètement les corrélations électronique (le terme de corrélation est d'ailleurs défini comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie HF). De nombreuses méthodes [35] basées sur une approche par fonction d'onde permettent d'inclure ces effets de corrélations, citons par exemple l'approche CI, Møller-Plesset et Coupled-Cluster.

### 2.2.3. Densité vs. Fonction d'onde

Comme nous l'avons vu la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_N s_N)$  contient toute l'information sur le système, mais avons-nous vraiment besoin de toute cette information ? Cette quantité à  $4N$  coordonnées est, de fait très difficile à calculer, à conserver, à appliquer voire même à imaginer. Ce qui nous intéresse en premier lieu, c'est plutôt l'énergie totale du système ou ses variations, ou bien encore les densités associées aux spins  $\sigma = \uparrow$  ou  $\downarrow$ . En regardant la densité électronique, définie comme :

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle \tag{2.19}$$

Ou par l'opérateur de densité s'écrivent :

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_k \hat{\psi}_k^\dagger(\vec{r})\hat{\psi}_k(\vec{r}), \quad (2.20)$$

L'interprétation de terme probabiliste est que  $n(\vec{r})d^3r$  est la probabilité de trouver un électron dans un élément de volume  $d^3r$  autour du point  $\vec{r}$  nous passons ainsi à une quantité qui ne dépend que de trois coordonnées de l'espace au lieu des 4N coordonnées utilisées dans la fonction d'onde

#### 2.2.4. La densité comme variable de base

A partir de définitions des opérateurs de matrice densité à une particule, et de matrice densité diagonale à deux particules :

$$\hat{n}_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_k \hat{\psi}_k^\dagger(\vec{r}_1)\hat{\psi}_k(\vec{r}_2) \quad (2.21)$$

$$\hat{n}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_3, \vec{r}_4) = \sum_{k.l.m.n} \hat{\psi}_k^\dagger(\vec{r}_1)\hat{\psi}_l^\dagger(\vec{r}_2)\hat{\psi}_m(\vec{r}_3)\hat{\psi}_n(\vec{r}_4), \quad (2.22)$$

Avec :

En particulier le terme diagonal

$$\hat{n}_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \hat{n}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2) : \quad (2.23)$$

$$\hat{n}_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \hat{n}(\vec{r}_1)\hat{n}(\vec{r}_2) - \hat{n}(\vec{r}_1)\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2),$$

Il devient facile de réexprimer les différents opérateurs inclus dans l'hamiltonien de départ :

$$\begin{aligned}
\hat{T} &= -\frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 [\nabla_{\vec{r}_2}^2 \hat{n}_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)]_{\vec{r}_2=\vec{r}_1} \\
\hat{W}_{ee} &= \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \hat{n}_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) w_{ee}(r_{12}) \\
\hat{V}_{ne} &= \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}).
\end{aligned} \tag{2.24}$$

Il est alors légitime de penser qu'il est possible de décrire l'énergie totale et d'autre observable en terme de fonctionnelle de la densité, dans le cas de système simples tels que le gaz homogène d'électrons [41] . La généralisation aux systèmes inhomogènes telle que l'approche statique des atomes ou des molécules [42,43] et moins satisfaisante, et ce malgré des tentatives [44] comme la méthode  $X\alpha$  de Slater sans justification théorique absolue. La question fondamentale qui reste alors posée est prouver que la densité électronique peut servir de variable basique dans une théorie qui reposerait, comme dans l'approche par fonction d'onde sur un principe variationnel il faudra attendre qui reposerait comme dans l'approche par fonction d'onde sur un principe variationnel il faudra attendre les travaux de Hohenberg et khon [45] pour enfin obtenir une preuve de l'existence de ce principe

### 2.2.5. Théorème de hohenberg et khon

Ce théorème sur lequel repose toute la théorie de la fonctionnelle de la densité peut se résumer ainsi :

Le potentiel externe de l'hamiltonien électronique est défini à une constante additive près par la densité électronique de l'état fondamental. Le corollaire immédiat en résultant est que toute observable du système et en particulier son énergie totale est une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental

En suivant l'approche en recherche contrainte proposer par levy [46] ce principe variationnnel et ces conséquences apparaissent de manière plus simple.

Le principe variationnel appliqué dans l'approche par fonction d'onde , bous donne que l'énergie de l'état fondamental peut être trouvé en minimisant la quantité  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$

Sur l'ensemble de fonctions d'onde à N électrons, normalisées et antisymétrique dans l'échange de deux électrons.

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.25)$$

Il est possible de séparer l'opération de minimisation en deux étapes ; on considère d'abord toutes les fonctions d'onde  $|\Psi\rangle$  associées à une densité  $n(\vec{r})$  donnée, puis on minimise parmi toutes ces fonctions d'onde.

$$\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi \rangle + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) n(\vec{r}), \quad (2.26)$$

En exploitant le fait que toute fonction d'onde  $|\Psi\rangle$  associée à  $n(\vec{r})$  donne la même valeur moyenne de l'opérateur potentielle  $\langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle = \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) n(\vec{r})$  la fonctionnelle universelle.

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi \rangle = \langle \Psi_n^{\min} | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_n^{\min} \rangle, \quad (2.27)$$

Où :

$|\Psi_n^{\min}\rangle$  est la fonction d'onde délivre le minimum de l'énergie à une densité n fixée.

Finalement, si on minimise sur tous les densités n à N électrons avec le potentiel externe fixe il vient :

$$E = \min_{n \rightarrow N} \left\{ F[n] + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) n(\vec{r}) \right\}. \quad (2.28)$$

La densité ainsi obtenue est la densité de l'état fondamental. La contrainte fixant le nombre d'électron à N peut être formellement induite par l'introduction d'un multiplicateur de Lagrange  $\lambda$  :

$$\delta \left\{ F[n] + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r})n(\vec{r}) - \lambda \int d\vec{r} n(\vec{r}) \right\} = 0, \quad (2.29)$$

Conduisant à l'équation d'Euler suivante

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{ne}(\vec{r}) = \lambda. \quad (2.30)$$

Ainsi le potentiel externe peut être déterminé à partir de la densité de l'état fondamental . A noter que généralisation aux cas des densités polarisées en spin est triviale, en effet rein n'empêche la substitution directe dans l'équation (2.26) de la contrainte fixée sur  $n$  par une contrainte fixée sur  $n_\sigma$  [47] malheureusement la fonctionnelle  $F(n)$  est difficile à approcher directement et notamment sa partie cinétique. Par exemple nous pouvons penser à la fonctionnelle de thomas-fermi [17,18] voire a rajouter un terme de gradient [48] mais c'est encore insuffisant pour obtenir des résultats quantitatifs c'est grâce à une idée simple mais ingénieuse de khon et sham [49] qu'une solution à ce problème a été trouvée.

### 2.2.6.Approche khon sham

A partir du simple constat que l'énergie cinétique exacte d'u système modèle sans interaction est d'abord facilement calculable, mais surtout constitue une très bonne approximation de l'énergie cinétique exacte, le schéma Khon-Sham (KS) est développée. contrairement à la méthode HF qui est basée sur une approximation de particules indépendantes de la fonction d'onde exacte le schéma KS quant à lui est potentiellement exact, car le système a  $N$  électron en interaction est remplacé par u système fictif sans interaction possédant une densité électronique exacte.

Pour un système sans interaction le terme  $\hat{W}_{ee}$  disparaît dans l'équation (2.27) il reste pour  $F(n)$

$$T_s[n] = \min_{\Phi \rightarrow n} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle = \langle \Phi_n^{\min} | \hat{T} | \Phi_n^{\min} \rangle. \quad (2.31)$$

Bien que l'on cherche parmi toutes les fonctions d'onde à  $N$ -électrons antisymétrique dans l'équation précédente la fonction d'onde  $|\Phi_n^{\min}\rangle$  qui sera pour une densité donnée une

fonction d'onde sans interaction typiquement elle sera un déterminant de Slater ou une combinaison d'un petit nombre de déterminants avec potentiel effectif  $v_s(\vec{r})$  tel que

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) = \lambda_s. \quad (2.32)$$

Ainsi l'équation précédente donne le potentiel KS  $v_s(\vec{r})$  comme une fonctionnelle de la densité en écrivant la fonctionnelle universelle  $F(n)$  sous la forme :

$$F[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.33)$$

Une équivalence des équations (2.30) et (2.33) est obtenue si et seulement si :

$$v_s(\vec{r}) = v_{ne}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hxc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.34)$$

Où :

Pour des raisons de compacité nous écrivons ;

$$E_{Hxc}[n] = E_H[n] + E_{xc}[n].$$

Il faut noter que  $T_s[n]$  n'est qu'une approximation de l'énergie exacte et que la quantité  $E_{xc}[n]$ , que l'on appelle fonctionnelle d'échange-corrélation, inclut la partie non-classique de la répulsion entre électrons (échange et corrélation) mais aussi la correction de corrélation de l'énergie cinétique

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + E_{ee}[n] - E_H[n], \quad (2.35)$$

Où sont donnée les fonctionnelles exactes cinétiques  $T[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} | \Psi[n] \rangle$  et d'interaction  $E_{ee}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle$ . En traitant exactement  $T_s[n]$  la

méthode KS laisse  $E_{xc}[n]$  aux soins d'une approximation les justifications sont assez évidentes :

- $T_s[n]$  est la plus grandes contribution à l'énergie totale, tandis que  $E_{xc}[n]$  compte moins.
- $T_s[n]$  est en partie responsable des oscillations de densité de la structure électronique en couche, qui est bien décrite par la méthode KS.
- $E_{xc}[n]$  peut être facilement approchée plus aisément que l'énergie cinétique par des modèles physiques simples.

Le prix à payer est l'apparition d'orbitales qui viennent de résolution de l'ensemble des équation couplées sans polarisation de spin définie par :

$$(\hat{T}_s + \hat{V}_s)|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle, \quad (2.36)$$

Où les opérateur sont définies à partir des équation (2.31) et (2.34)

A la suite de tous ces développements nous obtenons donc l'expression finale pour l'énergie totale du système :

$$E = \min_{n \rightarrow N} \left\{ \min_{\Phi \rightarrow n} \left\{ \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \right\} + E_{Hxc}[n] + \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ne}(\vec{r}) \right\}. \quad (2.37)$$

Qui peut se réécrire aussi

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - E_H[n] + E_{xc}[n] - \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{xc}(n(\vec{r})) \quad (2.38)$$

Les trois derniers termes étant les corrections de double comptage.

Enfin il est bon de rappeler que e al méthode KS est exacte autrement dit si la fonctionnelle  $E_{xc}[n]$  exacte était connue, nous aurions une description exacte de tous les effets physiques de l'interaction électronique incluant évidemment les effets de

corrélation de longue portée responsable des forces de dispersion il reste cependant à approcher cette fonctionnelle de la manière la plus précise possible.

## 2.2.7. Fonctionnelles d'échange-corrélation

La pierre angulaire de la méthode de la fonctionnelle de la densité est donc la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation

### 2.2.7.1. Définition des termes

Habituellement la fonctionnelle d'échange –corrélation est décomposée en deux contributions :

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (2.39)$$

Avec : une contribution d'échange :

$$E_x[n] = \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle - E_H[n] \quad (2.40)$$

Et de corrélation :

$$E_c[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle. \quad (2.41)$$

C'est donc une définition totalement différente de l'énergie de corrélation des méthodes post HF [35] par exemple qui est donnée par  $E_c = E^{\text{exact}} - E^{\text{HF}}$  l'énergie de corrélation contient ici une contribution d'énergie cinétique et potentielle toujours négative [47]

$$E_c[n] = T_c[n] + U_c[n] = (T[n] - T_s[n]) + E_{ee}[n] - (E_H[n] + E_x[n]). \quad (2.42)$$

De plus pour un système mono électronique il est possible de montrer que le potentiel d'échange corrélation annule l'effet de self interaction dans le terme

$v_H[n]$  du potentiel KS [50] malheureusement les équations (2.40) et (2.41) ne donnent pas vraiment d'interaction quant à la construction pratique d'approximation de ces fonctionnelles c'est la méthode d'intégration de la constante de couplage par

connexion adiabatique [47] (et préférence à l'intérieur) qui va vous permettre d'approcher ces fonctionnelles.

### 2.2.8. Codes de DFT

Un code de DFT est caractérisé par :

- ◆ Des conditions aux limites ( périodiques ou non ).
- ◆ le traitement des électrons de coeur (pseudo-potentiel ou tous électrons).
- ◆ les bases des fonctions d'onde.
- ◆ L'expression du terme d'échange- corrélation utilisé

### 2.2.9. Présentation de quelques fonctionnelles de la DFT

Les notations pour diverses modèles DFT sont données en combinant les noms pour la fonctionnelle d'échange - corrélation. Dans le (tableau2.1) sont données quelques fonctionnelles disponibles dans la chaîne de programme Gaussian 2003 [25].

**Tableau 2.1** : Quelques fonctionnelles d'échanges disponibles et utilisées dans la chaîne de programme Gaussian 2003[25].

Nom	Description	Mots clés
VWN	La fonctionnelle de corrélation Vosko, Wilk, et Nusaire 1980 est bien appropriée pour traiter des gaz d'électron uniforme souvent connu sous le nom de densité de spin local (LSD) .	VWN5
LYP	La fonctionnelle de corrélation Lee Yang et Parr associe à la fois des termes locaux et non-locaux.	LYP

Becke 1988	La fonctionnelle Becke 1988 associe le terme d'échange avec des corrections portant sur le gradient de densité.	HFB
Les trois paramètres hybrides de la fonctionnelles Becke utilisant la fonctionnelle de corrélation LYP.	<p>L'expression de la fonctionnelle Becke a la forme :</p> $A * E_x^{\text{slater}} + (1-A) * E_x^{\text{HF}} + B * \Delta E_x^{\text{Becke}} + E_c^{\text{VWN}} + C * \Delta E_c^{\text{non-local}}$ <p>ou le terme de corrélation non locale est fourni par l'expression de LYP, et VWN est une autre fonctionnelle. Les constantes A, B et C sont déterminées par Becke.</p> <p>LYP associe à la fois les terme local et non local. La fonctionnelle de corrélation utilisée est:</p> $C * E_c^{\text{LYP}} + (1-C) * E_c^{\text{VWN}}$ <p>En d'autres termes, VWN est utilisé pour fournir le terme de corrélation local excessif, de corrélation, alors que LYP contient un terme local essentiellement équivalent</p>	
Un paramètre de fonctionnelle hybride avec une fonctionnelle modifié Echange - corrélation de Perdew-Wang modifié	Fonctionnelles basées sur des gaz uniformes utilisant les fonctionnelles d'échanges - corrélations de Perdew-Wang91 modifiées	MPW1PW91

## 2.2.10. Présentation de quelques jeux de bases utilisés par le code de Gaussian 2003

La plupart des méthodes requièrent un choix de base bien spécifié ; si aucune base n'est donnée dans le programme alors la base STO-3G est automatiquement prise en compte.

Nous citons quelques jeux de bases utilisés dans la chaîne de programme Gaussian 2003 [25] (Tableau 2.3) :

**Tableau 2.3 :** Quelques jeux de bases utilisés dans Gaussian 2003.

Basis set	Appliqué sur	Fonctions de Polarisation	Fonctions de Diffusion
STO-3G	H-Xe	*	+
3-21G	H-Xe	* or * *	
6-21G	H-Cl	(d)	
4-31G	H-Ne	(d) or (d ,p)	
6-31G	H-Kr	(3df , 3pd )	++
6-311G	H-Kr	(3df , 3pd )	++
D95	H-Cl <sup>n</sup>	(3df , 3pd )	++
D95V	H-Ne	(d) or (d,p)	++
SHC	H-Cl	*	
CEP -4G	H-Rn	*	
CEP-31G	H-Rn	*	
CEP-121G	H-Rn	*	
LanL2MB	H-Ba,La-Bi		
LanL2DZ	H ,Li-Ba,La-Bi		
SDD	All but Fr and Ra		

### **2.3. Conclusion**

Toutes les méthodes de chimie quantique demandent des temps de calcul très variables et leur choix dépendra du niveau de précision souhaité ainsi que la taille des systèmes.

Les ordinateurs ont fait il est vrais d'énormes progrès ces dernières années mais certains calculs sont à l'heure actuelle encore prohibitifs pour des système contenant un très grands nombre d'atomes comme les protéines a titre d'exemple.

Au cours de ce travaille nous avons utiliser la méthode de DFT en usant des possibilités du logiciel Gaussian 2003 [25] pour l'obtention de la confirmation géométrique calculée et des modes de vibrations internes de la molécule du dibromonitrotoluène tout cela à l'aides des bases gaussiennes 6-311G , LANL2DZ et des fonctionnelles MPW1PW91,B3LYP respectivement.

### **3.1. Introduction**

Dans cette partie du travail, nous rappelons quelques résultats relatifs aux structures cristallines de cristaux moléculaires aromatiques déterminées à partir de la diffraction des rayons ou aux neutrons sinon aux électrons.

Les benzènes hexa substitués avec un même substituant donnent l'image d'un noyau aromatique hexagonal. Les substituants identiques ne permettent pas d'obtenir tous les renseignements souhaités sur la structure cristalline obtenue, à cause de la forte agitation thermique à laquelle sont soumises ces molécules qui sont sujettes à des mouvements rapides de réorientation de la molécule.

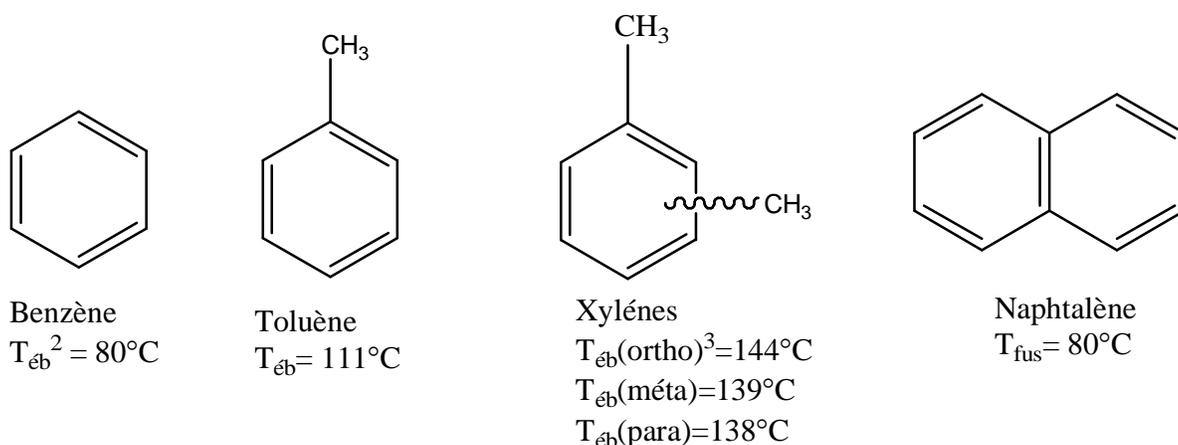
Les molécules benzéniques substituées asymétriquement, présentent des mouvements de réorientation dans le plan de la molécule mais avec des amplitudes faibles.

Les benzènes substitués par des halogènes et des méthyles présentent un intérêt considérable pour leurs propriétés structurale, dynamique et thermodynamiques.

Les travaux de notre groupe en collaboration avec le groupe de Rennes dirigé par le professeur J. Meinel ont porté sur les benzènes substitués par des méthyles et des halogènes. L'étude du dibromonitrotoluène (DNT) constituera l'essentiel de ce mémoire.

### **3.2. Sources de quelques produits aromatiques**

Les produits aromatiques sont essentiellement issus du charbon et du pétrole. La distillation de certains pétroles fournit des fractions riches en benzène et toluène. Le craquage thermique du charbon à l'abri de l'air vers 1000 °C fournit du benzène, du toluène, des xylènes, du naphthalène.... (figure 3.1)



**Figure3.1:** Quelques hydrocarbures aromatiques obtenus à partir du charbon et du pétrole à partir de  $1000^{\circ}\text{C}$

### 3.3. Résultats de quelques structures cristallines de produits aromatiques

#### 3.3.1 Structure cristalline du benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) et des benzènes hexa substitués par un même substituant ( $\text{C}_6\text{X}_6$ )

##### <sup>a</sup> Le benzène

Malgré la découverte tardive du benzène en 1825 par Michael Faraday 1791-1867 dans des résidus huileux des gaz d'éclairage utilisé dans les lampes des rues de Londres la structure cristalline et la confirmation de la conformation aux rayons a été réalisée en 1958 par Cox & al.[51] à 270 K soit 7 K seulement de sa température de fusion. La conformation moléculaire obtenue du benzène était conforme avec la symétrie  $D_{6h}$  pour le cycle aromatique, bien que la forte agitation thermique isotrope observée ( $6 \text{ \AA}^2$ ) donne une imprécision sur la structure déterminée. La conformation moléculaire du benzène retrouvée en 1964 par Bacon & al [52] A partir de la diffraction des neutrons à 218 K et 138 K confirme la forte agitation thermique avec la localisation des atomes d'hydrogène. En 1953, à partir de la RMN, Andrew [53] a montré que le benzène exécute des sauts de  $2\pi/6$  dans son plan moyen moléculaire.

##### <sup>a</sup> L'hexaméthylbenzène (HMB): $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$

La structure cristalline du HMB a fait l'objet de beaucoup de travaux ces dernières décennies de la part de plusieurs chercheurs à travers le monde.

En 1929, K. Lonsdale [54] a montré que la structure cristalline de l'hexaméthylebenzène cristallise dans le groupe d'espace P-1 et prouvait que les atomes du cycle benzénique sont arrangés suivant un anneau en forme d'hexagone avec des liaisons Car-Cm=1.48Å. Les paramètres de la maille :

$$\begin{array}{lll} a= 9.010 \text{ \AA} & b= 8.926 \text{ \AA} & c= 5.344 \text{ \AA} \\ \alpha= 44^{\circ}27' & \beta= 116^{\circ}43' & \gamma= 119^{\circ}34' \end{array}$$

Ce travail structural du HMB est repris en 1937 Pauling [55] à partir de la diffraction des électrons pour proposer des longueurs de liaison Car-Cm= 1.54 Å. Brockway en 1939 [56] en reprenant le travail structural sur le HMB propose des longueurs Car-Car=1.39 Å et Car-Cm=1.53 Å et confirme le réseau triclinique.

Tulinsky en 1958 [57] confirmait la structure de Brockway dans le groupe d'espace p-1 et une molécule par maille avec :

$$\begin{array}{lll} a= 8.92 \text{ \AA} & b= 8.86 \text{ \AA} & c= 5.30 \text{ \AA} \\ \alpha= 44,5^{\circ} & \beta= 116.7^{\circ} & \gamma= 119.6^{\circ} \end{array}$$

En 1969, l'étude structurale à partir de la diffraction des neutrons a été reprise par Hamilton & al. [58]. Afin de préciser les positions des atomes d'hydrogène des groupements méthyles. La résolution structurale cristalline du HMB à la température 130 K propose les longueurs de liaison suivantes :

$$\text{C-H}= 1.10 \text{ \AA} \quad \text{Car-Cm}=1.506 \text{ \AA}.$$

Le noyau benzénique est rigoureusement plan avec des positions alternées de part et d'autre du plan moyen de la molécule des groupements méthyles.

#### **<sup>a</sup> La structure cristalline de l'haxachlorobenzene (HCB)**

Tulinsky & al. (1958) [57] ont confirmé les résultats structuraux établis en 1931 par K. Lonsdale [59] sur le HCB qui cristallise dans système monoclinique P21/c avec les paramètres :

$$\begin{array}{lll} a= 8.080 \text{ \AA} & b= 3.87 \text{ \AA} & c= 16365 \text{ \AA} \\ \beta= 116^{\circ}43' & Z=2 & \end{array}$$

Le cycle benzénique trouvé a une forme pseudo – hexagonale avec des distances Car-Cl= 1.70 Å et Car-Car= 1.39 Å. Les plans moyens moléculaires font un angle de 20°

par rapport à la direction [010]. Comme déjà observé dans l'hexaméthylbenzène pour les groupements méthyles, les atomes de chlore oscillent alternativement par rapport au plan moyen de la molécule avec des écarts de 0.1 Å par rapport à ce dernier.

### 3.3.2. Poly substitution du benzène

#### 3.3.2.1. Structure de dihalogéno-tétraméthylbenzène

##### <sup>a</sup> Le dibromodurène (DBD)

N.Hamdouni (2008) [2] a montré à partir de la diffraction des rayons X à 293 K que la structure du DBD cristallise dans le système monoclinique (P21/m) avec deux molécules par maille et les paramètres :

$$\begin{array}{lll} a = 8.9379 (3) \text{ \AA} & b = 7.373(3) \text{ \AA} & c = 9.3217 (4) \text{ \AA} \\ \beta = 118.873^\circ & Z = 2 & \end{array}$$

La structure cristalline du dibromodurène à la température ambiante présente un désordre réorientationnel qui se manifeste par des sauts de  $2\pi/3$  de la molécule dans son plan moyen autour de l'axe C3 perpendiculaire à ce plan moyen et passant par son centre. Les molécules du DBD sont empilées parallèlement entre elles le long de l'axe *b*.

##### <sup>a</sup> Le durène (1, 2, 4, 5 - tétraméthylbenzène)

En 1973 Prince & al. [60] ont confirmé le travail structural du durène fait en 1933 par Robertson & al. [61] grâce à des mesures de diffractions des neutrons qui ont permis la localisation des hydrogènes du radical CH<sub>3</sub>. La structure cristalline du DBD cristallise dans le système monoclinique avec deux molécules par maille. Les paramètres de la maille sont :

$$\begin{array}{lll} a = 11.57 (3) \text{ \AA} & b = 11.57(3) \text{ \AA} & c = 7.03 (4) \text{ \AA} \\ \beta = 112.93^\circ & Z = 2 & \end{array}$$

La confirmation moléculaire confirme l'influence des groupes méthyles plus "électropositifs" que l'hydrogène : l'angle de liaison endocyclique en face de l'hydrogène est significativement supérieur à celui placé vis-à-vis du méthyle : 122.9° au lieu 118.6°.

### **<sup>a</sup> Le dichlorodurène (DCD) : 3,6-dichloro -1, 2, 4, 5-tétraméthylbénzène**

Messenger & al. [62] ont trouvé que la structure cristalline du DCD cristallise dans le système monoclinique (P21/a) à 122 K avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 16.92 (5) \text{ \AA} & b &= 3.89(2) \text{ \AA} & c &= 8.18 (5) \text{ \AA} \\ \beta &= 117.5^\circ & Z &= 2 \end{aligned}$$

La molécule du dichlorodurène occupe trois sites équivalents avec possibilité de saut d'un site à l'autre, les trois substituants indépendants devenant une distribution statistique d'un atome de chlore et de deux atomes de carbone méthyle pour donner une symétrie moléculaire sensiblement hexagonale. Chacun de ses sites est occupé par 1/3 Cl et 2/3 C (carbone méthyle) ce qui donne un désordre total pour cette molécule.

### 3.3.2.2. Structure de dihalogénomésithylène

#### **<sup>a</sup> Le dibromomésithylène (DBM)**

Parmi les composés de dihalogénomésithylène déjà étudiés par notre groupe en collaboration avec le groupe de Rennes dirigé par la professeur J. Meinel, la structure du dibromomésithylène a été résolue par la diffraction des neutrons à la température 120 K et 14 K en 2002 [9]. Cette cristallise dans le groupe d'espace P21/n avec quatre molécules par maille.

#### **<sup>a</sup> Le dnitromésithylène (DNM)**

Brihi & al. (2008) [63] a trouvé que la structure cristalline du DNM à la température ambiante cristallise dans le système orthorhombique (P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>) avec quatre molécules par maille. La structure du DNM est plane et ordonnée. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 4.136 (5) \text{ \AA} \quad b = 13.916(2) \text{ \AA} \quad c = 17.194 (5) \text{ \AA}$$

Les atomes d'oxygène des dioxydes d'azote sont situés de part et d'autre du plan moyen de la molécule avec des écarts à ce plan moyen compris entre 0.663 Å et 0.949 Å et 0.771 Å et -0.971 Å pour chacune des deux paires d'oxygène. L'empilement moléculaire inter - couche se suivant l'axe *a*.

Des études similaires toujours par ce groupe (groupe de Rennes), dont nous faisons partie, sont en cours sur des produits isotypes tels que le diiodomésithylène (DIM) et le dichloromésithylène (DCM.) Des études préliminaires trouvent que le diiodomésithylène

présentent plusieurs phases. A la température ambiante le DIM cristallise dans le système monoclinique avec quatre molécules par maille

### 3.3.2.3. Structure des trihalogénomésithylènes

Des travaux sur des produits trihalogénomésithylènes (THM), tels que le tribromomésithylène [TBM], le trichloromésithylène [TCM] et le triiodomésithylène [TIM] [6][8][5] ont fait l'objet d'étude intensive par le groupe dirigé par le Professeur J. Meinnel de l'université de Rennes 1 en collaboration avec notre groupe de l'université de Constantine pour mieux comprendre le comportement du radical méthyle, et l'effet de l'encombrement stérique qu'engendre cette substitution par des halogènes (I, Br, I). Les THM présentent deux particularités principales qui ont motivé leurs études :

- La haute symétrie de la molécule qui pourrait être  $D_{3h}$  si on considère les  $CH_3$  comme des entités globales, mais qui est maximum  $C_{3h}$  pour la molécule isolée en tenant compte des protons des groupes méthyles.

- Dans une molécule isolée les  $CH_3$  sont séparés par des halogènes et par conséquent ne peuvent avoir un couplage direct. C'est la raison principale de notre choix pour de tels produits pour une étude de l'effet tunnel des groupements méthyles.

Les trois trihalogénomésithylènes, le TIM, le TBM et le TCM présentent des molécules hautement symétriques mais cristallisent dans le groupe d'espace de base symétrie.

<sup>a</sup> Les études de mécanique quantique faites à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur le triiodomésithylène (TIM) proposent deux conformations possibles. Une conformation  $C_{3h}$  et une conformation  $C_s$  plus proche de la conformation expérimentale trouvée à basse température (15 K) à partir de la diffraction des neutrons.

<sup>a</sup> Les mêmes études entreprises sur le trichloromésithylène (TCM) ont conduit à la conformation  $C_{3h}$  (calculs théoriques) identique à la structure expérimentale trouvée à la température ambiante à partir de la diffraction des rayons X.

<sup>a</sup> Le tribromomésithylène (TBM), ne présente aucune particularité par rapport au TCM et au TIM. Les calculs de conformation moléculaires à partir de la chimie quantique trouvent une conformation  $C_{3H}$  identique à celle trouvée à partir de la diffraction des neutrons à basse température (15 K).

### 3.3.2.4. Structures des halogénobenzènes

#### <sup>a</sup> Le trichlorotrifluorobenzène (TCTFB): 1, 3, 5-trichloro-2,4,6-trifluorobenzene

Les études faites Chaplot [64] en 1981 à partir de la diffraction des rayons X et des neutrons, sur à la température ambiante montré que le TCTFB cristallisent dans le système hexagonal (P63/m) avec deux molécules par maille et les paramètres ont donné :

$$\text{A } 293 \text{ K} \quad a= b=8.541 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c= 6.82 \text{ \AA}$$

$$\text{A } 4 \text{ K} \quad a= b=8.441 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c= 6.052 \text{ \AA}$$

Aucun changement de phase n'a été observé dans le domaine de température 4 K 293 K lors des études reprises par le groupe de J.Meinnel de l'université de Rennes1. La structure cristalline du TCTFB est ordonnée.

#### <sup>a</sup> Le trichlorotribromobenzène (TCTBB):1, 3, 5-trichloro-2,4,6-tribromobenzene

A la différence du produit isotype TCTFB étudié par Chaplot [69] en 1981, le tribromotrichlobenzène [9] est une structure qui présente un désordre total d'origine à priori dynamique ou chacun des sites est occupé à la fois par du chlore et du brome.

Les études faites à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante [70] sur le TCTBB montré que ce produit cristallise dans le système monoclinique (P21/c) avec deux molécules par maille et les paramètres :

$$a= 8.231 (3)\text{\AA} \quad b= 3.941(1) \text{ \AA} \quad c= 16.948 (6)\text{\AA}$$

$$\beta= 116.82(2)^\circ \quad Z=2$$

A la température ambiante, la molécule du TCTBB se réoriente autour d'un axe perpendiculaire au plan benzénique avec des sauts de  $2\pi/3$ . Ce désordre dynamique induit la présence d'un centre d'inversion (groupe d'espace P21/c) alors que la molécule de TCTBB n'est pas centrosymétrique.

## 4.1. Introduction

Ce travail est une partie d'une étude systématique des molécules aromatiques hexasubstitués par des méthyles et des halogènes entrepris par notre groupe de Constantine en collaboration avec le laboratoire des sciences chimiques et matériaux inorganiques dirigé par le professeur J. Meinel. Dans les cristaux halogéno – mésithylènes [65] où les groupements méthyles sont symétriquement entourés par des halogènes, l'encombrement stérique entre les radicaux méthyles et les halogènes résultent dans une petite déformation hors du plan des atomes d'halogènes. Ces déformations sont de très faibles amplitudes, leur effet sur le potentiel rotationnel des groupes méthyles est très grand parce que la contribution de la symétrie trois due aux halogènes voisins du groupe méthyle n'est pas exclue dans les molécules planes.

Dans notre cas, une investigation des ces effets par une combinaison des méthodes expérimentales et calculées est présentée ici pour le dibromonitrotoluène où le méthyle en position para par rapport à NO<sub>2</sub> et est entouré symétriquement par deux halogènes en position ortho.

La détermination structurale cristalline très précise de ce composé à la température ambiante à partir de la diffraction des rayons est présentée dans ce chapitre.

## 4.2. Détermination de la structure du dibromonitrotoluène à 293 K

### 4.2.1. Etude expérimentale

#### 4.2.1.1. Croissance des cristaux

La croissance de ces monocristaux en forme d'aiguilles se fait suivant l'axe *a*. Ces aiguilles font plusieurs mm de longueur et ont une section de quelques centièmes de mm<sup>2</sup>. L'examen des monocristaux au microscope polarisant et aux rayons X a révélé que les cristaux obtenus à partir de solutions sont généralement maclés et il a fallu en conséquence examiner un grand nombre de cristaux pour trouver des monocristaux vraiment uniques.

#### 4.2.1.2. Collecte des intensités

L'enregistrement des intensités des raies diffractées à partir des rayons X à la température ambiante par un monocristal de dimension 0.10 x 0.3 x 0.2 mm a été effectué avec un diffractomètre Nonius Kappa CCD [32] du centre de diffractométrie de l'université de Rennes1 (France) en utilisant un détecteur bidimensionnelle CCD ‘ charge coupled device’. Dans le (tableau 4.1) sont résumés les données expérimentales se rapportant au cristal, la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés dans l'affinement .Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes des moindres carrés à matrice carrée.

**Tableau 4.1 :** Résumé des données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du dibromonitrotoluène à la température ambiante.

<b>Données du cristal T=293K</b>	
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
Masse molaire	294.93
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	P -1
a(Å)	8.898(5)
b(Å)	9.535(5)
c(Å)	11.044(5)
α(°)	88.675(5)
β(°)	89.810(5)
γ(°)	77.100(5)
Z	2
V (Å <sup>3</sup> )	913.1(8)
Taille du cristal (mm)	0.10x0.3x0.2
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	2.15
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	10732
Forme du cristal	Bâtonnet
Couleur du cristal	Blanche
F(000)	560.000
μ mm <sup>-1</sup>	8.835

<b>Collecte des données</b>	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK $\alpha$ (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multiscan
Nombre de réflexions mesurées	10732
Nombre de réflexions indépendantes	5125
$R_{int}$ %	0.03
$\Theta_{min}$ (°)	0.998
$\Theta_{max}$ (°)	30.0007
$h$	-11 $\rightarrow h \rightarrow 12$
$k$	-13 $\rightarrow k \rightarrow 13$
$l$	-14 $\rightarrow l \rightarrow 15$
<b>Données de l'affinement</b>	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	2398
Nombre de paramètres affinés	218
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 3\sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de <i>Chebyshev</i> avec 3 paramètres (1.82, 0.193, 1.52)
Facteur d'affinement R	3.8
Facteur d'affinement pondéré $R_w$	4.3
S	1.12
( $\Delta/\sigma$ ) max	0.0080
$\Delta\rho_{max}$ ( eÅ <sup>-3</sup> )	0.81
$\Delta\rho_{min}$ ( eÅ <sup>-3</sup> )	-0.87
Résolution de la structure	SIR92(Almore & al.,1994)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge & al.,2001)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin & al. 1996)

### 4.2.1.3. Affinement de la structure

Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes de moindres carrés à matrice carrée et ont été exécutés avec le programme CRYSTALS [24]. Ils ont porté sur 218 paramètres, chaque atome (carbones, azotes, oxygènes) avec 3 coordonnées puis 6 termes de déplacement atomique et un facteur d'échelle

Les 2398 réflexions observées dont les intensités satisfont à  $I \geq 3\sigma(I)$  ont été conservées pour la suite des affinements et affectées d'un poids unitaire  $w=1$  au début de l'affinement et d'un poids  $w = 1/(1+wF_0)$ . En fin d'affinement nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev avec trois paramètres. Les trois paramètres polynomiaux de Chebyshev utilisés dans le dernier cycle d'affinement sont 1.82, 0.193, 1.52. Après affinement du facteur d'échelle, plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacements atomiques isotropes des 24 atomes de l'unité asymétrique sans les atomes d'hydrogènes, suivis d'autres cycles d'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes conduisent à  $R= 4.11\%$  et  $R_w= 4.57\%$ .

Une fois toutes positions des atomes non hydrogène affinées, on introduit dans l'affinement les coordonnées des atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène sont introduits dans leurs positions idéales en utilisant le programme hydro ou Hydrogens de CRYSTALS et sont entraînés au cours de leurs affinements par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés en "riding". Un dernier cycle d'affinement des coordonnées des 34 atomes de l'unité asymétrique, (sans tenir compte des paramètres des déplacements isotropes des atomes d'hydrogènes et de leur positions atomiques) et de l'extinction secondaire Larson (1970) [66] a conduit aux facteurs d'accord finaux suivants :

$$R= 3.82 \%$$

$$R_w= 4.30 \%$$

$$S= 1.12$$

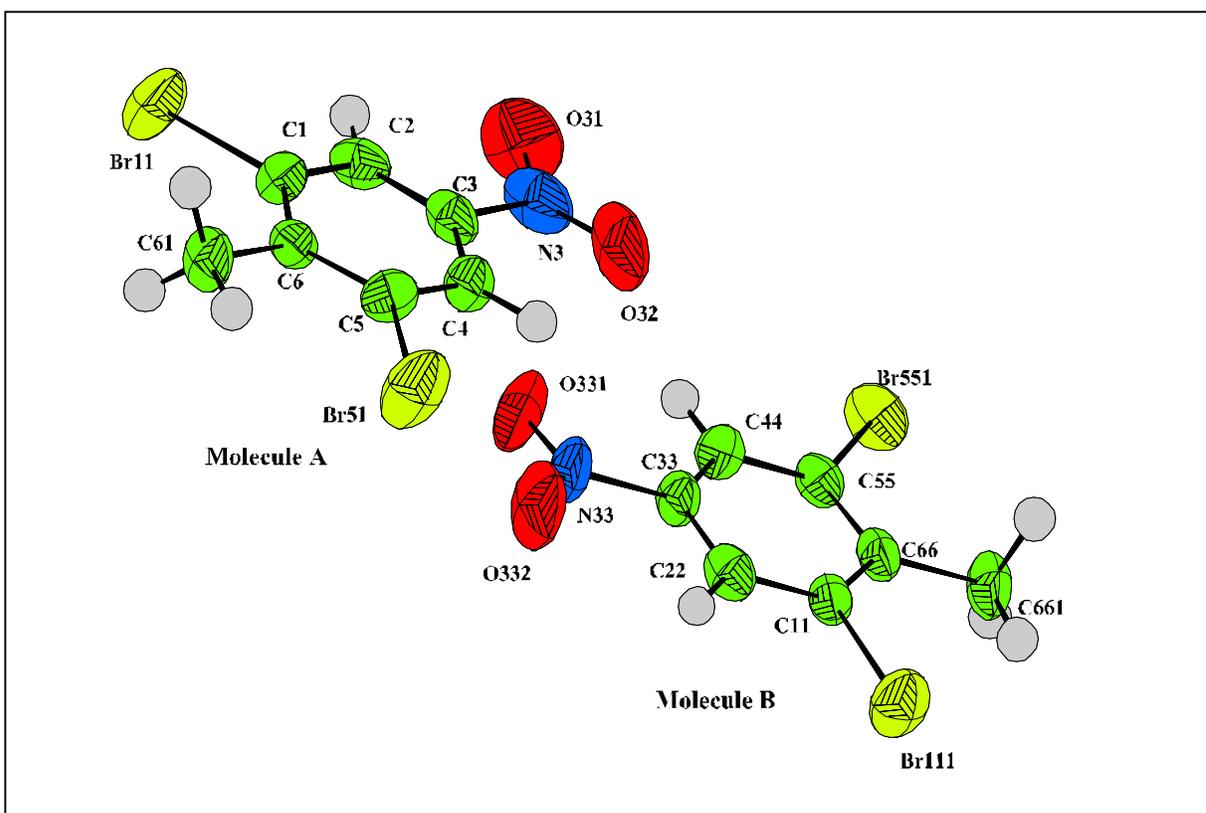
Ainsi l'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant, et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ( $\Delta\rho_{\max}= 0.81 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  et  $\Delta\rho_{\min}= -0.87 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ).

#### 4.2.1.4. Description et discussion de l'unité asymétrique

La résolution de la structure du DBNT a été faite en s'aidant de la chaîne de programme WINGX, SHELX, SIR92, , SIR97, CRYSTALS [20-24] et le modèle obtenu comporte deux molécules **A** et **B** non équivalentes par maille (Figure 4.1) et cristallise dans le groupe d'espace P-1. La molécule **B** présente des distorsions importantes comparées à la molécule **A**. Cette déformation se traduit par des écarts significatifs des substituants N, O et Br par rapport au plan moyen de la molécule. Les écarts dans les angles de torsion de Car-Car-N-O entre la molécule **A** et **B** sont compris entre 3.92° et 5.80° (Tableaux 4.2). Les atomes d'halogène Br, dans la molécule **B**, sortent légèrement du plan moyen de la molécule avec un angle dièdre Car-Car-Car-Br = 1.1°. Une différence notable est aussi observée dans la déformation de la molécule **B** par rapport à la molécule **A** dans les angles Cme-Car-Car-Br qui est comprise entre 1.24° et 2.15°. (Tableau 4.2).

Aucune différence significative n'est observée dans les longueurs de liaison entre les deux molécules constituant l'unité asymétrique (tableau 4.3). Dans les deux structures moléculaires les plus courtes liaisons Car-Car sont adjacentes à la liaison Car-NO<sub>2</sub> avec des valeurs respectives de 1.374(8) Å et 1.369(7) Å pour la molécule **A** et 1.371(7) Å et 1.367 (7) Å pour la molécule **B**.

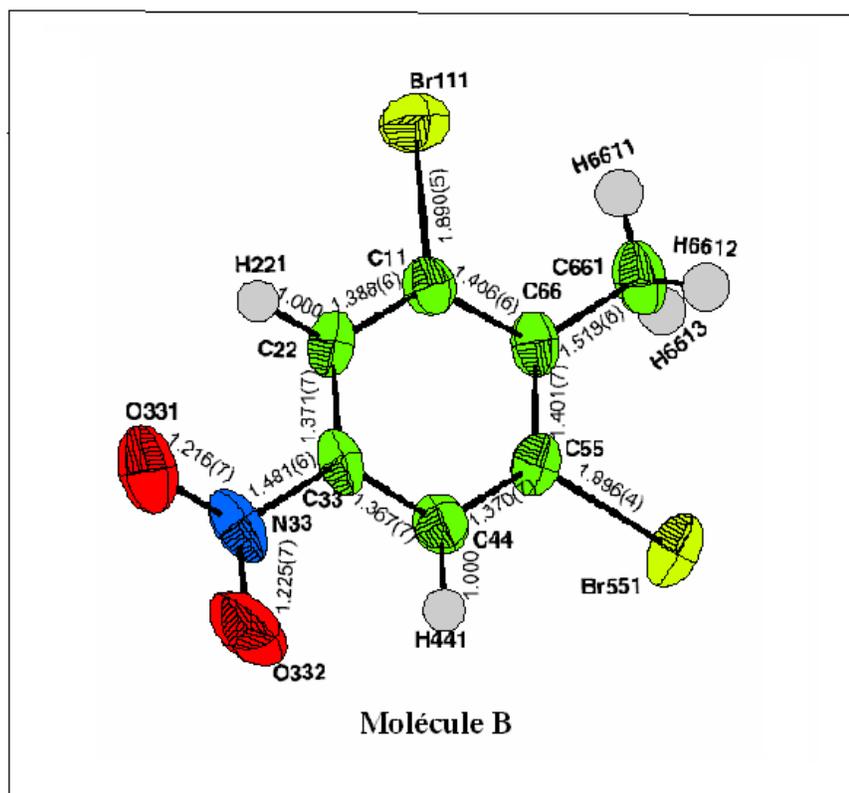
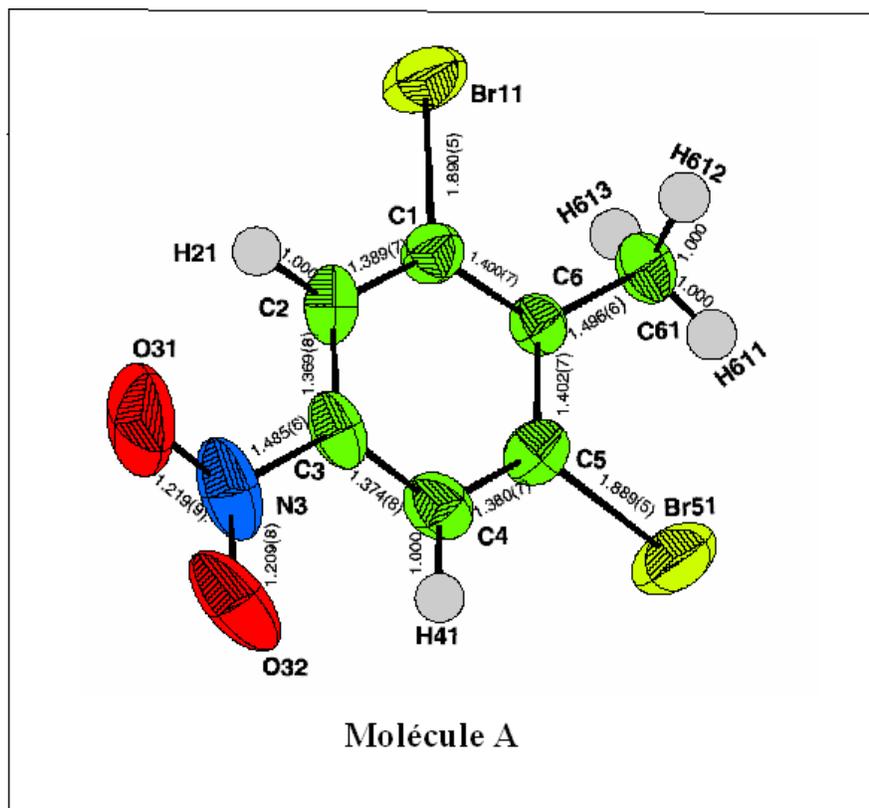
Nous constatons sur la densité électronique finale des molécules **A** et **B** que la distance Car-Car est de 2.78 Å, ce qui correspond exactement à la distance entre deux carbones en para, du cycle benzénique, on peut donc considérer que l'axe Car-Car de la molécule est dans le plan (**b**, **c**).



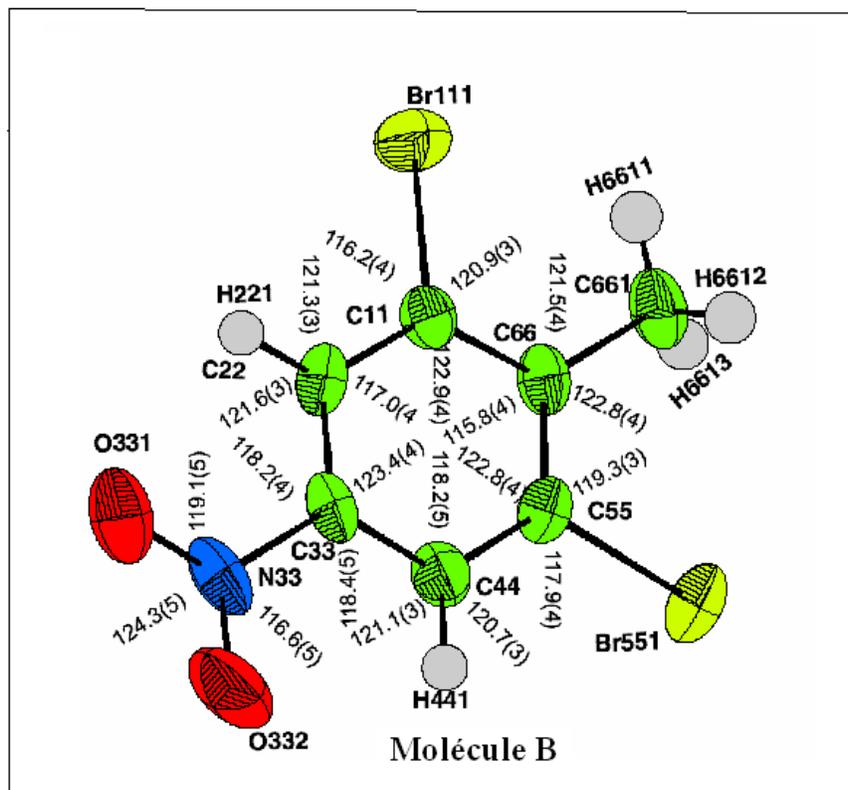
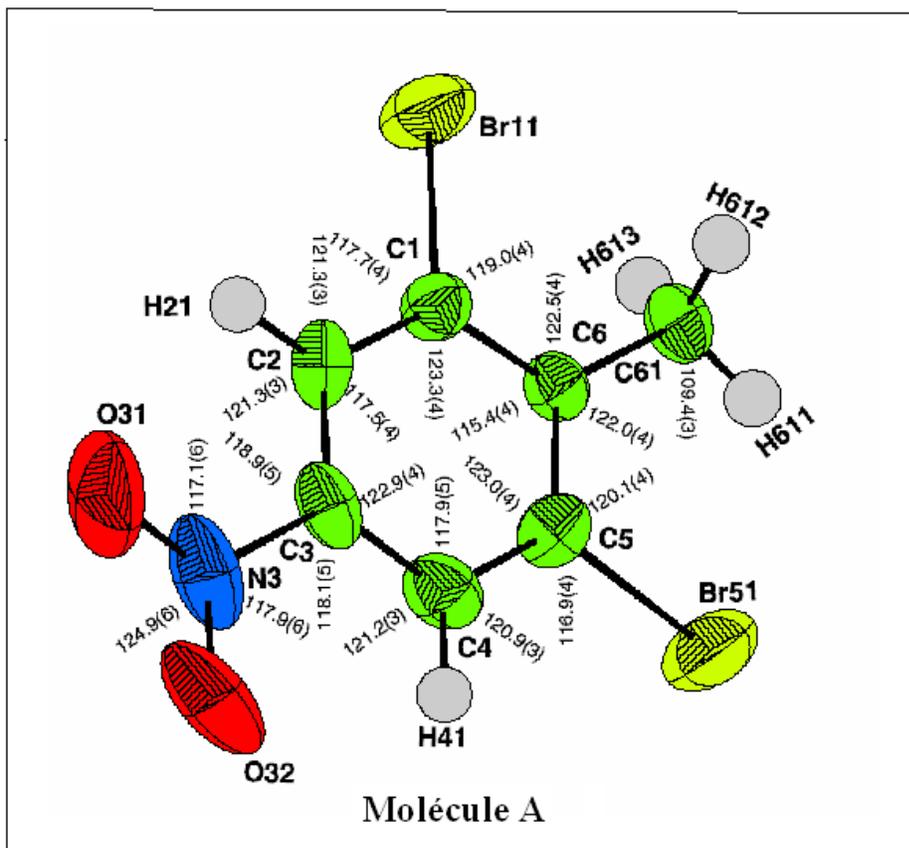
**Figure 4.1** : Vue en perspective des deux molécules **A** et **B** du Dibromonitrotoluène présentes dans la maille unitaire. Les ellipsoïdes de déplacement atomiques ont une probabilité de présence de 50%.

Une simple comparaison entre les angles de liaison (tableau 4.4), les longueurs de liaison (tableau 4.3) et les angles dièdres (Tableau 4.2) observés pour les molécules **A** et **B** dans le cristal montre que leurs configurations ne diffèrent d'une manière significative qu'au niveau de la déformation ou de la distorsion du plan moyen de la molécule **B**. Les atomes d'oxygène du dioxyde d'azote sont situés de part et d'autre du plan moyen pour la molécule **B** avec des écarts 0.103 Å et -0.093 Å. Dans la molécule **A** ces atomes d'oxygène ne s'écartent que très peu par rapport au plan moyen de la molécule (0.025 Å et 0.012 Å). Les molécules **A** et **B** ne se tordent pas de la même façon par rapport aux plans moyens respectivement de la molécule **A** et la molécule **B**. Une différence significative dans les angles Car-N-O est observée entre la molécule **A** et la molécule **B**, [C3-N3-O31=117.1(6)° molécule **A** et C33-N33-O331=119.1(5)° molécule **B**; C3-N3-O32= 117.9(6)° molécule **A** et C33-N33-O332=116,6(5)° molécule **B**]. Le plan de symétrie  $\Pi_1$  fait un angle de 78.25° avec le plan moyen de la molécule **A** et passe respectivement par les atomes N3, C3, C6 et C61. Les liaisons N3-C3 et C6-C61 ne sont pas contenues dans le plan  $\Pi_1$  car l'angle de torsion N3-C3-C6-C61= 148.29°.

Le plan  $\Pi_2$  fait un angle de  $71.65^\circ$  avec le plan moyen de la molécule **B** et passe par les atomes N33, C33, C66 et C661. Les liaisons N33-C33 et C66-C661 sont hors du plan  $\Pi_2$  et l'angle correspondant  $\angle \text{N33-C33-C66-C661} = 149.47^\circ$ . La différence entre les angles de torsion définis par les atomes N3-C3-C6-C61 (par les liaisons N3-C3 et C6-C61) pour la molécule **A** et les atomes N33-C33-C66-C661 (les liaisons N33-C33 et C66-C661) pour la molécule **B** est de  $1.18^\circ$ . Les liaisons N3-C3 et C6-C61 (molécule **A**) et les liaisons N33-C33 et C66-C661 (molécule **B**) joignent respectivement le groupement NO<sub>2</sub> d'un côté et le radical méthyle en position para de l'autre (figures 4.3 et 4.4) donnent des angles de torsion nettement différents pour les deux molécules de l'unité asymétriques. Les angles de torsion autour de la liaison N3-C3 sont  $\angle \text{C2-C3-N3-O31} = 1.99^\circ$ ,  $\angle \text{C4-C3-N3-O31} = 0.43^\circ$ ,  $\angle \text{C2-C3-N3-O32} = 2.45^\circ$  et  $\angle \text{C4-C3-N3-O32} = 0.04^\circ$  pour la molécule **A** alors que pour la molécule **B**, ces mêmes angles sont nettement plus grands et valent respectivement  $\angle \text{C22-C33-N33-O331} = 5.91^\circ$ ,  $\angle \text{C44-C33-N33-O331} = 4.61^\circ$ ,  $\angle \text{C22-C33-N33-O332} = 7.14^\circ$  et  $\angle \text{C44-C33-N33-O332} = 5.80^\circ$ . Ces différences dans les angles de torsion sont aussi constatées pour les halogènes.  $\angle \text{C61-C6-C5-Br51} = 0.29^\circ$  et  $\angle \text{C61-C6-C1-Br11} = 0.20^\circ$  pour la molécule **A** et  $\angle \text{C661-C66-C55-Br551} = 1.53^\circ$  et  $\angle \text{C661-C66-C11-Br111} = 2.25^\circ$  pour la molécule **B**.



**Figure 4.2:** Conformation moléculaire du DBNT à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement atomique tracées à 50% de probabilité donnant les longueurs de liaison intramoléculaires de la molécule **A** et **B**.



**Figure 4.3:** Conformation moléculaire du DBNT à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement atomique tracés à 50% de probabilité indiquant les angles de liaison de la molécule A et B.

**Tableau 4.2 :** Angle de torsion (°) des deux molécules du dibromonitrotoluène trouvés par la diffraction des rayons X à la température ambiante.

Angles de torsion (°)				
molécule A	Valeurs en (°)	molécule B	Valeurs en (°)	Différences en (°)
H21-C2-C1-C6	179.60	H221-C22-C11-C66	179.17	<b>0.43</b>
H21-C2-C1-BR11	0.41	H221-C22-C11-BR111	0.73	<b>0.32</b>
H21-C2-C3-C4	179.59	H221-C22-C33-C44	179.10	<b>0.49</b>
H21-C2-C3-N3	2.13	H221-C22-C33-N33	0.46	<b>1.67</b>
<b>N3-C3-C2-C1</b>	<b>177.88</b>	<b>N33-C33-C22-C11</b>	<b>179.29</b>	1.49
N3-C3-C4-C5	177.82	N33-C33-C44-C55	178.95	<b>0.13</b>
<b>O31-N3-C3-C2</b>	<b>1.99</b>	<b>O331-N33-C33-C22</b>	<b>5.91</b>	3.92
<b>O31-N3-C3-C4</b>	<b>0.43</b>	<b>O331-N33-C33-C44</b>	<b>4.61</b>	4.18
<b>O32-N3-C3-C2</b>	<b>2.45</b>	<b>O332-N33-C33-C22</b>	<b>7.14</b>	4.69
<b>O32-N3-C3-C4</b>	<b>0.04</b>	<b>O332-N33-C33-C44</b>	<b>5.84</b>	5.80
H41-C4-C3-C2	179.36	H441-C44-C33-C22	179.70	<b>0.34</b>
H41-C4-C5-C6	179.45	H441-C44-C55-C66	179.86	<b>0.41</b>
H41-C4-C3-N3	1.87	H441-C44-C33-N33	1.06	<b>0.81</b>
H41-C4-C5-BR51	1.11	H441-C44-C55-BR551	0.56	<b>0.55</b>
BR51-C5-C4-C3	179.20	BR551-C55-C44-C33	179.45	<b>0.25</b>
BR51-C5-C6-C1	179.20	BR551-C55-C66-C11	179.39	<b>0.19</b>
C61-C6-C5-C4	179.71	C661-C66-C55-C44	178.91	<b>0.80</b>
C61-C6-C1-C2	179.79	C661-C66-C11-C22	179.29	<b>0.50</b>
<b>C61-C6-C5-BR51</b>	<b>0.29</b>	<b>C661-C66-C55-BR551</b>	<b>1.53</b>	1.24
<b>C61-C6-C1-BR11</b>	<b>0.20</b>	<b>C661-C66-C11-BR111</b>	<b>2.35</b>	2.15
H613-C61-C6-C1	119.54	H6613-C661-C66-C11	110.80	<b>8.74</b>
H613-C61-C6-C5	59.90	H6613-C661-C66-C55	60.23	<b>0.33</b>
H612-C61-C6-C1	59.57	H6612-C661-C66-C11	58.92	<b>0.65</b>
H612-C61-C6-C5	60.13	H6612-C661-C66-C55	59.88	<b>0.25</b>
H611-C61-C6-C1	0.34	H6611-C661-C66-C11	1.19	<b>0.85</b>
H611-C61-C6-C5	0.21	H6611-C661-C66-C55	0.22	<b>0.01</b>
<b>BR11-C1-C6-C5</b>	<b>179.67</b>	<b>BR111-C11-C66-C55</b>	<b>178.56</b>	1.11
BR11-C1-C2-C3	179.58	BR111-C11-C22-C33	179.02	<b>0.56</b>
C1-C2-C3-C4	0.41	C11-C22-C33-C44	0.66	<b>0.25</b>
C1-C6-C5-C4	0.22	C11-C66-C55-C44	0.18	<b>0.04</b>
C2-C3-C4-C5	0.34	C22-C33-C44-C55	0.32	<b>0.02</b>
C2-C1-C6-C5	0.31	C22-C11-C66-C55	0.19	<b>0.12</b>
C3-C4-C5-C6	0.24	C33-C44-C55-C66	0.12	<b>0.12</b>
C3-C2-C1-C6	0.40	C33-C22-C11-C66	0.59	<b>0.19</b>
C4-C5-C6-C1	0.22	C44-C55-C66-C11	0.66	<b>0.44</b>
C4-C3-C2-C1	0.41	C44-C33-C22-C11	0.18	<b>0.23</b>
C5-C6-C1-C2	0.31	C55-C66-C11-C22	0.19	<b>0.12</b>
C5-C4-C3-C2	0.34	C55-C44-C33-C22	0.32	<b>0.02</b>
C6-C1-C2-C3	0.40	C66-C11-C22-C33	0.59	<b>0.19</b>
<b>C6-C5-C4-C3</b>	<b>0.24</b>	<b>C66-C55-C44-C33</b>	<b>0.12</b>	<b>0.12</b>

**Tableau 4.3 :** Longueurs de liaison en (Å) des deux molécules A et B constituant l'unité asymétrique et trouvées à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante.

Longueurs de liaison (Å)				
Molécule A	Valeurs	Molécule B	Valeurs	Différences (Å)
C1-C2	1.389(7)	C11-C22	1.388(6)	<b>0.001</b>
C2-C3	1.369(8)	C22-C33	1.371(7)	<b>0.002</b>
C3-C4	1.374(8)	C33-C44	1.367(7)	<b>0.007</b>
C4-C5	1.380(7)	C44-C55	1.370(7)	<b>0.010</b>
C5-C6	1.402(7)	C55-C66	1.401(7)	<b>0.001</b>
C6-C1	1.400(7)	C66-C11	1.406(6)	<b>0.006</b>
C1-Br11	1.890(5)	C11-BR111	1.890(5)	<b>0.000</b>
C2-H21	1.000	C22-H221	1.000	<b>0.000</b>
C3-N3	1.485(6)	C33-N33	1.481(6)	<b>0.004</b>
N3-O31	1.219(9)	N33-O331	1.216(7)	<b>0.003</b>
N3-O32	1.209(8)	N33-O332	1.225(7)	<b>0.016</b>
C4-H41	1.000	C44-H441	1.000	<b>0.000</b>
C5-Br51	1.889(5)	C55-Br551	1.896(4)	<b>0.007</b>
<b>C6-C61</b>	<b>1.496(6)</b>	<b>C66-C661</b>	<b>1.519(6)</b>	0.023
C61-H611	1.000	C661-H6611	1.000	<b>0.000</b>
C61-H612	1.000	C661-H6612	1.000	<b>0.000</b>
<b>C61-H613</b>	<b>1.000</b>	<b>C661-H6613</b>	<b>1.000</b>	<b>0.000</b>

**Tableau 4.4 :** Angles de liaison en (°) des molécules A et B obtenus à partir de DRX à la température de 293K.

Angles de liaison (°)				
Molécule A	Valeurs	Molécule B	Valeurs	Différences
C6-C1-C2	123.3 (4)	C66-C11-C22	122.9 (4)	0.4
C1-C2-C3	117.5 (4)	C11-C22-C33	117.0 (4)	0.5
C2-C3-C4	122.9 (4)	C22-C33-C44	123.4 (4)	0.4
C3-C4-C5	117.9 (5)	C33-C44-C55	118.2 (5)	0.3
C4-C5-C6	123.0 (4)	C44-C55-C66	122.8 (4)	0.2
C5-C6-C1	115.4 (4)	C55-C66-C11	115.8 (4)	0.4
C6-C1-Br11	119.0 (4)	C66-C11-BR11	120.9 (3)	<b>1.9</b>
BR11-C1-C2	117.7 (4)	BR111-C11-C22	116.2 (4)	<b>1.5</b>
C4-C5-Br51	116.9 (4)	C44-C55-BR551	117.9 (4)	<b>1.0</b>
BR51-C5-C6	120.1 (4)	BR551-C55-C66	119.3 (3)	0.8
C4-C3-N3	118.1 (5)	C44-C33-N33	118.4 (5)	0.3
N3-C3-C2	118.9 (5)	N33-C33-C22	118.2 (4)	0.7
C3-N3-O31	117.1 (6)	C33-N33-O331	119.1 (5)	<b>2.0</b>
C3-N3-O32	117.9 (6)	C33-N33-O332	116.6 (5)	<b>1.3</b>
O31-N3-O32	124.9 (6)	O331-N33-O332	124.3(5)	0.6
C5-C6-C61	122.0 (4)	C55-C66-C661	122.8(4)	0.8
C61-C6-C1	122.5 (4)	C661-C66-C11	121.5(4)	1.0

C3-C2-H21	121.3 (3)	C33-C22-H221	121.6(3)	0.3
H21-C2-C1	121.3 (3)	H221-C22-C11	121.3(3)	0.0
C3-C4-H41	121.2 (3)	C33-C44-H441	121.1(3)	0.1
H41-C4-C5	120.9 (3)	H441-C44-C55	120.7(3)	0.2
C6-C61-H613	109.3 (3)	C66-C661-H6613	109.6(3)	0.3
C6-C61-H612	109.7 (3)	C66-C661-H6612	109.5(3)	0.2
C6-C61-H611	109.4 (3)	C66-C661-H6611	109.3(3)	0.1
H611-C61-H612	109.475	H6611-C661-H6612	109.475	0.0
H611-C61-H613	109.476	H6611-C661-H6613	109.476	0.0
H612-C61-H613	109.476	H6612-C661-H6613	109.476	0.0

La distorsion de la molécule peut être à l'origine de la disparition du caractère quinoïdal du cycle aromatique du dibromonitrotoluène. Le caractère quinoïdal est généralement trouvé dans les molécules planes présentant un axe ou un plan de symétrie qui est dans notre cas le plan de symétrie  $\Pi_1$  pour la molécule **A** et le plan de symétrie  $\Pi_2$  pour la molécule **B**. L'influence de la distorsion sur la diminution de la conjugaison moléculaire (4.62D, résultat de calcul du dernier chapitre) se traduit aussi par des différences dans les longueurs de liaisons N3-C3=1.485(6) Å et C6-C61=1.496(6) Å pour la molécule **A** et N33-C33= 1.481(6) Å et C66-C661=1.519(6) Å pour la molécule **B**. Nous devons constater que les plus longues longueurs de liaison [Molécule **A** : C1-C6= 1.400(6) Å et C5-C6=1.402(7) Å; Molécule **B** : C11—C66= 1.406(6) Å et C55-C66=1.401(7) Å] du cycle aromatique sont situées de part et d'autre du radical méthyle alors que les plus courtes distances du squelette benzénique sont adjacentes à la liaison Car-NO<sub>2</sub>. Nous devons remarquer que les distances C2-C3=1.369(8) Å dans la molécule **A** et C44-C55=1.370(7) Å dans la molécule **B** sont quasiment égales, plus courtes que toutes les autres distances du cycle aromatique sont situées respectivement en face des plus longues distances C5-C6=1.402(7) Å et C55-C66=1.406(7) Å pour chacune des molécules inéquivalentes de l'unité symétrique.

Les groupements méthyles des deux molécules de la maille élémentaire, ont chacun une liaison C-H éclipsée dans le plan moyen de la molécule du côté de C11 pour la molécule **B** avec C11-C66-C661-H6611=1.19° et du côté de C1 pour la molécule **A** avec C1-C6-C61-H611=0.34° (les atomes d'hydrogène sont introduits par le programme Hydro)

Contrairement à ce qui était attendu comme dans le cas du toluène aucune liaison C-H n'est perpendiculaire au plan moyen de la molécule du DBNT.

Cette conformation produit un effet stérique important entre l'atome d'hydrogène éclipsé H611 (molécule **A**) et Br51 lié à l'atome C5 avec des angles C61-C5-

Br51=120.1(4)° nettement supérieur à l'angle C4-C5-Br51=116.9(4) de l'autre côté de la liaison C5-Br51 et est contradiction avec les valeurs inversées des angles exo cycliques C5-C6-C61=122.0(4)° et C1-C66C61=122.5(4)° . Cet effet stérique important est aussi observé dans la conformation de l'autre molécule **B** avec un angle exo cyclique C66-C11-Br111=120.9(3)° nettement supérieur à l'angle adjacent C12-C11-Br111=116.2(4)° toujours en contradiction avec les valeurs inverses des angles exo cycliques C11-C66-C661=121.1(4)° et C55-C66-C661=122.8(4)° adjacents à la liaison C66-C661.

La description cristalline du dibromonitrotoluène se caractérise essentiellement par la présence de deux molécules inéquivalentes composant l'unité asymétrique qui cristallise dans le système triclinique (P-1). La figure 4.1 donne une vue en perspective des deux molécules **A** et **B** inéquivalentes constituant l'unité asymétrique.

Les deux molécules constituant l'unité asymétrique, présentent de légères différences dans les longueurs et angles de liaisons. Les angles de liaison exocycliques C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>-C<sub>me</sub> de la molécule **B** [C55-C66-C661=122.8(4)° et C11-C66-C661=121.5(4)°] sont légèrement différents de 0.8 ° et 1° à leurs identiques les angles exocycliques C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>-C<sub>me</sub> observés dans la molécule **A** [C5-C6-C61=122.0° et C1-C6-C61=122.5°]. Ces angles Car-Car-Cme ne correspondent pas aux résultats attendus c'est-à-dire les plus grands angles doivent se trouver en face des liaisons hydrogènes éclipsées. Des mesures à basses températures en diffraction des neutrons ou des rayons X permettront de statuer sur les positions réelles des atomes d'hydrogène. Nous rappelons que les liaisons des atomes d'hydrogène éclipsées dans le plan moyen du groupement méthyles de chacune des deux molécules de l'unité asymétrique sont générés géométriquement par le programme hydro de CRYSTALS[ 24], et ont subit un affinement isotrope'' pour présenter des orientations différentes par rapport aux atomes de brome''. Cette différence des angles exocycliques Car-Car-Cme dans la molécule **B** est retrouvée dans les angles Car-Car-Br mitoyens au radical méthyle par rapport à la molécule **A**. (figures 4.2 et 4.3). Cette différence se traduit par un angle de 1°.

Aucune différence significative n'est observée dans les angles de liaison endocycliques C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub> en face des atomes d'halogène pour chacune des deux molécules constituant l'unité asymétriques. La valeur moyenne de ces angles C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub> en face des bromes est de 123.15° pour la molécule **A** et de 122.85° pour la molécule **B**.

Les périmètres du cycle aromatique de chacune des deux molécules de l'unité asymétrique ne présentent pas de différences significatives, leurs valeurs respectives est de 8.314 Å (molécule **A**) et 8.303 Å (molécule **B**). La valeur moyenne des longueurs de

liaison C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub> est de 1.385(6) Å pour chacune des deux molécules composant l'unité asymétrique.

Les longueurs de liaison C<sub>ar</sub>-C<sub>me</sub>, C<sub>ar</sub>-Br, C<sub>ar</sub>-N ne présentent pas de différence significative pour les deux molécules de l'unité asymétrique (tableaux 4.3 et 4.4).

L'analyse des résultats des coordonnées atomiques fractionnaires avec les facteurs de déplacement atomiques équivalents moyens ainsi que l'occupation des deux molécules de l'unité asymétrique, montre que les facteurs de déplacement atomiques des atomes du cycle pour les deux molécules **A** et **B** constituant l'unité asymétrique sont significativement faibles par rapport à ceux des atomes substituants avec des valeurs égales à  $U_{eq} \approx 0.0489 \text{ \AA}^2$  et  $U_{eq} \approx 0.0442 \text{ \AA}^2$  respectivement pour les atomes du cycle aromatiques de la molécule **A** et de la molécule **B** de l'unité asymétrique, et des valeurs égales à  $U_{eq} \approx 0.0825 \text{ \AA}^2$  et  $U_{eq} \approx 0.668 \text{ \AA}^2$  pour les atomes substituants de brome respectivement de la molécule **A** et de la molécule **B**. Les valeurs des facteurs de déplacement atomiques moyens des atomes du carbone méthyle ainsi que des atomes d'azote des deux molécules de l'unité asymétrique sont nettement plus grandes comparées à celles des atomes du cycle.

Les plus grandes valeurs des facteurs de déplacement atomiques moyens correspondent à celles des atomes d'oxygène avec des valeurs  $U_{eq} \approx 0.1065 \text{ \AA}^2$  pour la molécule **A** et  $U_{eq} \approx 0.0926 \text{ \AA}^2$  pour la molécule **B** (tableau 4.5).

**Tableau 4.5** : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement atomiques.

Molécule (A)						Molécule (B)					
Atome	x	y	z	U <sub>iso</sub>	Occ	Atome	x	y	z	U <sub>iso</sub>	Occ
Br11	0.26830(8)	0.60142(7)	-0.03083(6)	0.0750	1.0000	Br111	0.12808(8)	0.63763(7)	0.61671(6)	0.0702	1.0000
Br51	-0.12624(9)	0.89782(8)	0.33330(7)	0.0855	1.0000	Br551	0.54314(7)	0.69184(6)	0.23005(6)	0.0633	1.0000
N3	0.2209(7)	1.1501(7)	0.0582(6)	0.0780	1.0000	N33	0.3742(6)	0.2107(4)	0.3378(5)	0.0619	1.0000
O31	0.3156(8)	1.1456(6)	-0.0225(6)	0.1122	1.0000	O331	0.4658(6)	0.1566(5)	0.2610(5)	0.0885	1.0000
O32	0.1623(7)	1.2568(5)	0.1130(6)	0.1009	1.0000	O332	0.2898(7)	0.1469(4)	0.3940(5)	0.0967	1.0000
C1	0.1842(6)	0.7690(5)	0.0563(4)	0.0459	1.0000	C11	0.2546(5)	0.5641(5)	0.4846(4)	0.0405	1.0000
C2	0.2345(6)	0.8932(6)	0.0265(4)	0.0525	1.0000	C22	0.2656(5)	0.4202(5)	0.4598(4)	0.0463	1.0000
C3	0.1740(6)	1.0140(5)	0.0904(5)	0.0498	1.0000	C33	0.3588(6)	0.3645(5)	0.3654(4)	0.0453	1.0000
C4	0.0666(6)	1.0168(6)	0.1806(5)	0.0544	1.0000	C44	0.4406(6)	0.4428(5)	0.2971(5)	0.0482	1.0000
C5	0.0193(5)	0.8913(6)	0.2075(4)	0.0496	1.0000	C55	0.4280(5)	0.5844(5)	0.3242(4)	0.0424	1.0000
C6	0.0753(5)	0.7626(5)	0.1468(4)	0.0413	1.0000	C66	0.3351(5)	0.6516(5)	0.4183(4)	0.0425	1.0000
C61	0.0228(6)	0.6277(5)	0.1780(5)	0.0547	1.0000	C661	0.3189(7)	0.8093(5)	0.4470(6)	0.0580	1.0000

H21	0.3120(6)	0.8944(6)	-0.0391(4)	0.0654	1.0000	H221	0.2083(5)	0.3599(5)	0.5089(4)	0.0559	1.0000
H41	0.0235(6)	1.1069(6)	0.2253(5)	0.0660	1.0000	H441	0.5078(6)	0.3982(5)	0.2292(5)	0.0588	1.0000
H611	-0.0542(6)	0.6467(5)	0.2451(5)	0.0712	1.0000	H6611	0.2477(7)	0.8342(5)	0.5174(6)	0.0733	1.0000
H612	0.1132(6)	0.5505(5)	0.2044(5)	0.0712	1.0000	H6612	0.4223(7)	0.8269(5)	0.4678(6)	0.0733	1.0000
H613	-0.0258(6)	0.5958(5)	0.1051(5)	0.0712	1.0000	H6613	0.2760(7)	0.8705(5)	0.3750(6)	0.0733	1.0000

L'analyse des paramètres de déplacements anisotropes, montre un effet de l'agitation thermique plus important selon l'axe  $u_{11}$  des atomes substituants pour les deux molécules de l'unité asymétrique excepté ceux du Br551, C661, O331 qui présentent une forte agitation thermique selon l'axe  $u_{33}$  (tableau 4.6).

Les paramètres de déplacement les plus importants sont observés toujours pour les atomes d'oxygène pour les deux molécules **A** et **B** de l'unité asymétrique.

**Tableau 4.6** : Paramètres de déplacement anisotrope ( $\text{\AA}^2$ )

Atome		$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br11	(A)	0.0824(4)	0.0700(4)	0.0754(4)	-0.0298(3)	0.0268(3)	-0.0206(3)
Br111	(B)	0.0772(4)	0.0655(4)	0.0678(4)	-0.0121(3)	0.0270(3)	-0.0152(3)
Br51	(A)	0.0910(5)	0.0824(5)	0.0883(5)	-0.0266(4)	0.0465(4)	-0.0290(4)
Br551	(B)	0.0613(3)	0.0642(4)	0.0703(4)	0.0161(3)	0.0090(3)	-0.0287(3)
N3	(A)	0.103(4)	0.067(4)	0.080(4)	0.026(3)	-0.026(3)	-0.054(3)
N33	(B)	0.080(3)	0.029(2)	0.076(3)	-0.013(2)	-0.011(3)	-0.011(2)
<b>O31</b>	(A)	<b>0.146(5)</b>	0.099(4)	<b>0.111(4)</b>	0.028(3)	0.020(4)	-0.071(4)
<b>O331</b>	(B)	<b>0.103(4)</b>	0.052(2)	<b>0.107(4)</b>	-0.036(2)	0.006(3)	-0.007(2)
<b>O32</b>	(A)	<b>0.134(4)</b>	0.042(3)	<b>0.137(5)</b>	0.020(3)	-0.038(4)	-0.043(3)
<b>O332</b>	(B)	<b>0.139(4)</b>	0.040(2)	<b>0.120(4)</b>	-0.006(2)	0.017(3)	-0.040(3)
C1	(A)	0.048(3)	0.046(3)	0.044(2)	-0.006(2)	0.003(2)	-0.012(2)
C11	(B)	0.042(2)	0.033(2)	0.046(2)	0.0012(18)	-0.0049(19)	-0.0067(18)
C2	(A)	0.059(3)	0.062(3)	0.043(3)	0.011(2)	-0.002(2)	-0.027(2)
C22	(B)	0.046(2)	0.043(2)	0.055(3)	0.009(2)	-0.003(2)	-0.020(2)
C3	(A)	0.058(3)	0.043(3)	0.055(3)	0.013(2)	-0.015(2)	-0.025(2)
C33	(B)	0.055(3)	0.030(2)	0.054(3)	-0.0029(19)	-0.010(2)	-0.0151(19)
C4	(A)	0.066(3)	0.042(3)	0.057(3)	-0.004(2)	-0.008(3)	-0.016(2)
C44	(B)	0.052(3)	0.042(3)	0.052(3)	-0.004(2)	-0.000(2)	-0.013(2)
C5	(A)	0.046(3)	0.058(3)	0.046(3)	-0.005(2)	0.004(2)	-0.014(2)
C55	(B)	0.040(2)	0.041(2)	0.048(3)	0.008(2)	-0.0017(19)	-0.0127(19)
C6	(A)	0.043(2)	0.040(2)	0.041(2)	0.0027(18)	-0.0044(19)	-0.0091(19)
C66	(B)	0.046(2)	0.032(2)	0.051(3)	0.0063(18)	-0.011(2)	-0.0113(18)
C61	(A)	0.067(3)	0.039(2)	0.064(3)	0.003(2)	0.008(3)	-0.025(2)
C661	(B)	0.065(3)	0.031(2)	0.079(4)	-0.000(2)	-0.005(3)	-0.013(2)

#### 4.2.1.5. Analyse structurale et empilement moléculaire du DBNT

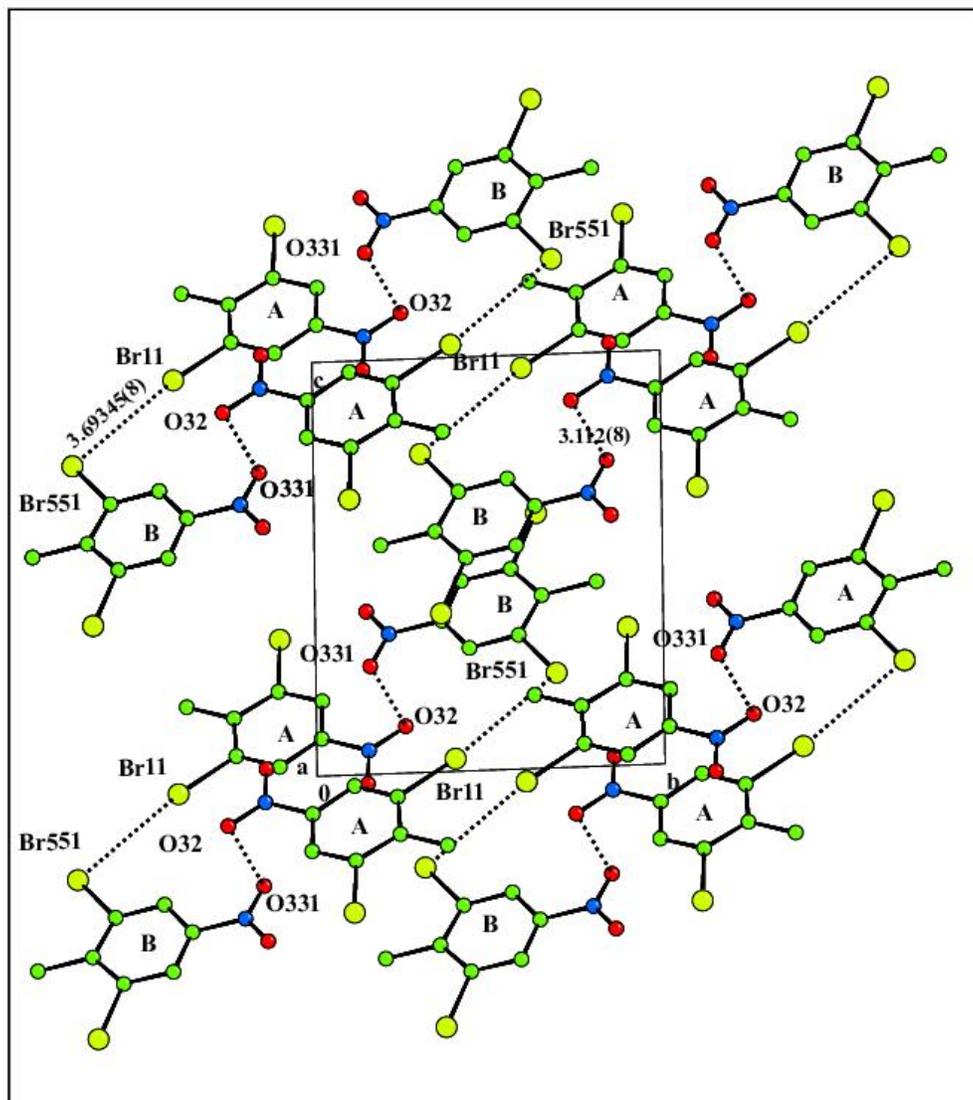
Les deux molécules **A** et **B** constituant l'unité asymétrique ne sont pas exactement à l'aplomb l'une par rapport à l'autre mais leurs plans moyens font un angle de  $3.10^\circ$  (figure 4.2) et la distance moyenne de contact des atomes des cycles **A** et **B** est  $3.074 \text{ \AA}$  donc **A** et **B** ne forment pas un dimère classique comme il est connu dans la littérature avec un centre d'inversion situé entre les deux molécules. Les deux centres de gravité G1 et G2 des molécules **A** et **B** sont décalés de  $6.696 \text{ \AA}$  l'un par rapport à l'autre et les deux plans moyens de ces mêmes molécules sont distants de  $3.002 \text{ \AA}$ .

La neutralité dans le champ cristallin est assurée par l'orientation de la molécule **A** et **B** dans le "sens inverse" suivant des axes contenus dans les "plans de symétrie  $\Pi_1$  et  $\Pi_2$ ". Ces deux axes correspondent aux directions de leurs moments dipolaires (4.63D : résultat de calcul).

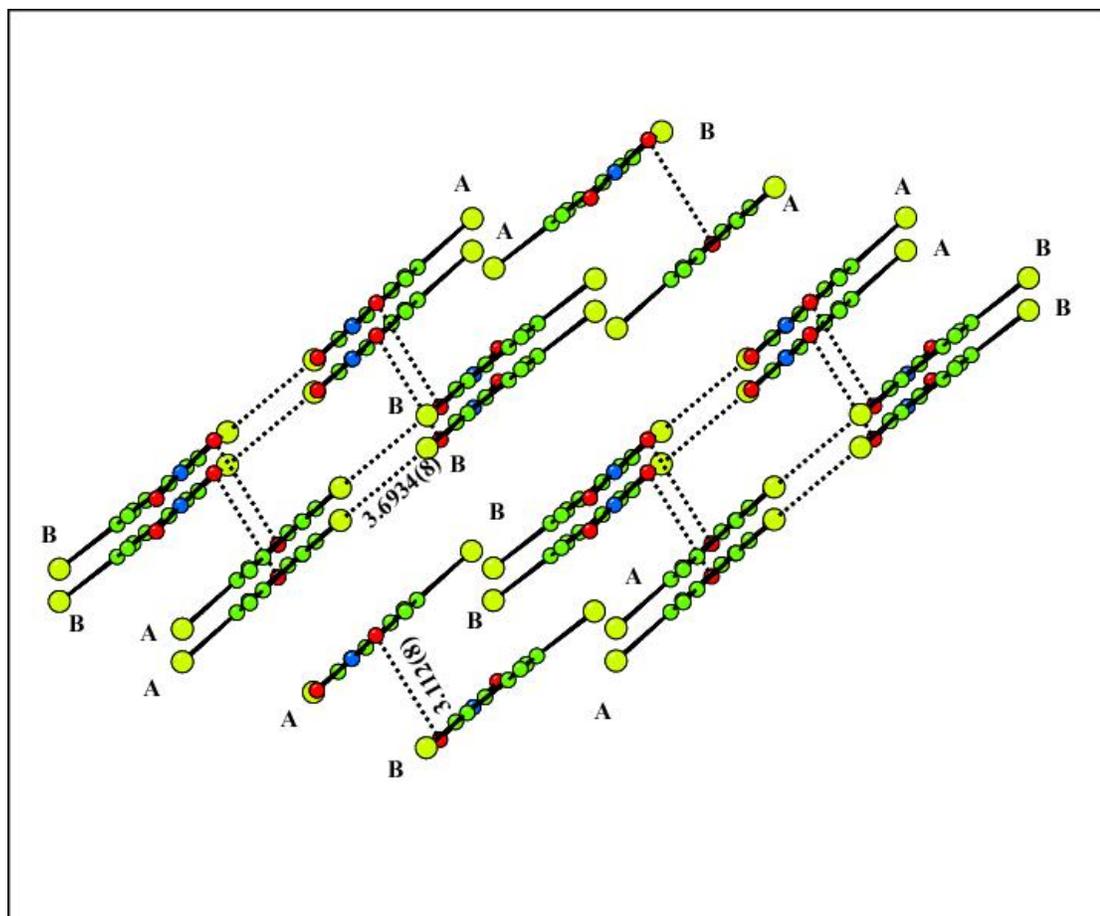
L'orientation des deux molécules dans l'unité asymétrique ou l'angle entre les directions de leurs moments dipolaires est de  $147^\circ$ .

Le (tableau 4.1) des angles de torsion des molécules **A** et **B** montre bien que la molécule **B** est moins plane que son identique **A** et est donc moins polarisée.

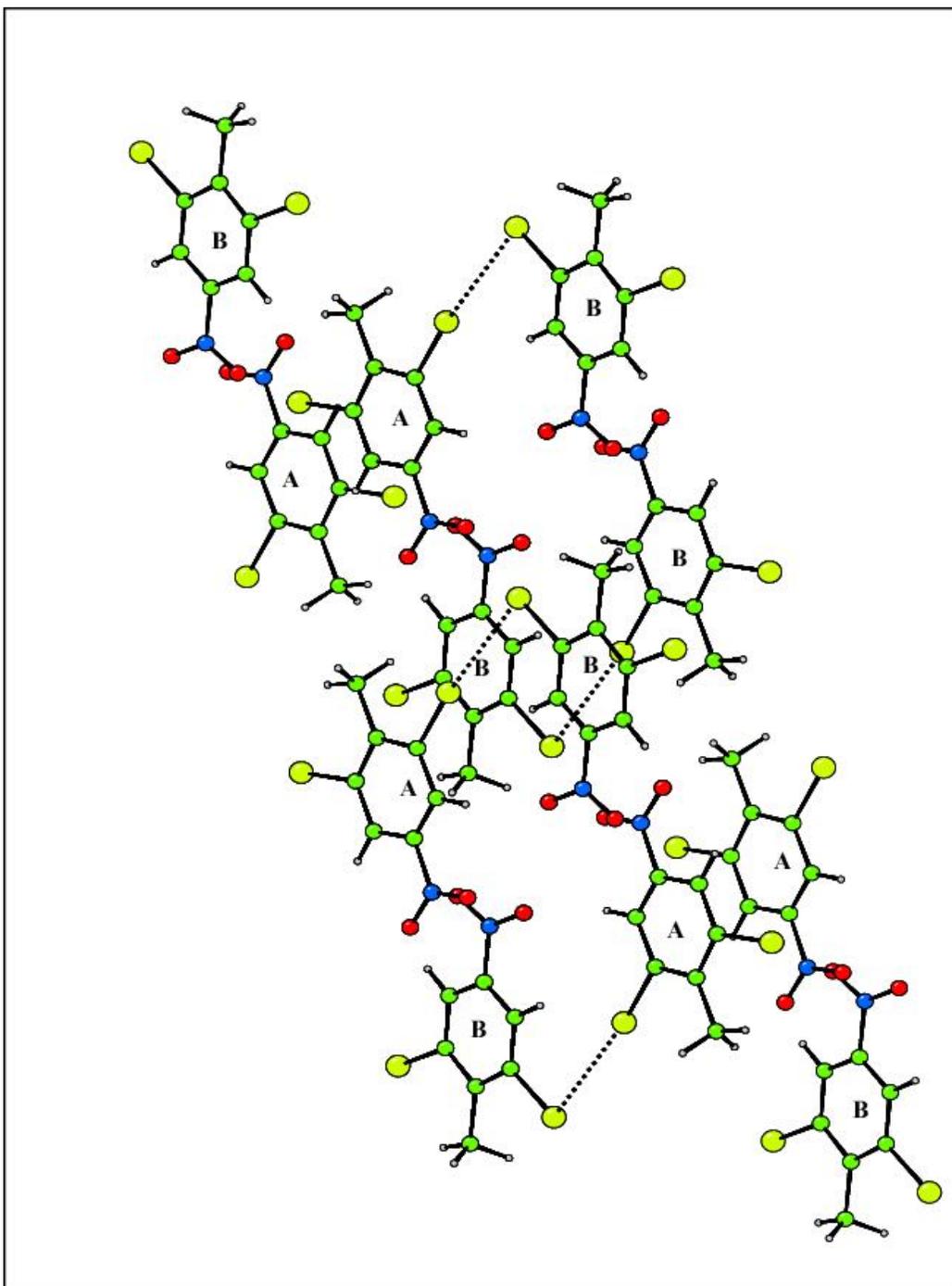
L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique dans l'espace cristallin (P-1) est fait par la répétition dans le plan (**b,c**) des molécules entassées avec une alternance du type **AABBAA...** (Figure 4.4 suivant l'axe **a**). Une autre vue de l'empilement des molécules **A-B** suivant les directions **b** et **c** fait apparaître l'alternance de ces couches (Figures 4.5 et 4.6) suivant les axes **b** et **c**.



**Figure 4.4 :** Empilement de la structure moléculaire suivant l'axe *a*. Les contacts Car-Br...Br = 3.6934 (8)Å [V.d.W.=3.70 Å] sont illustrés par des traits en pointillés. Ces distances de contact correspondent aux interactions "maximales" de type coulombiennes.

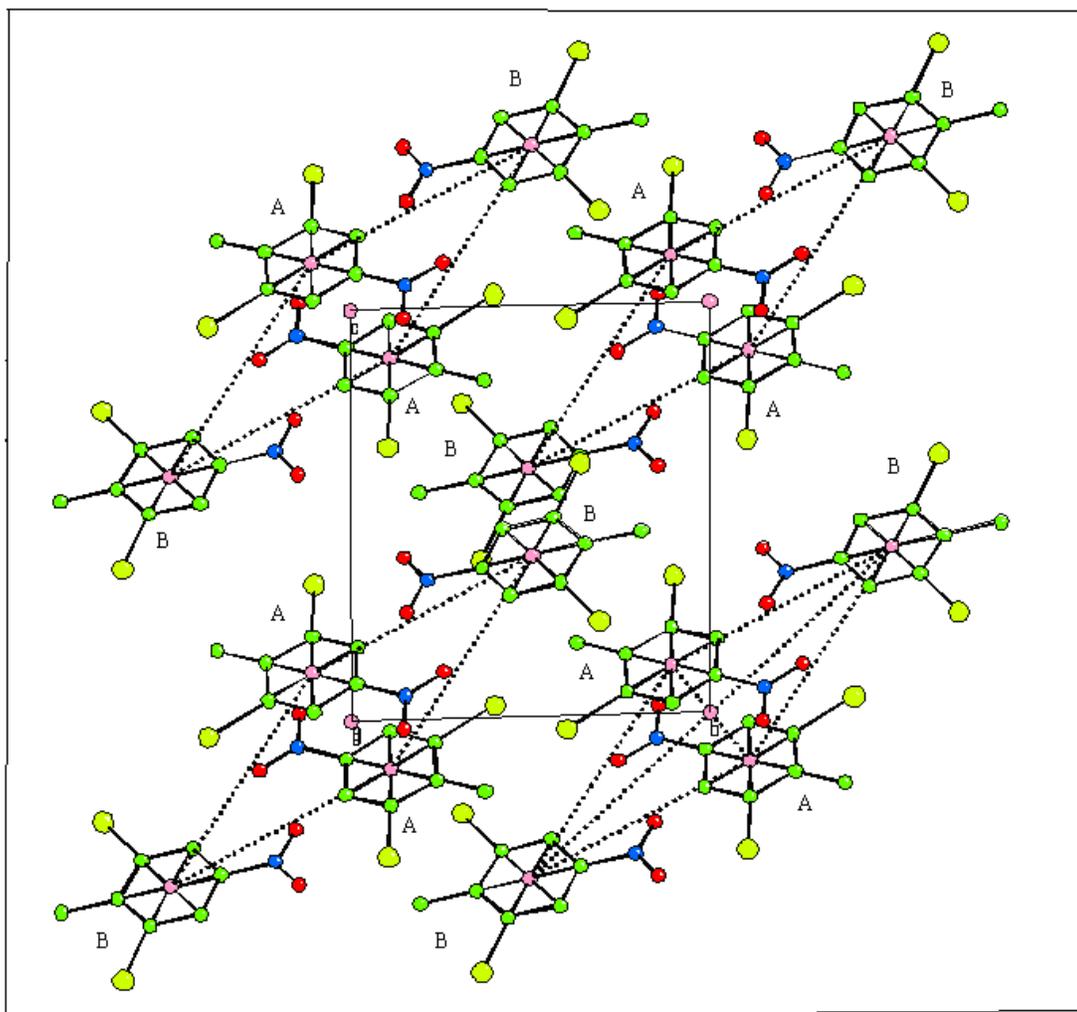


**Figure 4.5 :** Diagramme d'empilement du dibromonitrotoluéne suivant l'axe *b*. Les contacts  $Car(A)-Br(A)...Br(B)=3.6934(8)$  Å [Distance  $Br...Br$  de V.d.W. 3.70 Å] sont imagés par des pointillés et correspondent aux plus grandes interactions de type coulombienne entre les molécules de la couche **A** et les molécules de la couche **B**.



**Figure 4.7:** Diagramme d'empilement du dibromonitrotoluéne suivant l'axe *c*. Les contacts *Car-Br...Br*=3.6934 Å (8) [Distance *Br...Br* de V.d.W. 3.70 Å] sont imagés par des pointillés et correspondent aux plus grandes interactions de type coulombienne.

Dans ce composé 16 molécules sont localisées sur les quatre arêtes de la maille élémentaire et sont reliées l'une à l'autre par un centre d'inversion situé à (1,0,0) (figure 4.8). Cet empilement moléculaire qui se fait selon l'ordre **AABBAA...** où chacune des molécules **AB** constituant l'unité asymétrique est reliée l'une (**AB**) à l'autre (**AB**) par un centre d'inversion situé à (1, 0, 0) conduit à Z=2 pour considérer chacune des entités moléculaires (molécule **A** et molécule **B**). Ceci conduit à un empilement anti ferroélectrique approximativement le long de direction [1 0 0] (figure 5.8).

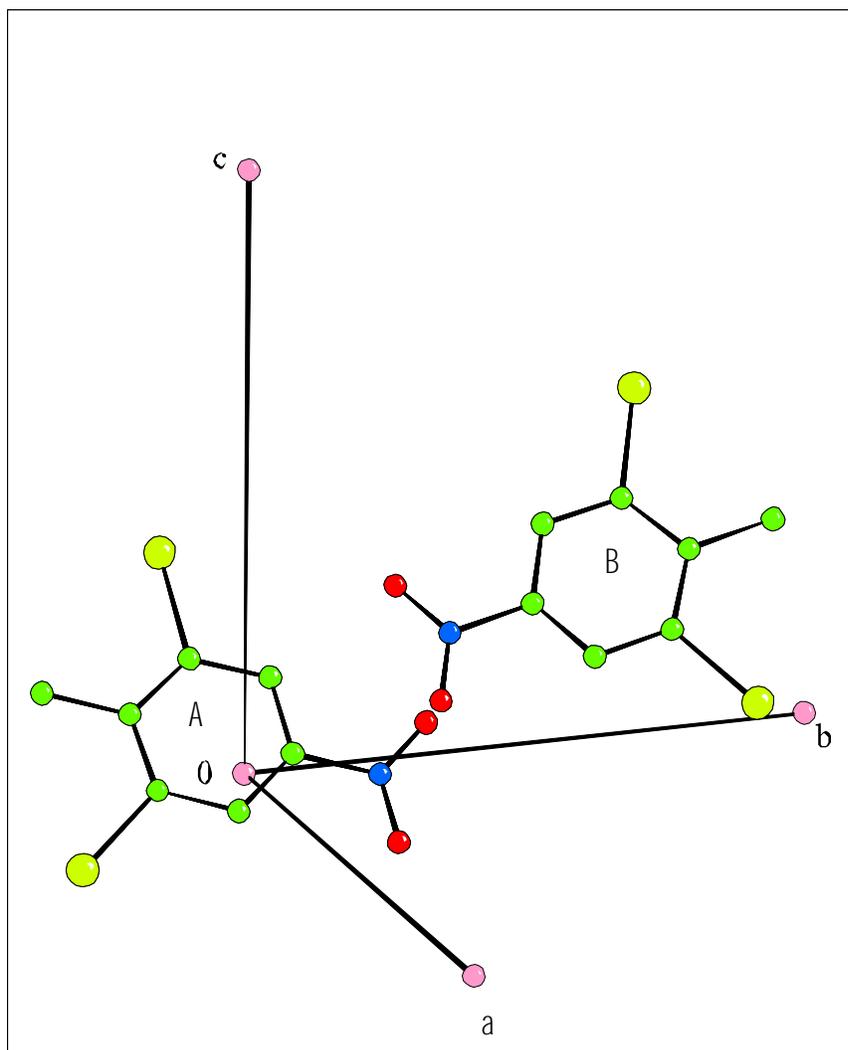


**Figure 4.8 :** Vue de l'empilement de la structure moléculaire selon la direction [100]

Les deux centres de gravité G1 et G2 des molécules **A** et **B** sont décalés de 6.696 Å l'un par rapport à l'autre. La droite reliant les centres de gravité G1 (cycle benzénique) de la molécule **A** et G2 (cycle benzénique) de la molécule **B** fait

respectivement un angle de  $65.59^\circ$  et  $66.52^\circ$  avec les normales aux plans moyens de la molécule **A** et la molécule **B**.

La normale au plan moyen passant par les atomes de la molécule **A** fait  $42.61^\circ$ ,  $104.97^\circ$  et  $132.30^\circ$  respectivement avec les axes cristallographiques *a*, *b* et *c*. Aussi la normale au plan moyen passant par les atomes de la molécule **B** fait  $39.43^\circ$ ,  $105.16^\circ$  et  $129.23^\circ$  respectivement avec les axes cristallographiques *a*, *b* et *c*. (figure 4.9).



**Figure 4.9 :** Vue de la molécule **A** et **B** de l'unité asymétrique suivant les directions [100], [010] et [001].

Cet empilement, lorsqu'il est vu suivant l'axe *b* ou l'axe *c*, fait apparaître une alternance des couches **AA** et **BB** (figures 4.6 et 4.7). Les interactions inter-moléculaires du type N-O...O =  $3.112(8)$  Å et Car-Br...Br =  $3.694(8)$  Å sont en compétition pour assurer la cohésion dans le cristal. De telles distances sont légèrement plus courtes que les distances de Van der Waals

(V.d.W.) suggérées pour le Brome et l'oxygène qui sont respectivement de 3.70 Å et 3.040 Å. Donc c'est le contact entre les atomes voisins d'halogènes voisins Brome...Brome et Oxygène...oxygène qui assure la répétition de l'unité asymétrique dans le cristal. Les interactions les plus intenses des molécules d'une même couche de **A** qui se font avec les couches adjacentes du type **B** sont telles que, N3**A**-O32**A**...O331**B** et C1**A**-Br11**A**...Br551**B** sont situées de part et d'autre du dioxyde d'azote précisément l'oxygène O32 pour la molécule **A** mais du même côté que le dioxyde d'azote (O331) pour la molécule **B** (Figure 4.5). On peut remarquer que ces interactions N-O...O qui sont d'origine répulsives peuvent expliquer peut être la double liaison N=O observée pour N33-O31=1.217 (7) Å pour la molécule **B** et N3-O32=1.21 (9) Å pour la molécule **A** car les contacts de la molécule **A** avec la molécule **B** se font par N33-O31...O32. On constate aussi que ces interactions créent une force répulsive importante entre les oxygènes qui explique peut être pourquoi la torsion autour de la liaison C3-N3 est plus faible dans la molécule **A** [C2-C3-N3-O31=1.99° ; C4-C3-N3-O31=0.43° ; C4-C3-N3-O32=0.04° et C2-C3-N3-O32=2.45°] que dans la molécule **B** [C44-C33-N33-O31=4.61° ; C22-C33-N33-O331=5.51° ; C22-C33-N33-O332=7.14° et C44-C33-N33-O332=5.44°]. Ces valeurs des longueurs de liaisons N-O obtenues par la diffraction des rayons X très proches des valeurs de la double liaison connues dans la littérature contribuent par leurs natures d'orbitales électroniques  $\pi$  à la planéité de la molécule

Dans le cristal, les molécules des couches **A** sont organisées en dimères qui interagissent de manière anti-ferroélectrique. La distance entre les plans moyens des molécules du dimère est de 3.7275 Å alors que la plus courte distance est de 3.7047 Å trouvée entre C5 et C2. Les molécules des couches **B** sont aussi organisées en dimères qui interagissent de manière anti-ferroélectrique. La distance entre les plans moyens des molécules du dimère est de 3.6236 Å alors que la plus courte distance est de 3.6041 Å trouvée entre C33 et C66.

#### 4.2.1.6. Description des couches moléculaires A et B du DBNT

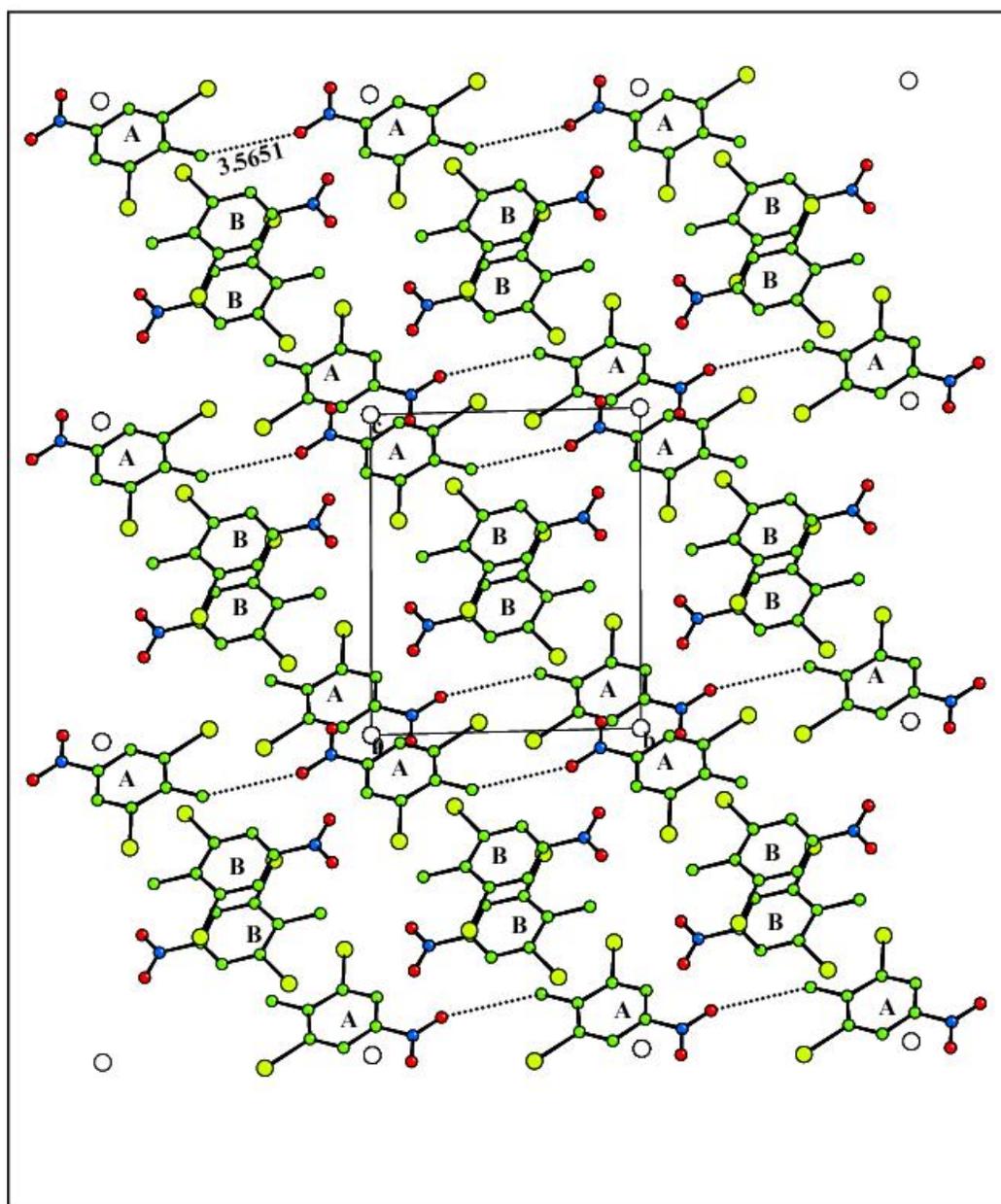
Dans l'unité asymétrique les molécules de couche **A** (couche **B**) sont reliées l'une à l'autre par un centre d'inversion situé à 0, 0, 0 ou 1, 0, 0, ceci conduit à un empilement anti-ferroélectrique approximativement le long de la direction [100] (figure 4.9).

A l'intérieur de chaque couche **A** (couche **B**), une molécule **A** (molécule **B**) est en contact avec deux proches voisins du même type. Dans cet état, chaque atome de carbone méthyle est situé en face des atomes d'oxygènes du dioxyde de la molécule voisine pour former une chaîne le long de l'axe **b** (figure 4.9). Les distances de contact Car-Cm...O

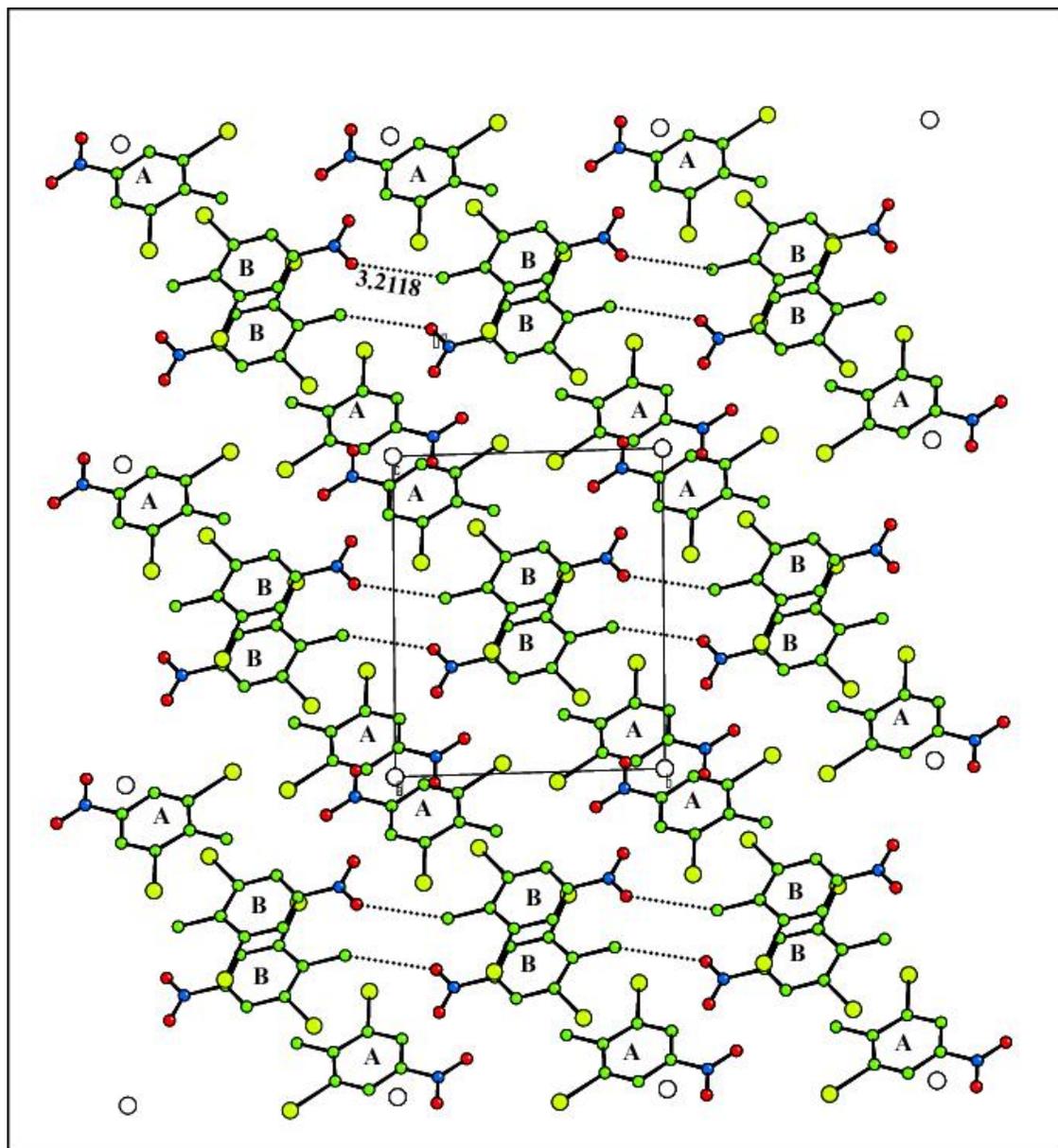
correspondantes pour la molécule **A** et la molécule **B** sont nettement différentes. De telles distances pour les molécules de la couche **A** sont C6-C61...O32=3.5651 Å légèrement plus grandes que la distance de Van der Wall's 3.22 Å, alors que pour les molécules de la couche **B** ces distances de contact sont C66-C661...O332=3.2118 Å très voisines de la distance de contact de Van der Wall's 3.22 Å. Donc c'est le contact entre les atomes de carbones méthyle et les atomes d'oxygènes voisins qui dicte l'empilement des molécules des couches **A** et **B** dans les plans (1 0 0).

Les interactions C66B-C661B...O332B d'un côté et C66B-C661B...O332B de l'autre qui agissent entre les molécules d'une même couche **B** sont dans des directions qui sont approximativement dans le même plan et de sens opposé (figure 4.10) sont à l'origine du basculement des atomes O332B et O331B hors du plan formé les atomes C33, N33, O33 et O332 en donnant des valeurs C22-C33-N33-O332=7.14° et C44-C33-N33-O31=4.61°. Cet écart des atomes d'oxygène par rapport au plan moyen défini par les atomes C33, N33, O33 et O332 peut être expliqué par la petite distance de contact Cm...O qui ne diffère que de 0.0092 Å de la distance C...O de Van der Wall's. Ces mêmes interactions C6A-C61A...O32A qui agissent entre les molécules d'une même couche **A** se font aussi dans des directions contenues dans le même plan mais de sens toujours opposées, sont nettement plus faibles à leurs identiques trouvées entre les molécules constituant la couche **B** différentes et régissant l'empilement des ces molécules dans le plan (1 0 0). Cette différence trouvée pour la molécule **A** par rapport à la molécule **B** se traduit par le faible écart des atomes d'oxygène par rapport au plan moyen défini par N3, C3, O31 et O32 ou les torsions sont C4-C3-N3-O31=0.43° et C4-C3-N3-O32=0.04°.

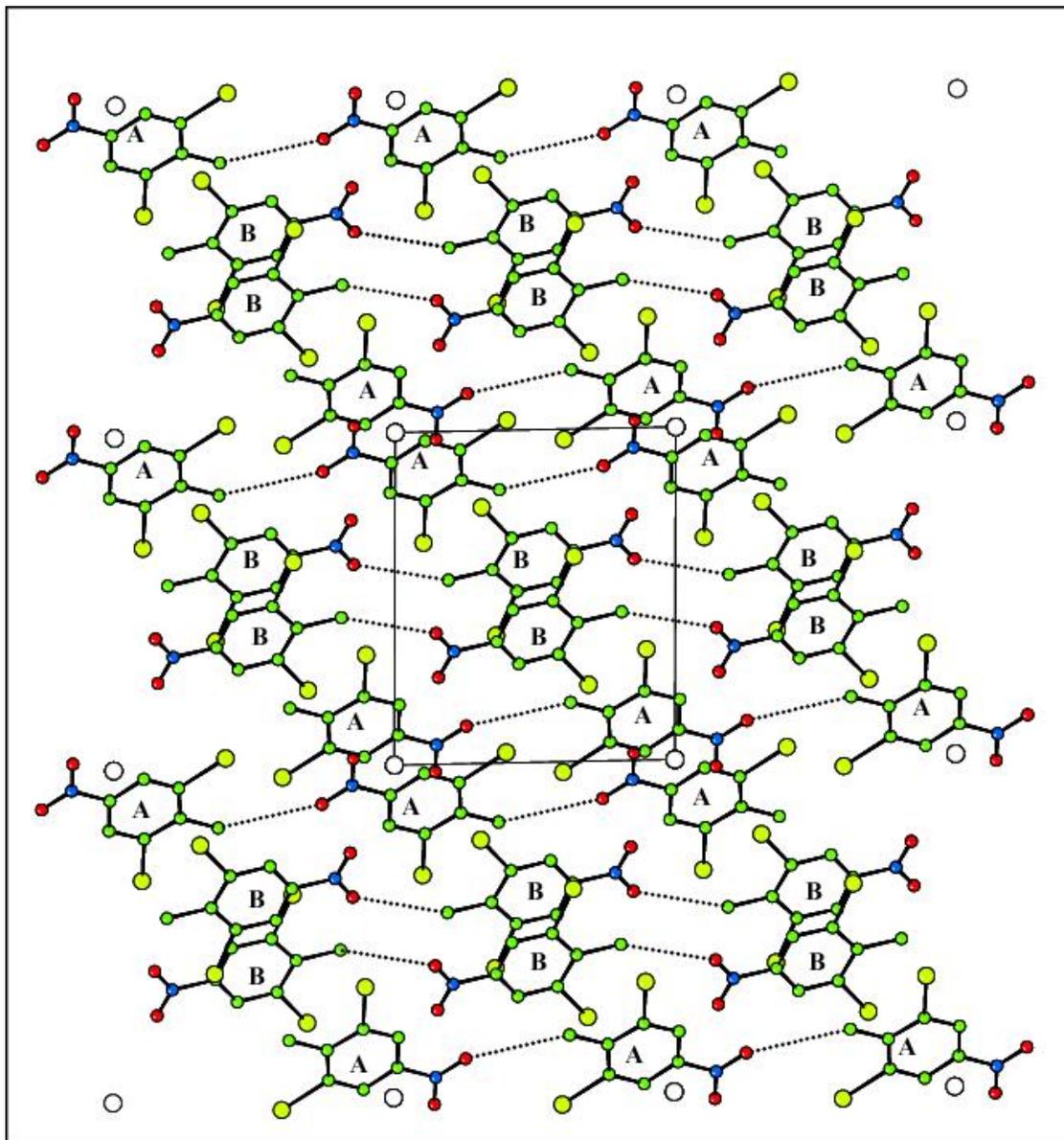
Dans la (figure 4.10) il est montré l'ensemble des couches moléculaires constituées de molécules de type **A** et de molécules de type **B** avec les plus courtes distances de contact Cm...O relatives à chacune des couches. Les couches moléculaires du type **A** forment une chaîne le long de l'axe cristallographique *b* avec une alternance de part et d'autre de ces molécules le long de cet axe. Cette alternance le long de l'axe *b* est aussi retrouvée pour les molécules de type **B**.



**Figure 4.9 :** Projection orthogonale au plan *bc*. Vue des molécules du DBNT pour une couche de type A. Chaque molécule A est reliée à une autre molécule A par des interactions du type Car-Cm...O.



**Figure 4.10** : Projection orthogonale au plan *bc*. Vue des molécules du DBNT pour une couche de type **B**. Chaque molécule **B** est reliée à une autre molécule **B** de la même couche par une liaison du type Car-Cm...O.



**Figure 4.11** : Vue des couches moléculaires **A** et **B** suivant le plan *bc* montrant l'ensemble des plus courtes distances de contact du type Car-Cm...O relatives à chacune des couches.

### 4.3. Conclusions

Dans le but de comprendre l'effet de l'encombrement stérique des substituants du brome en position doublement ortho par rapport au radical méthyle lui même en position para par rapport au dioxyde d'oxygène nous avons établi une structure du dibromonitrotoluène (DNT) détaillée en utilisant la diffraction des rayons X à la température ambiante.

- La structure cristalline du DBNT cristallise dans le groupe d'espace P-1 avec deux molécules par maille.

- La structure cristalline du DNT se caractérise par l'existence de deux molécules non équivalente dans la maille.

- La structure plane de chacune des deux molécules constituant l'unité asymétrique a été confirmée par la diffraction des rayons X comparée avec celles des produits iso types (produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles) déjà trouvées dans la littérature.

- Les deux molécules A et B constituant l'unité asymétrique ne sont pas exactement à l'aplomb l'une par rapport à l'autre mais leurs centres de gravité sont déplacés l'un par rapport à l'autre de 6.696 Å

- Les plans moyens des deux molécules A et B ne sont pas parallèles et l'angle entre les normales à chacun de ces plans est de 3.10°.

- La droite reliant les centres de gravité G1 (cycle benzénique) de la molécule A et G2 (cycle benzénique) de la molécule B fait respectivement un angle de 65.59° et 66.52° avec les normales aux plans moyens de la molécule A et la molécule B

- L'orientation des deux molécules dans l'unité asymétrique ou l'angle entre les directions de leurs moments dipolaires est de 147°.

- L'empilement moléculaire se fait suivant le plus court axe cristallographique *a* comme déjà trouvé dans la littérature pour la plupart des produits iso types.

- Les deux molécules A et B constituant l'unité asymétrique ne forment pas un dimère classique comme il est connu dans la littérature avec un centre d'inversion situé entre les deux molécules

- L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique dans l'espace cristallin (P-1) est fait par la répétition dans le plan (*b,c*) des molécules entassées avec une alternance du type AABBA...

- Dans l'unité asymétrique les molécules de couche A (couche B) sont reliées l'une à l'autre par un centre d'inversion situé à 0, 0, 0 ou 1, 0, 0, ceci conduit à un empilement anti-ferroélectrique approximativement le long de la direction [100].

- Les interactions du type Car-Cm...O pour la même couche A (couche B) entre les atomes de carbones méthyle et les atomes d'oxygènes voisins dictent l'empilement des molécules au sein de la couche A (couche B) dans les plans (1 0 0).

- Les interactions inter-moléculaires du type N-O...O = 3.112 (8) [V.d.W.] Å et Car-Br...Br = 3.694(8) Å (couches mixtes A et B) sont en compétition pour assurer la cohésion dans le cristal.

- Les groupements méthyles des deux molécules de la maille élémentaire, ont chacun une liaison C-H éclipée dans le plan moyen de la molécule du côté de C11 pour la molécule B avec C11-C66-C661-H6611 = 1.19° et du côté de C1 pour la molécule A avec C1-C6-C61-H611 = 0.34° (les atomes d'hydrogène sont introduits par le programme Hydro).

- Contrairement à ce qui était attendu comme dans le cas du toluène aucune liaison C-H n'est perpendiculaire au plan moyen de la molécule du DBNT.

- Cette conformation (molécule A) produit un effet stérique important entre l'atome d'hydrogène éclipé H611 et Br51 lié à l'atome C5 avec des angles C61-C5-Br51 = 120.1(4)° nettement supérieur à l'angle C4-C5-Br51 = 116.9(4) de l'autre côté de la liaison C5-Br51 et est en contradiction avec les valeurs inversées des angles exo cycliques C5-C6-C61 = 122.0(4)° et C1-C6-C61 = 122.5(4)°.

- Cet effet stérique important est aussi observé dans la conformation de l'autre molécule B de l'unité asymétrique.

- Les atomes d'oxygène du dioxyde d'azote sont situés de part et d'autre du plan moyen pour la molécule B avec des écarts 0.103 Å et -0.093 Å.

- Dans la molécule A ces atomes d'oxygène ne s'écartent que très peu par rapport au plan moyen de la molécule (0.025 Å et 0.012 Å).

- Les plus courtes liaisons Car-Car du cycle aromatique sont adjacentes à la liaison Car-N.

- Les valeurs des longueurs de liaisons N-O obtenues par la diffraction des rayons X très proches des valeurs de la double liaison connues dans la littérature contribuent par leurs natures d'orbitales électroniques  $\pi$  à la planéité de la molécule.

- Dans le cristal les molécules A et B présentent des distorsion nettement différentes autour des liaisons C3-N3 et "C6-C61" qui joignent respectivement le radical NO2 d'un côté et le groupement méthyle de l'autre. Pour la molécule A ces angles de torsion autour de la liaison C3-N3 sont C2-C3-N3-O31=1.19° et C4-C3-N3-O32= 0.04° alors que pour la molécule B ces angles sont nettement plus grands C22-C33-N33-O331=4.61° et C44-C33-N33-O332=7.14°.

#### Perspectives :

*La diffraction des neutrons à basse température permet une localisation précise des protons.*

## 5.1. Introduction :

Dans cette partie du travail, il est présenté les résultats de calcul pour la détermination de la conformation moléculaire du dibromonitrotoluène obtenus à partir du calcul théorique en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en s'aidant de la chaîne de programme GAUSSIAN03[25].

Les calculs de la mécanique quantique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont capables de trouver très précisément des conformations moléculaires et alors calculer les fréquences et les intensités de tous les modes normaux de vibration. Notre groupe est particulièrement intéressé par l'étude des spectres de vibration du groupement méthyle et spécialement des modes de torsion des rotors faiblement gênés qui sont fréquemment rencontrés dans les benzènes substitués. Ceci est principalement le cas des molécules benzéniques substituées dans lesquelles un groupement méthyle est entouré à la fois des deux cotés par des substituants identiques. Dans notre cas, le dibromonitrotoluène, le radical méthyle position para par rapport au dioxyde d'azote est entouré par deux bromes en position ortho.

Dans les cristaux halogénomésithylènes, l'encombrement stérique du groupement méthyle entre deux atomes d'halogènes résulte d'une déformation hors du plan des atomes lourds.

Une investigation de ses effets par une combinaison de calculs théoriques et de méthodes expérimentales est présentée dans ce chapitre pour le dibromonitrotoluène pour lequel une détermination structurale sur monocristal à température ambiante a été faite au chapitre précédent. Les calculs de la DFT reproduisent bien les structures moléculaires dans le cristal, alors qu'une structure plane est prédite pour les molécules isolées.

Dans cette partie du travail nous avons fait un calcul théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de déterminer les conformations de la molécule du dibromonitrotoluène (DBNT) en utilisant les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 avec des bases étendues (Lan12DZ et 6-311) généralement bien adaptées pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons [67,68].

Ces calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne programme GAUSSIAN 03 [25]. Les écarts trouvés dans le calcul des longueurs de liaison à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-311 et Lanl2DZ est respectivement de 1.26% et 1.78% par rapport à l'expérience. Les résultats de calcul de la fonctionnelle B3LYP présentent des écarts légèrement plus grands de 1.54% et 2.14% pour les mêmes bases toujours par rapport aux résultats expérimentaux. Le calcul des angles de liaison donne un bon agrément avec les résultats de l'expérience à partir des deux fonctionnelles et les mêmes bases. Ces écarts sont de 1.02% et 1.04% pour le jeu de base 6-311G et respectivement les fonctionnelles MPW1PW91 et la B3LYP. Cet écart par rapport à l'expérience 0.96% et 0.95% est encore amélioré pour la même base suffisamment étendue Lanl2DZ et respectivement les fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP.

Les champs de force à l'origine de la déformation d'une molécule à l'état solide, expliquent cet équilibre subtil entre les forces intramoléculaires et intermoléculaire qui déterminent la cohésion dans le cristal. Alors que dans une molécule isolée ces déformations peuvent provenir de l'encombrement stérique des substituants volumineux. La perte de la planéité des molécules aromatiques en général et des benzènes poly substitués en particulier est un test classique.

Nous terminons ce travail par une étude comparative des modes internes du DBNT obtenus à partir des résultats de calcul d'une molécule isolée avec les résultats spectroscopiques expérimentaux infrarouges (IR) à la température ambiante sur une poudre cristalline.

## **5.2. Conformation moléculaire du dibromonitrotoluène (DBNT) à partir de la DFT**

La structure cristalline du dibromonitrotoluène a été résolue à la température ambiante dans le chapitre précédent. Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et les bases 6-311 et Lanl2DZ ont conduit à des résultats similaires dans les angles de liaison par rapport à l'expérience mais avec de légers écarts pour les longueurs de liaison. Les énergies minimales de formation correspondantes aux conformations les plus stables du dibromonitrotoluène sont rassemblées dans le (tableau 5.1).

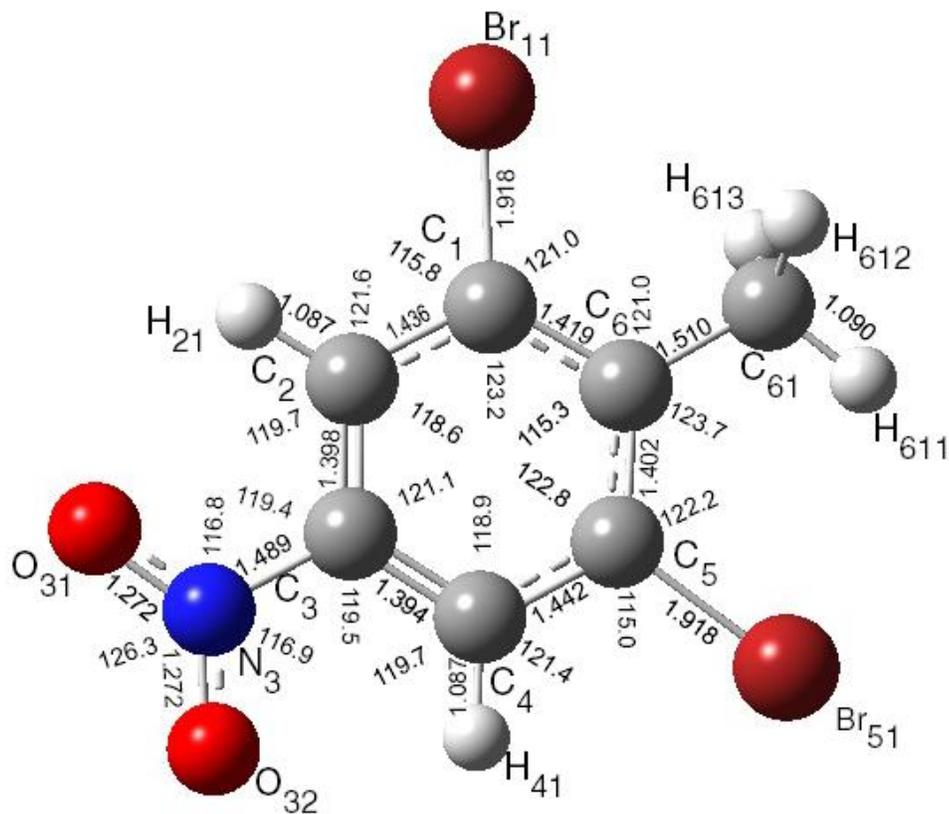
Tableau 5.1 : Energies minimales de formation obtenues à partir des calculs de la DFT avec les fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP correspondant aux différentes géométries moléculaires les plus stables

<b>Fonctionnelles</b>	<b>MPW1PW91</b>		<b>B3LYP</b>	
<b>Bases</b>	<b>6-311G</b>	<b>LANL2DZ</b>	<b>6-311G</b>	<b>LANL2DZ</b>
<b>Energie de formation minimale [u.a.].</b>	<b>-5622.875</b>	<b>-500.665</b>	<b>-5622.678</b>	<b>-500.758</b>

### 5.2.1. Conformation moléculaire obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-311G et Lanl2DZ :

La conformation du dibromonitrotoluène a été calculée à partir de la fonctionnelle B3LYP avec deux jeux de bases différents 6-311G et LanL2DZ. La géométrie la plus stable pour la molécule du DBNT correspond à une énergie minimale -5622.678 u.a. obtenue à partir de la base 6-311G alors que calculée à partir de la base LanL2DZ a une énergie minimale de -500.758 u.a.. Les paramètres géométriques trouvés par nos analyses des résultats de calcul sont donnés dans les (tableaux 5.2, 5.3 et 5.4). Dans les (figures 5.1 et 5.2), sont représentés les longueurs et les angles de liaison obtenus à partir de la fonctionnelle B3LYP et les bases Lanl2DZ et 6-311G.

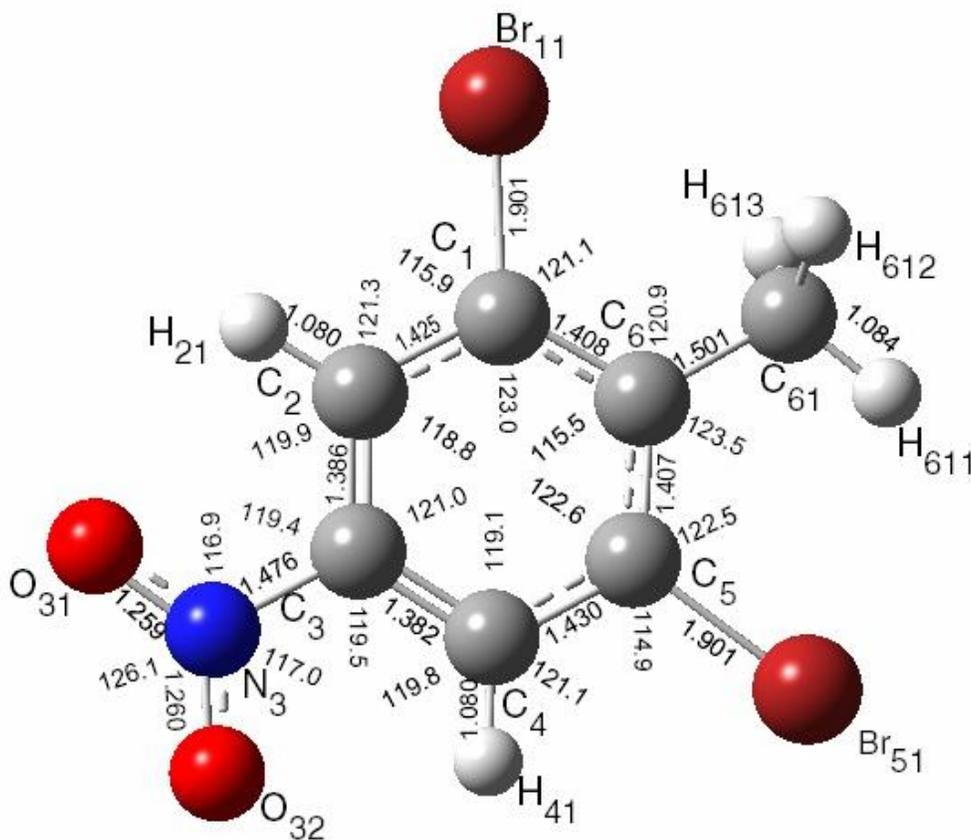
Les longueurs de liaison correspondant à la conformation moléculaire du DBNT calculées à partir de la base 6-311G sont légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la base la plus étendue LANL2DZ. Cette différence dans les longueurs de liaison est de 0.60%. Les plus courtes longueurs de liaison Car-Car du cycle aromatique sont adjacentes à la liaison Car-N et correspondent à C3-C2 =1.386 Å et C3-C4=1.384 Å pour la base 6-311G mais elles sont légèrement longues pour LANL2DZ avec C3-C4+1.394 Å et C2-C3=1.398 Å. Aussi les résultats de calcul obtenus à partir des deux bases et la fonctionnelle B3LYP trouvent que les plus longues longueurs de liaison Car-Car sont situées du même coté que de la liaison Car-Br et valent C2-C1=1.436 Å et C4-C5=4.442 Å pour la 6-311G et C2-C1=1.436 Å et C4-C5=1.442 Å pour la base LANL2DZ. Le périmètre du cycle aromatique 8.491 Å trouvé à partir de la base 6-311G est légèrement plus grand que celui calculé à partir de la LANL2DZ égal à 8.438 Å.



**Figure 5 -1 :** Conformation moléculaire de la molécule du dibromonitrotoluène obtenue à partir de la DFT (B3LYP ; Lanl2DZ ).

L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique à partir de la fonctionnelle B3LYP et les bases Lanl2DZ et 6-311G confirme la planéité de la molécule généralement trouvée dans des produits iso types de benzène substitué par des halogènes et des méthyles. Le méthyle compris entre les deux halogènes présentent une liaison hydrogène contenu dans le plan moyen de la molécule et orientée vers Br51 avec un angle dièdre  $C5-C6-C61-H611=0^\circ$ . Les plus grands angles exo cycliques  $C5-C6-C61=123.7^\circ$  et  $C6-C5-Br51=122.2^\circ$  sont situés du même côté de la liaison éclipsée  $C61-H611$  ce qui signifie une grande interaction d'origine stérique entre l'halogène Br51 et l'hydrogène H611 contenu dans le plan moyen de la molécule. La rotation de  $180^\circ$  de la liaison  $C61-H611$  dans son plan s'accompagne par la diminution  $1.4^\circ$  de l'angle exo cyclique  $C6-C1-Br11$  en face du méthyle comparé au même angle exo cyclique  $C6-C5-Br51$  situé en en face de cette liaison éclipsée. Ces écarts sont retrouvés dans les conformations moléculaires obtenues à partir de la même fonctionnelle B3LYP et les deux bases de calcul 6-311G et Lanl2DZ. La valeur de la longueur de liaison  $C61-H611$  est de  $1.090 \text{ (\AA)}$ , elle

est la plus courte par rapport aux autres longueurs de liaison des atomes d'hydrogènes déclinés du méthyle.



**Figure 5-2 :** Conformation moléculaire de la molécule du dibromonitrotoluène obtenue à partir de la DFT (B3LYP ; 6-311G ).

Les atomes d'oxygène du dioxyde d'azote sont tous contenus dans le plan moyen de la molécule du DBNT. Aucune différence significative n'est observée entre les angles adjacents à la liaison Car-N. Un écart de l'ordre de  $0.1^\circ$  est trouvé entre les angles C3-N3-O31 et C3-N3-O32 d'un côté et le même écart entre l'angle C4-C3-N3 et l'angle N3-C3-C2 de l'autre. Les plus grands angles exocycliques Car-Car-H des atomes d'hydrogène H21 et H41 sont situés du même côté des halogènes Br. Cette différence pour les angles exo cycliques Car-Car-H  $1.3^\circ$  pour la base 6-311G et  $1.9^\circ$  pour la base Lanl2DZ est dûe à une interaction d'origine beaucoup plus stérique qu'électronique.

**Tableau 5.2 :** Longueurs de liaison obtenue à partir de la DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et les jeux de bases Lanl2DZ et 6-311G

DISTANCES (Å)	B3LYP	
	6-311G	Lanl2DZ
C1-C2	1.425	1.436
C2-C3	1.386	1.398
C3-C4	1.382	1.394
C4-C5	1.430	1.442
C5-C6	1.407	1.402
C6-C1	1.408	1.419
C1-BR11	1.901	1.918
C2-H21	1.080	1.087
C3-N3	1.476	1.489
N3-O31	1.259	1.272
N3-O32	1.260	1.272
C4-H41	1.080	1.087
C5-BR51	1.901	1.918
C6-C61	1.501	1.510
C61-H613	1.092	1.097
C61-H612	1.092	1.097
C61-H611	1.084	1.090

**Tableau 5.3 :** Angles de liaison obtenus à partir des calculs de la DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-311G et LanL2DZ.

ANGLES (°)	B3LYP	
	6-311G	Lanl2DZ
C6-C1-C2	123.0	123.2
C1-C2-C3	118.8	118.6
C2-C3-C4	121.0	121.1
C3-C4-C5	119.1	118.9
C4-C5-C6	122.6	122.8
C5-C6-C1	115.5	115.3
C6-C1-Br11	121.1	121.0
BR11-C1-C2	115.9	115.8
C4-C5-Br51	114.9	115.0
BR51-C5-C6	122.5	122.2
C4-C3-N3	119.5	119.5
N3-C3-C2	119.4	119.4

C3-N3-O31	116.9	116.8
C3-N3-O32	117.0	116.9
O31-N3-O32	126.1	126.3
C5-C6-C61	123.5	123.7
C61-C6-C1	120.9	121.0
C3-C2-H21	119.9	119.7
H21-C2-C1	121.3	121.6
C3-C4-H41	119.8	119.7
H41-C4-C5	121.1	121.4
C6-C61-H613	110.8	110.6
C6-C61-H612	110.8	110.6
C6-C61-H611	112.3	112.5
H611-C61-H612	107.803	107.892
H611-C61-H613	107.810	107.892
H612-C61-H613	107.163	107.097

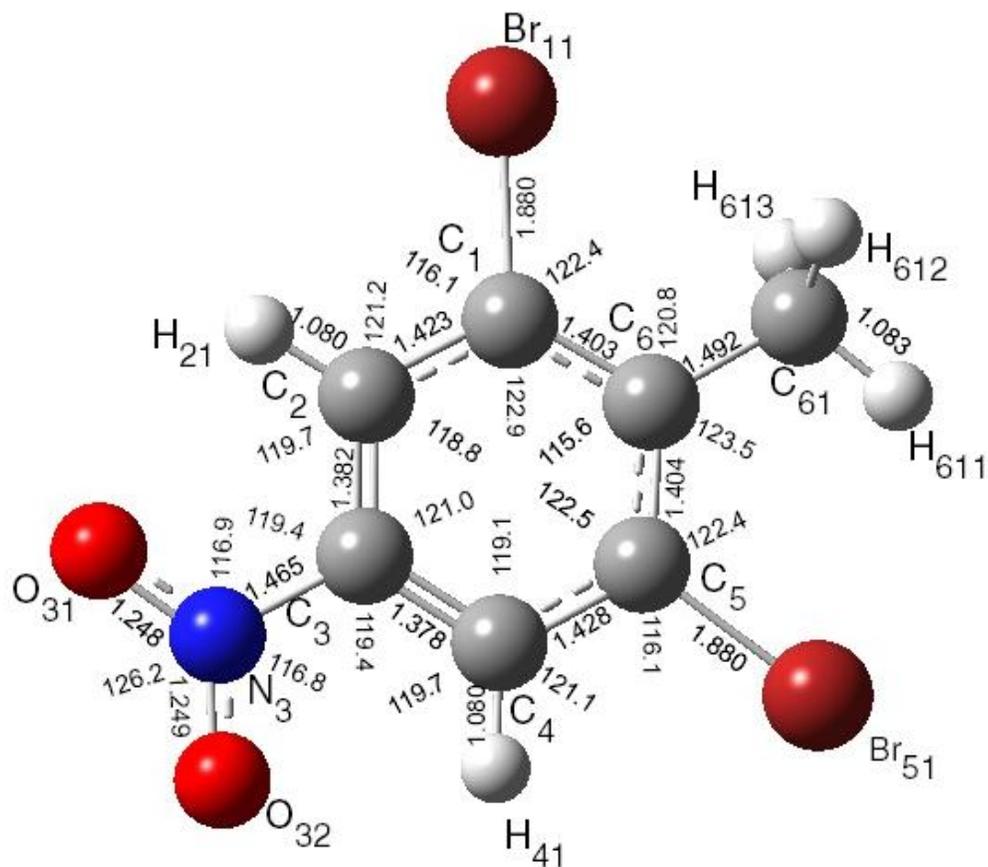
**Tableau 5.4 :** Angles de torsion obtenus à partir des calculs de la DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-311G et LanL2DZ.

Angles de Torsion (°)	B3LYP	
	6-311G	LanL2DZ
H21-C2-C1-C6	-179.97	180.00
H21-C2-C1-BR11	0.010	0.00
H21-C2-C3-C4	180.00	-180.00
H21-C2-C3-N3	-0.01	0.00
N3-C3-C2-C1	-180.00	180.00
N3-C3-C4-C5	179.98	-180.00
O31-N3-C3-C2	179.97	-180.00
O31-N3-C3-C4	-0.02	0.00
O32-N3-C3-C2	-0.02	0.00
O32-N3-C3-C4	180.00	-180.00
H41-C4-C3-C2	179.99	180.00
H41-C4-C5-C6	-179.99	-180.00
H41-C4-C3-N3	-0.01	0.00
H41-C4-C5-BR51	0.01	0.00
BR51-C5-C4-C3	-179.98	-180.00
BR51-C5-C6-C1	179.99	180.00
C61-C6-C5-C4	-180.00	180.00
C61-C6-C1-C2	179.98	-180.00
C61-C6-C5-BR51	0.00	0.00
C61-C6-C1-BR11	0.00	0.00
H613-C61-C6-C1	59.35	59.24
H613-C61-C6-C5	-120.65	120.76

H612-C61-C6-C1	-59.43	-59.30
H612-C61-C6-C5	120.56	120.70
H611-C61-C6-C1	179.96	179.97
H611-C61-C6-C5	-0.04	-0.03
BR11-C1-C6-C5	-179.99	-180.00
BR11-C1-C2-C3	180.00	180.00
C1-C2-C3-C4	0.00	0.00
C1-C6-C5-C4	0.00	0.00
C2-C3-C4-C5	-0.01	0.00
C2-C1-C6-C5	-0.01	0.00
C3-C4-C5-C6	0.02	0.00
C3-C2-C1-C6	0.02	0.00
C4-C5-C6-C1	0.00	0.00
C4-C3-C2-C1	0.00	0.00
C5-C6-C1-C2	-0.01	0.00
C5-C4-C3-C2	-0.01	0.00
C6-C1-C2-C3	0.02	0.00
C6-C5-C4-C3	0.02	0.00

### 5.2.2 Conformations moléculaires calculées à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-311G et LanL2DZ.

Comme il a été décrit dans le paragraphe § 5.2.1 précédent les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et les bases 6-311 et LanL2DZ en utilisant la chaîne de programme GAUSSIAN03 ont conduit à des résultats similaires dans les angles de liaison par rapport à l'expérience mais avec de légers écarts pour les longueurs de liaison. Les énergies minimales de formation correspondantes aux conformations les plus stables du dibromonitrotoluène sont rassemblées dans le (tableau 5.1). Dans les (figures 5.3 et 5.4) sont illustrées les deux conformations moléculaires du DBNT obtenues à partir des calculs de la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-311G et LANL2DZ.



**Figure 5 -3 :** Conformation moléculaire de la molécule du dibromonitrotoluène obtenue à partir de la DFT (MPW1PW91 ; 6-311)

La conformation moléculaire du dibromonitrotoluène calculée à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G trouvent des longueurs de liaison plus courtes que celles déterminées à partir de la base LANL2DZ par rapport à l'expérience. Ces écarts de l'ordre de 0.58% sont plus importants pour les longueurs de liaison des substituants. Ces mêmes écarts sont constatés dans les résultats d'optimisation de la conformation moléculaires obtenus à partir de la B3LYP, où la base 6-311G donnent des valeurs de longueurs de liaison plus petites que celles de la base la plus étendue LANL2DZ toujours par rapport à l'expérience. Il y a un bon accord dans le calcul des angles de liaison à partir de la mécanique quantique en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-311G et LANL2DZ par rapport à l'expérience. Ces écarts sont respectivement de 1.02% [6-311G] et 0.96% [LANL2DZ] par rapport à l'expérience. Le calcul des angles de liaison à partir des deux fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 avec les mêmes bases 6-311G et LANL2DZ donnent donc un bon accord avec les résultats de la diffraction des rayons X.



solide résultant de trois états cristallographiques différents où les groupements méthyles sont inéquivalents énergiquement. Pour le dibromonitrotoluène le méthyle qui est entouré symétriquement par deux halogènes en position ortho voit son environnement cristallographique différent. On constate que les deux angles Car-Car-Cme adjacents au méthyle présentent une différence de 2.9°. Le plus grand angle exo cyclique C5-C6-C61=123.8° autour de la liaison C6-C61 se trouve du côté de la liaison éclipsée C61-H611. Ceci est dû peut être à la grande interaction d'origine stérique de l'atome d'hydrogène H611 contenu dans le plan moyen et l'halogène Br51. Cette interaction d'origine certainement répulsive se manifeste aussi par la grande ouverture de l'angle exo cyclique C6-C5-Br5=122.1° comparée à l'angle C6-C1-Br11=120.8° en position identique de l'autre coté du méthyle. Ces écarts ne sont pas significatifs pour ces mêmes angles dans la conformation du DBNT calculés à partir de la base 6-311G et la même fonctionnelle MPW1PW91. La rotation du groupement méthyle est gênée par un potentiel, qui a à la fois une contribution intra et inter - moléculaire et la diffusion réorientationnelle du groupement méthyle est quelque chose d'analogue à la diffusion rotationnelle moléculaire observée dans les benzènes substitués. Les angles exo cycliques Car-Car-N adjacents à la liaison Car-N du dioxyde d'azote en position para du radical méthyle ne présentent aucune dissymétrie au contraire de ce qui est constaté des angles exo cycliques Car-Car-Cme adjacents à la liaison Car-Cme. Ces angles de liaison Car-Car-N calculés à partir des deux bases LANL2DZ et 6-311G et la fonctionnelle MPW1PW91 qui sont respectivement C2-C3-N3 et C4-C3-N3 sont égaux à 119.4°. Les plus grands angles exocycliques Car-Car-H correspondent aux C1-C2-H21=121.6° et C5-C4-H41=121.4° et sont situés du coté des halogènes. Le périmètre du cycle aromatique trouvé à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 8.418 Å [6-311G] est légèrement plus petit que 8.476 Å [LANL2DZ]. Les longueurs de liaison Car-Br = 1.88 Å C-N =1.465 Å et N-O= 1.260 Å sont en accord avec celles répertoriées dans la littérature. Nous constatons à partir de la conformation du DBNT obtenue avec la base 6-311G que les plus courtes longueurs de liaison du cycle aromatiques sont adjacentes à la liaison Car-N et correspondent à C2-C3=1.382 Å et C3-C4=1.378 Å. Ce même constat est observé pour la géométrie la plus stable du DBNT obtenue avec la base LANL2DZ avec des longueurs de liaison C2-C3=1.392 Å et C3-C4=1.388 Å Les longueurs de liaison N-O calculées à partir de la base 6-311G [N3-O31=1.248 Å et N3-O32=1.249 Å] sont plus courtes comparées à celles trouvées par la base LANL2DZ [N3-O31=1.261 Å et N3-O32=1.262 Å]. Les valeurs des longueurs de liaisons N-O obtenues à partir des calculs de la mécanique quantique très proches des

valeurs de la double liaison connues dans la littérature contribuent par leurs natures d'orbitales électroniques  $\pi$  à la planéité de la molécule.

Dans de nombreux composés benzéniques substitués à l'état solide Domenicano & al. [69] ont remarqué que la substitution par des groupements fortement donneurs ou accepteurs provoquent une modification de la géométrie hexagonale du cycle aromatique en agissant particulièrement sur les angles et les longueurs de liaison. Cette déformation s'accompagne par un accroissement de l'angle endocyclique quand le substituant est un accepteur et des valeurs légèrement plus faibles pour les longueurs de liaison adjacentes. Dans le cas où l'élément substituant est un donneur, c'est l'effet inverse qui est observé, une diminution de l'angle endocyclique en face du substituant. Les angles endocycliques en face des deux éléments accepteurs bromes et  $\text{NO}_2$  ont augmenté de  $2.9^\circ$  et  $1^\circ$  par rapport à  $120^\circ$  alors que les angles en face de l'élément donneur méthyle ont diminué de  $4.6^\circ$  par rapport à  $2\pi/3$  l'angle du cycle benzénique considéré comme un hexagone régulier.

Les résultats de calcul obtenus pour les molécules isolées sont sans ambiguïté, toutes les géométries optimisées à partir de la chimie quantiques sont planes avec des écarts de  $0.001^\circ$  pour les angles de torsions Car-Car-Car-Br. Néanmoins, la stabilité de la conformation du DBNT obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G correspond à la plus basse énergie de formation. En conséquence, le calcul des modes normaux a été entrepris à partir de cette fonctionnelle après optimisation de la géométrie la plus stable du DBNT.

Dans la suite de notre travail, nous prenons en compte seulement les résultats de calcul de la fonctionnelle MPW1PW91 et 6-311G dans notre comparaison avec les résultats expérimentaux cristallographiques et spectroscopiques.

**Tableau 5.5 :** Longueurs de liaison calculées à partir de la DFT en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-311G et LANL2DZ.

DISTANCES (Å)	MPW1PW91	
	6-311G	Lanl2DZ
C1-C2	1.423	1.432
C2-C3	1.382	1.392
C3-C4	1.378	1.388
C4-C5	1.428	1.437
C5-C6	1.404	1.414
C6-C1	1.403	1.413
C1-BR11	1.880	1.901
C2-H21	1.080	1.086
C3-N3	1.465	1.479
N3-O31	1.248	1.261
N3-O32	1.249	1.262
C4-H41	1.080	1.086
C5-BR51	1.880	1.900
C6-C61	1.492	1.501
C61-H613	1.091	1.095
C61-H612	1.091	1.095
C61-H611	1.083	1.088

**Tableau 5.6 :** Angles de liaison obtenus à partir de la DFT en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-311G et la LANL2DZ.

ANGLES(°)	MPW1PW91	
	6-311G	Lanl2DZ
C6-C1-C2	122.9	123.2
C1-C2-C3	118.8	118.7
C2-C3-C4	121.0	121.1
C3-C4-C5	119.1	118.9
C4-C5-C6	122.5	122.7
C5-C6-C1	115.6	115.4
C6-C1-Br11	122.4	120.8
BR11-C1-C2	116.1	116.0
C4-C5-Br51	116.1	115.1
BR51-C5-C6	122.4	122.1
C4-C3-N3	119.4	119.5
N3-C3-C2	119.4	119.4
C3-N3-O31	116.9	116.7
C3-N3-O32	116.8	116.8
O31-N3-O32	126.2	126.4
C5-C6-C61	123.5	123.8
C61-C6-C1	120.8	120.9
C3-C2-H21	119.7	119.8
H21-C2-C1	121.2	121.6
C3-C4-H41	119.7	119.9
H41-C4-C5	121.1	121.4
C6-C61-H613	110.6	110.7
C6-C61-H612	110.6	110.7
C6-C61-H611	112.5	112.3
H611-C61-H612	107.813	107.853
H611-C61-H613	107.813	107.853
H612-C61-H613	107.208	107.160

### 5.3. Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT avec les résultats expérimentaux du dibromonitrotoluène (DBNT)

Les investigations à l'origine des déformations moléculaires observées renseignent sur la stabilité des structures mesurées à la fois dans l'état solide et pour les molécules isolées. Nous avons utilisé les méthodes de chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour la molécule isolée pour estimer l'importance relative aux interactions inter moléculaires et la diffraction des rayons dans la partie expérimentale pour les interactions inter moléculaires et intra moléculaires.

Une simple comparaison entre les longueurs de liaison, les angles de valences et les angles de torsion trouvés pour les molécules non équivalentes **A** et **B** de l'unité asymétrique dans le cristal à la température ambiante et calculés à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G (tableaux 5.7, 5.8, 5.9 et 5.10) montrent que leurs conformations ne diffèrent de manière significative que dans la planéité. Dans le cristal les molécules **A** et **B** présentent des distorsion nettement différentes autour des liaisons C3-N3 et "C6-C61" qui joignent respectivement le radical NO<sub>2</sub> d'un côté et le groupement méthyle de l'autre. Pour la molécule **A** ces angles de torsion autour de la liaison C3-N3 sont C2-C3-N3-O31=1.19° et C4-C3-N3-O32= 0.04° alors que pour la molécule **B** ces angles sont nettement plus grands C22-C33-N33-O331=4.61° et C44-C33-N33-O332=7.14°. Autour du radical méthyle les angles de torsion Br51-C5-C6-C61= 0.29° et Br11-C1-C6-C61=0.20 pour la molécule **A** sont plus petits comparés aux mêmes angles Br111-C11-C66-C661=2.95° et Br551-C55-C66-C661=1.53° dans la molécule **B**. Ces angles de torsion déterminés à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante sont différents de ceux calculés à partir de la chimie quantique où tous les atomes sont contenus dans le plan moyen de la molécule. On peut constater que les longueurs de liaison N-O du radical NO<sub>2</sub> de la molécule **B** sont légèrement plus inférieures comparées à celles de la molécule **A**. Les valeurs des longueurs de liaisons N-O obtenues à partir des calculs de la mécanique quantique et retrouvées par la diffraction des rayons X très proches des valeurs de la double liaison connues dans la littérature contribuent par leurs natures d'orbitales électroniques  $\pi$  à la planéité de la molécule. On peut remarquer que les angles exo cycliques Car-Car-Cme adjacents au radical méthyle sont différents pour la molécule **A** et la molécule **B** par rapport à ceux calculés à partir de la mécanique quantique. Le plus grand angle exo cyclique C5-C6-C61=123.8° est situé du côté de la liaison éclipsée C61-H611 pour le calcul de la DFT alors que pour la molécule **A** et la molécule **B** ce même angle vaut respectivement 122.0(4)° et 121.5(4)°. Ce même écart est observé pour l'autre

angle C1-C6-C61= 120.9° adjacent à la liaison C6-C61 du groupement méthyle trouvé par les calculs de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G par rapport à l'expérience qui est 122.5(4)° pour la molécule **A** et 122.8(4)° pour la molécule **B**. On peut donc constater une "frustration" quant à l'orientation du radical méthyle pour la molécule **A** et la molécule **B** par rapport aux deux halogènes et son orientation bien clair dictée par la liaison éclipsée C61-H611 trouvée par les calculs. La planéité trouvée de la molécule isolée trouvée par les calculs est confirmée par les résultats de la cristallographie avec quand même un léger écart de 0.103 Å et -0.093 Å pour les oxygènes pour la molécule **B**, 0.025 Å et 0.012 Å pour la molécule **A**.

**Tableau 5.7 :** Angles de liaison obtenus par la DFT et les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les résultats de la diffraction des rayons X à 293K pour la molécule **A**

$$ACC = \frac{Val_{exp} - val_{thé}}{val_{exp}}$$

ANGLES (°)	EXPERIMENTA- LES MOL A	MPW1PW91				B3LYP			
		6-311G	ACC %	Lan12DZ	ACC %	6-311G	ACC %	Lan12DZ	ACC %
C6-C1-C2	123.3(4)	122.9	0.32	123.2	0.08	123.0	0.24	123.2	0.08
C1-C2-C3	117.5(4)	118.8	1.10	118.7	1.09	118.8	1.10	118.6	0.93
C2-C3-C4	122.9(4)	121.0	1.55	121.1	1.46	121.0	1.54	121.1	1.47
C3-C4-C5	117.9(5)	119.1	1.00	118.9	0.84	119.1	1.01	118.9	0.80
C4-C5-C6	123.0(4)	122.5	0.40	122.7	0.24	122.6	0.32	122.8	0.16
C5-C6-C1	115.4(4)	115.6	0.17	115.4	0.00	115.5	0.08	115.3	0.08
C6-C1-Br11	119.0(4)	122.4	2.80	120.8	1.51	121.1	1.56	121.0	1.60
BR11-C1-C2	117.7(4)	116.1	1.36	116.0	1.44	115.9	1.52	115.8	1.62
C4-C5-Br51	116.9(4)	116.1	0.69	115.1	1.53	114.9	1.71	115.0	1.60
BR51-C5-C6	120.1(4)	122.4	1.90	122.1	1.66	122.5	1.99	122.2	1.70
C4-C3-N3	118.1(5)	119.4	1.09	119.5	1.85	119.5	1.85	119.5	1.20
N3-C3-C2	118.9(5)	119.4	0.40	119.4	0.42	119.4	0.42	119.4	0.40
C3-N3-O31	117.1(6)	116.9	0.17	116.7	0.34	116.9	0.17	116.8	0.20
C3-N3-O32	117.9(6)	116.8	0.90	116.8	0.93	117.0	0.76	116.9	0.80
O31-N3-O32	124.9(6)	126.2	1.00	126.4	1.20	126.1	0.96	126.3	1.10
C5-C6-C61	122.0(4)	120.8	1.20	123.8	1.47	123.5	1.22	123.7	1.30
C61-C6-C1	122.5(4)	120.8	1.40	120.9	1.30	120.9	1.30	121.0	1.20
C3-C2-H21	121.3(3)	119.7	1.30	119.8	1.25	119.9	1.15	119.7	1.30
H21-C2-C1	121.3(3)	121.1	0.08	121.6	0.24	121.3	0.00	121.6	0.20
C3-C4-H41	121.2(3)	119.7	1.20	119.9	1.07	119.8	1.15	119.7	1.20
H41-C4-C5	120.9(3)	121.2	0.16	121.4	0.41	121.1	0.16	121.4	0.40
C6-C61-H613	109.3(3)	110.6	1.18	110.7	1.28	110.8	1.37	110.6	1.18
C6-C61-H612	109.7(3)	110.6	0.80	110.7	0.91	110.8	1.00	110.6	0.80
C6-C61-H611	109.4(3)	112.5	2.30	112.3	2.65	112.3	2.65	112.5	2.30

**Tableau 5.8 :** Angles de liaison obtenus par la DFT et les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les résultats de la diffraction des rayons X à 293K pour la molécule **B**.

ANGLES (°)	EXPERIMEN- -TALES MOL B	MPW1PW91				B3LYP			
		6-311G	ACC %	Lan12DZ	ACC %	6-311G	ACC %	Lan12DZ	ACC %
<b>C66-C11-C22</b>	<b>122.9(4)</b>	<b>122.9</b>	<b>0.00</b>	123.2	<b>0.24</b>	123.0	<b>0.08</b>	123.2	<b>0.24</b>
<b>C11-C22-C33</b>	<b>117.0(4)</b>	<b>118.8</b>	<b>1.53</b>	118.7	<b>1.45</b>	118.8	<b>1.53</b>	118.6	<b>1.37</b>
<b>C22-C33-C44</b>	<b>123.4(4)</b>	<b>121.0</b>	<b>1.94</b>	121.1	<b>1.86</b>	121.0	<b>1.94</b>	121.1	<b>1.86</b>
<b>C33-C44-C55</b>	<b>118.2(5)</b>	<b>119.1</b>	<b>0.76</b>	118.9	<b>0.59</b>	119.1	<b>0.76</b>	118.9	<b>0.59</b>
<b>C44-C55-C66</b>	<b>122.8(4)</b>	<b>122.5</b>	<b>0.24</b>	122.7	<b>0.08</b>	122.6	<b>0.16</b>	122.8	<b>0.00</b>
<b>C55-C66-C11</b>	<b>115.8(4)</b>	<b>115.6</b>	<b>0.17</b>	115.4	<b>0.34</b>	115.5	<b>0.24</b>	115.3	<b>0.43</b>
<b>C66-C11-Br111</b>	<b>120.9(3)</b>	<b>122.4</b>	<b>1.24</b>	120.8	<b>0.08</b>	121.1	<b>0.16</b>	121.0	<b>0.08</b>
<b>BR111-C11-C22</b>	<b>116.2(4)</b>	<b>116.1</b>	<b>0.08</b>	116.0	<b>0.17</b>	115.9	<b>0.24</b>	115.8	<b>0.34</b>
<b>C44-C55-Br551</b>	<b>117.9(4)</b>	<b>116.1</b>	<b>1.52</b>	115.1	<b>2.37</b>	114.9	<b>2.54</b>	115.0	<b>2.45</b>
<b>BR551-C55-C66</b>	<b>119.3(3)</b>	<b>122.4</b>	<b>2.59</b>	122.1	<b>2.34</b>	122.5	<b>2.68</b>	122.2	<b>2.43</b>
<b>C44-C33-N33</b>	<b>118.4(5)</b>	<b>119.4</b>	<b>0.84</b>	119.5	<b>0.93</b>	119.5	<b>0.93</b>	119.5	<b>0.93</b>
<b>N33-C33-C22</b>	<b>118.2(4)</b>	<b>119.4</b>	<b>1.01</b>	119.4	<b>1.01</b>	119.4	<b>1.01</b>	119.4	<b>1.01</b>
<b>C33-N33-O331</b>	<b>119.1(5)</b>	<b>116.9</b>	<b>1.84</b>	116.7	<b>2.01</b>	116.9	<b>1.84</b>	116.8	<b>1.93</b>
<b>C33-N33-O332</b>	<b>116.6(5)</b>	<b>116.8</b>	<b>0.17</b>	116.8	<b>0.17</b>	117.0	<b>0.34</b>	116.9	<b>0.26</b>
<b>O331-N33-O332</b>	<b>124.3(5)</b>	<b>126.2</b>	<b>1.52</b>	126.4	<b>1.68</b>	126.1	<b>1.44</b>	126.3	<b>1.61</b>
<b>C55-C66-C661</b>	<b>122.8(4)</b>	<b>123.5</b>	<b>0.57</b>	123.8	<b>0.81</b>	123.5	<b>0.57</b>	123.7	<b>0.73</b>
<b>C661-C66-C11</b>	<b>121.5(4)</b>	<b>120.8</b>	<b>0.57</b>	120.9	<b>0.49</b>	120.9	<b>0.49</b>	121.0	<b>0.41</b>
<b>C33-C22-H221</b>	<b>121.6(3)</b>	<b>119.7</b>	<b>1.16</b>	119.8	<b>1.48</b>	119.9	<b>1.39</b>	119.7	<b>1.56</b>
<b>H221-C22-C11</b>	<b>121.3(3)</b>	<b>121.1</b>	<b>0.33</b>	121.6	<b>0.24</b>	121.3	<b>0.00</b>	121.6	<b>0.24</b>
<b>C33-C44-H441</b>	<b>121.1(3)</b>	<b>119.7</b>	<b>1.16</b>	119.9	<b>0.99</b>	119.8	<b>1.07</b>	119.7	<b>1.16</b>
<b>H441-C44-C55</b>	<b>120.7(3)</b>	<b>121.2</b>	<b>0.41</b>	121.4	<b>0.58</b>	121.1	<b>0.33</b>	121.4	<b>0.58</b>
<b>C66-C661-H6613</b>	<b>109.6(3)</b>	<b>110.6</b>	<b>0.91</b>	110.7	<b>1.00</b>	110.8	<b>1.09</b>	110.6	<b>0.91</b>
<b>C66-C661-H6612</b>	<b>109.5(3)</b>	<b>110.6</b>	<b>1.00</b>	110.7	<b>1.09</b>	110.8	<b>1.18</b>	110.6	<b>1.00</b>
<b>C66-C661-H6611</b>	<b>109.3(3)</b>	<b>112.5</b>	<b>2.92</b>	112.3	<b>2.74</b>	112.3	<b>2.74</b>	112.5	<b>2.92</b>

**Tableau 5.9 :** Longueurs de liaison obtenues par la DFT et les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les résultats de la diffraction des rayons X à 293K pour la molécule **A**

DISTANCES (Å)	EXPERIMEN- TALES MOL A	MPW1PW91				B3LYP			
		6-311G	ACC %	Lan12DZ	ACC %	6-311G	ACC %	Lan12DZ	ACC %
<b>C1-C2</b>	<b>1.389(7)</b>	<b>1.423</b>	<b>2.4</b>	1.432	<b>3.1</b>	1.425	<b>2.6</b>	1.436	<b>3.3</b>
<b>C2-C3</b>	<b>1.369(8)</b>	<b>1.382</b>	<b>0.9</b>	1.392	<b>1.7</b>	1.386	<b>1.2</b>	1.398	<b>2.0</b>
<b>C3-C4</b>	<b>1.374(8)</b>	<b>1.378</b>	<b>0.3</b>	1.388	<b>1.0</b>	1.382	<b>0.6</b>	1.394	<b>1.4</b>
<b>C4-C5</b>	<b>1.380(7)</b>	<b>1.428</b>	<b>3.4</b>	1.437	<b>4.1</b>	1.430	<b>3.6</b>	1.442	<b>4.4</b>
<b>C5-C6</b>	<b>1.402(7)</b>	<b>1.404</b>	<b>0.1</b>	1.414	<b>0.8</b>	1.407	<b>0.3</b>	1.402	<b>0.0</b>
<b>C6-C1</b>	<b>1.400(7)</b>	<b>1.403</b>	<b>0.2</b>	1.413	<b>0.9</b>	1.408	<b>0.6</b>	1.419	<b>1.3</b>
<b>C1-BR11</b>	<b>1.890(5)</b>	<b>1.880</b>	<b>0.5</b>	1.901	<b>0.6</b>	1.901	<b>0.6</b>	1.918	<b>1.5</b>
<b>C2-H21</b>	<b>1.000</b>	<b>1.080</b>	<b>8.0</b>	1.086	<b>8.6</b>	1.080	<b>8.0</b>	1.087	<b>8.7</b>
<b>C3-N3</b>	<b>1.485(6)</b>	<b>1.465</b>	<b>1.3</b>	1.479	<b>0.4</b>	1.476	<b>0.6</b>	1.489	<b>0.2</b>
<b>N3-O31</b>	<b>1.219(9)</b>	<b>1.248</b>	<b>2.3</b>	1.261	<b>3.4</b>	1.259	<b>3.3</b>	1.272	<b>4.2</b>
<b>N3-O32</b>	<b>1.209(8)</b>	<b>1.249</b>	<b>3.2</b>	1.262	<b>4.4</b>	1.260	<b>4.2</b>	1.272	<b>5.0</b>
<b>C4-H41</b>	<b>1.000</b>	<b>1.080</b>	<b>8.0</b>	1.086	<b>8.6</b>	1.080	<b>8.0</b>	1.087	<b>8.3</b>
<b>C5-BR51</b>	<b>1.889(5)</b>	<b>1.880</b>	<b>0.4</b>	1.900	<b>0.6</b>	1.901	<b>0.6</b>	1.918	<b>1.5</b>
<b>C6-C61</b>	<b>1.496(6)</b>	<b>1.492</b>	<b>0.2</b>	1.501	<b>0.3</b>	1.501	<b>0.3</b>	1.510	<b>0.9</b>
<b>C61-H613</b>	<b>1.000</b>	<b>1.091</b>	<b>9.1</b>	1.095	<b>9.5</b>	1.092	<b>9.2</b>	1.097	<b>9.7</b>
<b>C61-H612</b>	<b>1.000</b>	<b>1.091</b>	<b>9.1</b>	1.095	<b>9.5</b>	1.092	<b>9.2</b>	1.097	<b>9.7</b>
<b>C61-H611</b>	<b>1.000</b>	<b>1.083</b>	<b>8.3</b>	1.088	<b>8.8</b>	1.084	<b>8.4</b>	1.090	<b>9.0</b>

**Tableau 5.10 :** Longueurs de liaison obtenues par la DFT et les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les résultats de la diffraction des rayons X à 293K pour la molécule **B**.

DISTANCES (Å)	EXPERIMEN- TALES MOL B	MPW1PW91				B3LYP			
		6-311G	ACC %	Lan12DZ	ACC %	6-311G	ACC %	Lan12DZ	ACC %
<b>C11-C22</b>	<b>1.388(6)</b>	<b>1.423</b>	<b>2.00</b>	1.432	<b>3.17</b>	1.425	<b>2.66</b>	1.436	<b>3.00</b>
<b>C22-C33</b>	<b>1.371(7)</b>	<b>1.382</b>	<b>0.80</b>	1.392	<b>1.53</b>	1.386	<b>1.09</b>	1.398	<b>2.00</b>
<b>C33-C44</b>	<b>1.367(7)</b>	<b>1.378</b>	<b>0.80</b>	1.388	<b>1.53</b>	1.382	<b>1.09</b>	1.394	<b>2.00</b>
<b>C44-C55</b>	<b>1.370(7)</b>	<b>1.428</b>	<b>4.00</b>	1.437	<b>4.89</b>	1.430	<b>4.38</b>	1.442	<b>5.00</b>
<b>C55-C66</b>	<b>1.401(7)</b>	<b>1.404</b>	<b>0.20</b>	1.414	<b>0.92</b>	1.407	<b>0.43</b>	1.402	<b>0.07</b>
<b>C66-C11</b>	<b>1.406(6)</b>	<b>1.403</b>	<b>0.20</b>	1.413	<b>0.49</b>	1.408	<b>0.14</b>	1.419	<b>0.90</b>
<b>C11-BR111</b>	<b>1.890(5)</b>	<b>1.880</b>	<b>0.50</b>	1.901	<b>0.58</b>	1.901	<b>0.58</b>	1.918	<b>1.00</b>
<b>C22-H221</b>	<b>1.000</b>	<b>1.080</b>	<b>8.00</b>	1.086	<b>8.00</b>	1.080	<b>8.00</b>	1.087	<b>8.70</b>
<b>C33-N33</b>	<b>1.481(6)</b>	<b>1.465</b>	<b>1.00</b>	1.479	<b>0.13</b>	1.476	<b>0.34</b>	1.489	<b>0.50</b>
<b>N33-O331</b>	<b>1.216(7)</b>	<b>1.248</b>	<b>2.60</b>	1.261	<b>3.70</b>	1.259	<b>3.54</b>	1.272	<b>4.60</b>
<b>N33-O332</b>	<b>1.225(7)</b>	<b>1.249</b>	<b>1.90</b>	1.262	<b>3.02</b>	1.260	<b>2.86</b>	1.272	<b>3.80</b>
<b>C44-H441</b>	<b>1.000</b>	<b>1.080</b>	<b>8.00</b>	1.086	<b>8.60</b>	1.080	<b>8.00</b>	1.087	<b>8.70</b>
<b>C55-B551</b>	<b>1.896(4)</b>	<b>1.880</b>	<b>0.80</b>	1.900	<b>0.21</b>	1.901	<b>0.26</b>	1.918	<b>1.20</b>
<b>C66-C661</b>	<b>1.519(6)</b>	<b>1.492</b>	<b>1.80</b>	1.501	<b>1.18</b>	1.501	<b>1.18</b>	1.510	<b>0.60</b>
C661-H6613	1.000	1.091	9.10	1.095	<b>9.50</b>	1.092	<b>9.20</b>	1.097	<b>9.70</b>
C661-H6612	1.000	1.091	9.10	1.095	<b>9.50</b>	1.092	<b>9.20</b>	1.097	<b>9.70</b>
C661-H6611	1.000	1.083	8.30	1.088	<b>8.80</b>	1.084	<b>8.40</b>	1.090	<b>9.00</b>

Les longueurs de liaison autres que les liaisons C-H obtenues par la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G sont proches des valeurs expérimentales avec un accord de l'ordre de 1.26 %, tandis que la fonctionnelle B3LYP présente un accord de 1.54 % pour la même base avec les valeurs expérimentales. Nous notons le bon accord des résultats théoriques (MPW1PW91 et B3LYP) des longueurs de liaison C-Br et Car-Car exceptées pour les liaisons C1-C2, C4-C5 avec l'expérience.

Concernant les angles de liaisons (les atomes d'hydrogène non compris), l'accord entre les résultats de calcul obtenu à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 (6-311G) et la diffraction des rayons X est de l'ordre de 1.02 % et il est de 1.04 % pour la fonctionnelle B3LYP et la même base toujours par rapport à l'expérience.

## **5.4. Spectroscopie infrarouge**

L'objectif recherché dans notre travail de la spectroscopie IR est de mettre en évidence et séparer les divers types de mouvement de la molécule. A chacun des mouvements de la molécule correspond une fréquence de vibration. Les calculs théoriques de ces modes de vibration ont été faits après optimisation de la molécule à partir de la mécanique quantique en s'aidant de la DFT. Nous avons utilisé la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G pour déterminer les  $3n-6$  modes normaux du dibromonitrotoluène. Chaque type de mouvement est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.

C'est donc dans le but de collecter les fréquences relatives aux mouvements moléculaires et d'attribuer les symétries correspondantes aux différents modes normaux de la molécule que nous avons réalisé des mesures d'absorption IR sur le dibromonitrotoluène.

### **5.4.1. Dispositif expérimental utilisé**

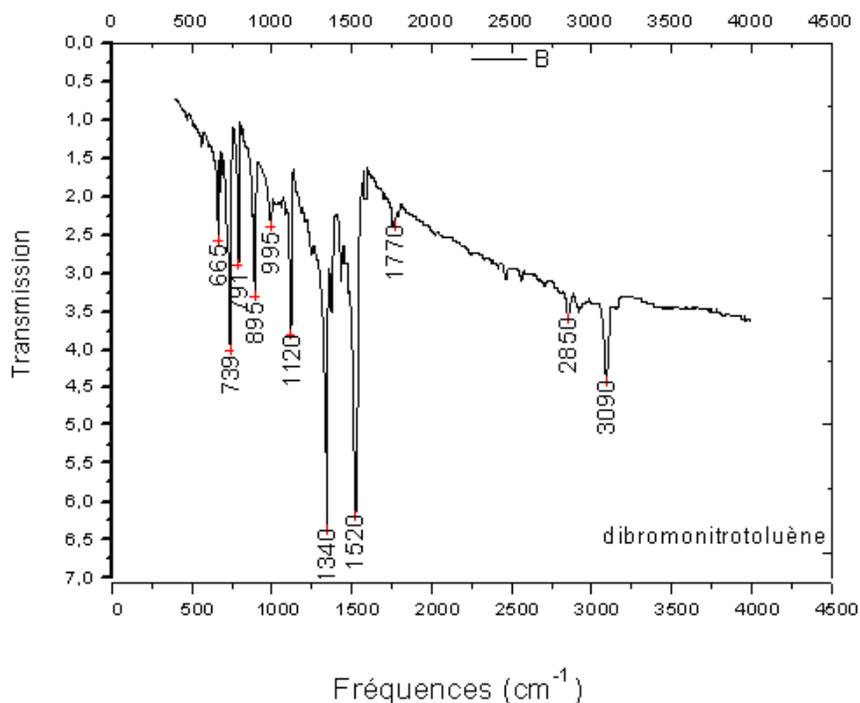
Pour l'étude infrarouge nous avons utilisé un échantillon solide sous forme de poudre, la méthode de préparation d'échantillon consiste à moudre un milligramme ou moins de l'échantillon avec environ 100 milligrammes de bromure de potassium. Le mélange est ensuite pressé dans une matrice sous vide pour produire un disque opaque.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe les intensités de l'absorption.

### 5.4.2. Spectroscopie expérimentale infrarouge du DBNT à 293K

Le spectre d'absorption infrarouge a été réalisé au sein du laboratoire de physique du solide (université Mentouri Constantine) à la température ambiante (figure 5.5).

L'analyse et le traitement des données brutes collectées à partir du spectroscopie infrarouge sont traités à partir de la chaîne de programmes ORIGIN [70].



**Figure 5.5 :** Spectre expérimental IR du dibromonitrotoluène à 293 K.

### 5.4.3 Calcul et attribution des modes normaux à partir de la DFT du DBNT et comparaison avec les résultats expérimentaux

Parmi les  $3n-6$  modes de vibration de la molécule c'est-à-dire les 45 fréquences vibrationnelles de la molécule du DBNT (tableau 5.11), 23 modes sont actifs dans IR et Raman, 9 sont actifs uniquement en Raman, 5 sont actifs uniquement en IR, les 8 autres ne sont pas actifs. Les (figures 5.6 et 5.7) représentent les spectres IR et RAMAN théoriques obtenus à partir de la mécanique quantique.

Dans de nombreux cas les niveaux torsionnels des groupements méthyles dans les produits aromatiques ont des énergies de transition entre le niveau fondamental et le premier état excité situés dans le domaine de fréquence 20-200 cm<sup>-1</sup>. Ce domaine de fréquence

chevauche en partie avec la zone des modes du réseau ( $50\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) et d'autres part la partie basse fréquence ( $20\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) qui correspond à des vibrations des modes internes.

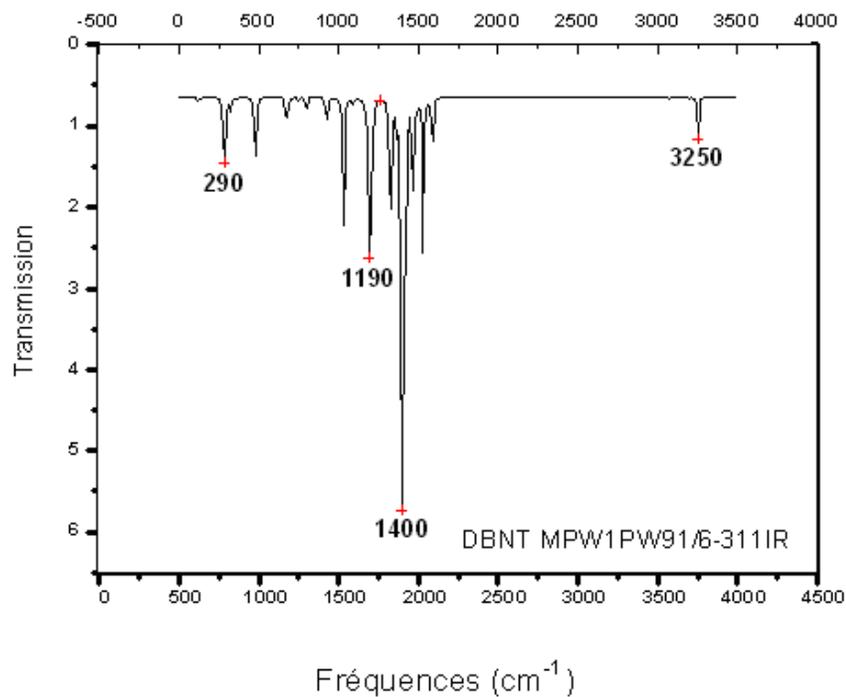
Dans la description de ces mouvements, nous avons pris en considération en premier lieu les fréquences trouvées à partir de l'expérience et retrouvées en partie par les calculs, en second lieu on s'est occupé du reste des modes de vibration retrouvés par la DFT (infrarouge et RAMAN).

A partir du spectre expérimental nous avons retrouvé de manière générale les fréquences calculées avec des écarts de quelques  $\text{cm}^{-1}$  à partir des calculs théoriques en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 (6-311G). Ces écarts sont dus à l'agitation thermique dont sont animés les atomes à la température ambiante qui sont les conditions dans lesquelles se sont déroulés notre manipulation.

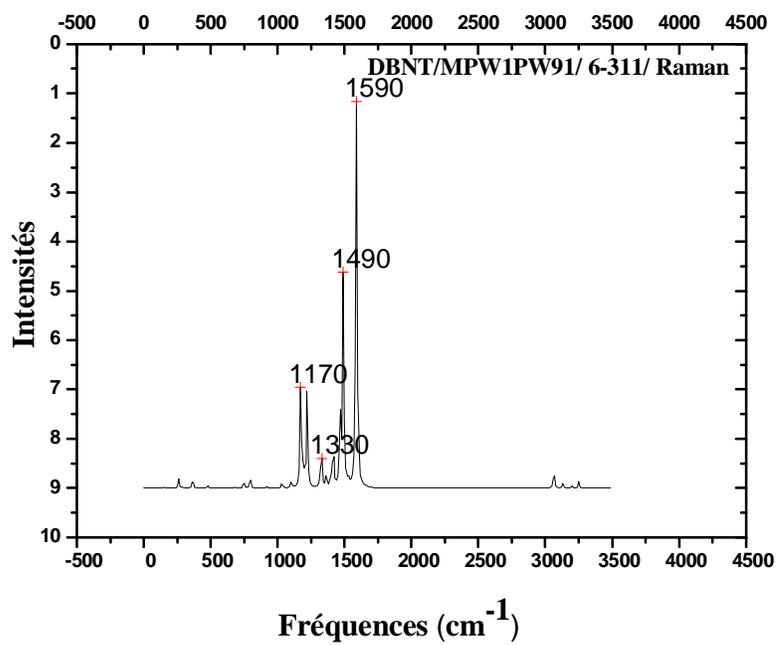
Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques  $\text{cm}^{-1}$  sont acceptables comparés à ce qui est généralement admis dans la littérature. Ces écarts peuvent être améliorés si des enregistrements sont faits à la basse température (5-20 K).

Aussi, afin de pouvoir déceler les autres excitations absentes, non observées dans les résultats trouvés pour l'infra - rouge, nous avons complété ces travaux par d'autres calculs sur la spectroscopie RAMAN.

L'analyse et l'attribution des résultats de calcul des différents modes de vibration seront complétées par d'autres résultats expérimentaux à basse température (INS diffusion inélastique des neutrons).



**Figure 5-6 :** Spectre IR théorique du dibromonitrotoluène



**Figure 5-7 :** Spectre Raman théorique du dibromonitrotoluène

**Tableau 5-11:** Fréquences calculées à partir de la mécanique quantique en utilisant la DFT et la fonctionnelle MPW1PW91 (6-311G) et expérimental infrarouge à la température ambiante.

Modes	( MPW1PW91 ; 6-311G )			EXPERIMEN- -TALES	Nature
	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	IR	Raman	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	
A''	53.0215	0.0035	0.8546		CH <sub>3</sub> / N-O
A''	56.8782	0.2726	0.0314		CH <sub>3</sub>
A''	107.8390	0.0500	1.0660		CH <sub>3</sub>
A''	123.0750	<b>5.1843</b>	0.0784		CYCLE/ N-O/ CH <sub>3</sub>
A'	136.4917	1.9353	1.5474		C-N / N-O/C-BR
A'	148.5883	0.3685	<b>11.6790</b>		C-BR
A''	176.5210	0.0005	0.3664		N-O/ CYCLE
A'	259.6775	0.6195	<b>93.2385</b>		CYCLE/C-BR
A'	285.9539	<b>74.0229</b>	<b>5.0642</b>		CYCLE/ N-O/ CH <sub>3</sub>
A'	292.5550	<b>21.6881</b>	<b>5.3658</b>		CH <sub>3</sub>
A''	319.3324	<b>11.5563</b>	0.1807		CH <sub>3</sub>
A'	364.7993	<b>3.2435</b>	<b>114.7017</b>		CYCLE
A''	471.9046	<b>8.6849</b>	0.0620		CYCLE /CH <sub>3</sub>
A'	477.3468	<b>67.9967</b>	<b>28.9827</b>		CH <sub>3</sub>
A''	537.7160	0.0038	0.1421		CYCLE/ CH <sub>3</sub>
A'	584.3887	0.1876	0.8319		CYCLE/ CH <sub>3</sub>
A''	671.8777	<b>14.4471</b>	<b>5.6597</b>	665	CH <sub>3</sub>
A'	683.3462	<b>22.9282</b>	<b>12.5994</b>		CH <sub>3</sub>
A''	716.8653	0.0000	0.0602		CH <sub>3</sub>
A'	746.4229	<b>4.6537</b>	<b>70.5533</b>	739	CYCLE
A'	796.0880	<b>17.6217</b>	<b>133.4745</b>	791	CH <sub>3</sub>
A'	918.3250	<b>6.2459</b>	<b>15.9686</b>		CYCLE
A''	930.8307	<b>20.4039</b>	<b>1.5816</b>		C-H
A''	980.8621	0.0061	<b>5.1716</b>	995	C-H
A'	1032.9101	<b>160.5489</b>	<b>55.3879</b>		CH <sub>3</sub>
A''	1090.0869	<b>5.4382</b>	0.0839		CH <sub>3</sub>
A'	1102.8859	0.6354	<b>70.8401</b>	1120	CYCLE/ C-H
A'	1172.7239	<b>10.3160</b>	<b>1301.7590</b>		CYCLE/ C-H
A'	1194.1012	<b>251.4097</b>	<b>241.4645</b>		CH <sub>3</sub>
A'	1219.4579	<b>33.1739</b>	<b>970.5703</b>		CH <sub>3</sub>
A'	1325.7368	<b>173.0727</b>	<b>499.3362</b>	1340	C-N
A'	1363.5160	<b>36.6686</b>	<b>153.1398</b>		C-H/ CYCLE
A'	1397.0182	<b>496.3551</b>	<b>126.0155</b>		CYCLE/ CH <sub>3</sub>
A'	1415.7067	<b>246.2189</b>	<b>494.0132</b>		CYCLE/ CH <sub>3</sub>
A'	1466.8398	<b>113.8556</b>	<b>925.0790</b>		CH <sub>3</sub>
A'	1491.7380	<b>7.0931</b>	<b>2390.0272</b>		CYCLE/ CH <sub>3</sub>
A''	1526.9192	<b>21.2086</b>	<b>9.1379</b>	1520	CH <sub>3</sub>
A'	1530.9123	<b>132.7916</b>	<b>37.3391</b>		CH <sub>3</sub>
A'	1584.0611	<b>33.7540</b>	<b>1052.2076</b>		Molécule sans Br
A'	1591.1258	<b>27.0020</b>	<b>3651.4924</b>		CYCLE/ C-N/ C-H
A'	3065.8188	1.7355	<b>214.8693</b>	3090	CH <sub>3</sub>
A''	3131.3836	0.4273	<b>53.4532</b>		CH <sub>3</sub>
A'	3199.2858	2.2922	<b>18.7949</b>		CH <sub>3</sub>
A'	3249.9469	<b>20.2929</b>	<b>31.9363</b>		C-H
A'	3251.1105	<b>20.1927</b>	<b>34.7448</b>		C-H

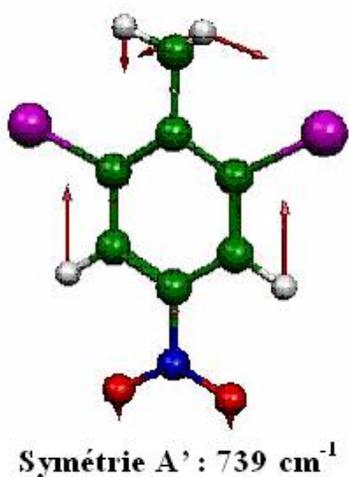
### 5.4.3.1 Attributions et Illustration de quelques modes normaux du DBNT obtenus à partir du spectre expérimental IR

L'attribution des différents mouvements moléculaires est faite en s'aidant des résultats obtenus à partir des calculs obtenus par la DFT (infrarouge, RAMAN).

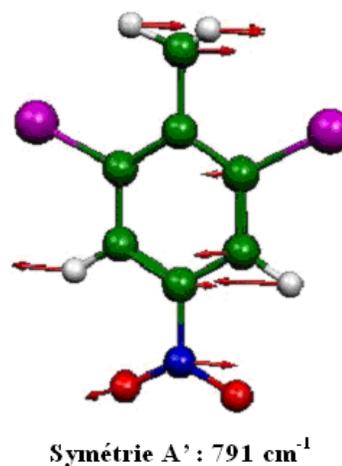
Dans la gamme de fréquences ( $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $3100\text{ cm}^{-1}$ ) expérimentales obtenues à partir des spectres infra rouge du DBNT nous avons séparé les modes de vibrations de la molécule dans le cristal en deux types de mouvement :

#### *Mouvement dans le plan de la molécule de symétrie A' :*

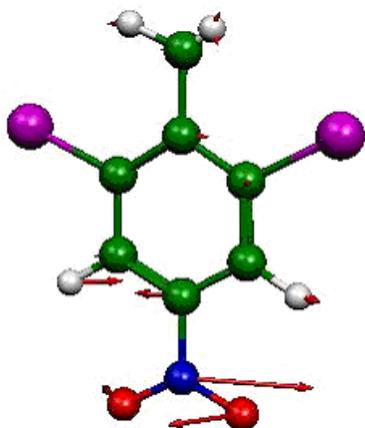
Cette catégorie de modes normaux correspond aux mouvements des atomes dans le plan moyen de la molécule qui peuvent être des étirements et des mouvements radiaux ou tangentiels des différentes liaisons et correspondent aux fréquences :  $739\text{ cm}^{-1}$  ( $746\text{ cm}^{-1}$ ; DFT),  $791\text{ cm}^{-1}$  ( $796\text{ cm}^{-1}$  ; DFT),  $1340\text{ cm}^{-1}$  ( $1326\text{ cm}^{-1}$  ; DFT),  $3090\text{ cm}^{-1}$  ( $3131\text{ cm}^{-1}$  ; DFT). Les modes correspondant à ces fréquences sont représentés dans les (figures 5.8 à 5.11).



**Figure 5.8 :**  $739\text{ cm}^{-1}$ : Mouvement tangential des carbones du cycle ainsi que le méthyle correspondant à la respiration de la molécule

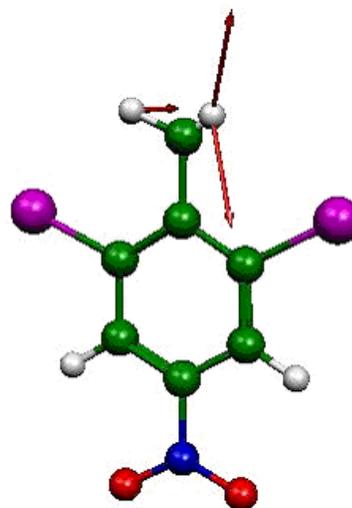


**Figure 5.9 :**  $791\text{ cm}^{-1}$ : Mouvement dans le plan tangential du CH<sub>3</sub>, ce qui conduit à un balancement important de la molécule.



**Symétrie A' : 1340 cm<sup>-1</sup>**

**Figure 5.10:** 1340 cm<sup>-1</sup>: Mouvement tangentiel très prononcé des liaisons C-N, N-O conduisant à la déformation dans le plan de la molécule.



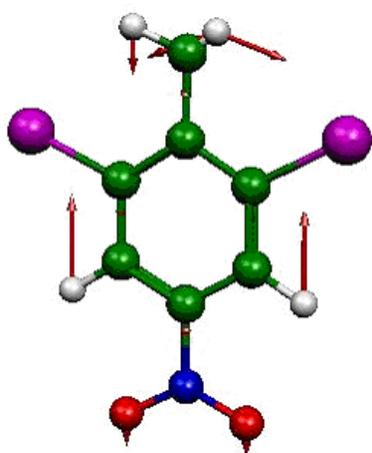
**Symétrie A' : 3090 cm<sup>-1</sup>**

**Figure 5.11:** 3090 cm<sup>-1</sup>: Mouvement radiale des hydrogènes du méthyle sous forme de cisaillement.

***Mouvement hors du plan de la molécule de symétrie A'' :***

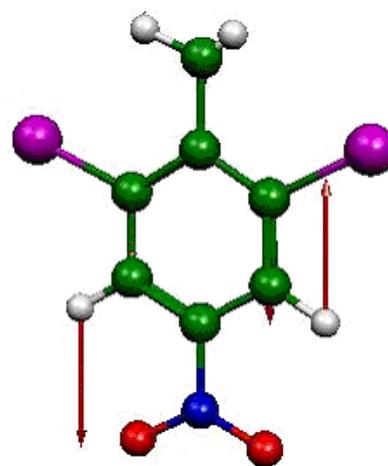
La deuxième catégorie des modes normaux de la molécule représente les mouvements hors du plan et correspond aux fréquences : 665 cm<sup>-1</sup> (**672 cm<sup>-1</sup> ;DFT**), 995 cm<sup>-1</sup> (**980 cm<sup>-1</sup> ;DFT**), 1520 cm<sup>-1</sup> (**1527 cm<sup>-1</sup> ;DFT**), 1120 cm<sup>-1</sup> (**1090 cm<sup>-1</sup> ;DFT**).

Les figures qui suivent illustrent les différents modes de vibration expérimentaux dans et hors du plan de la molécule du DBNT



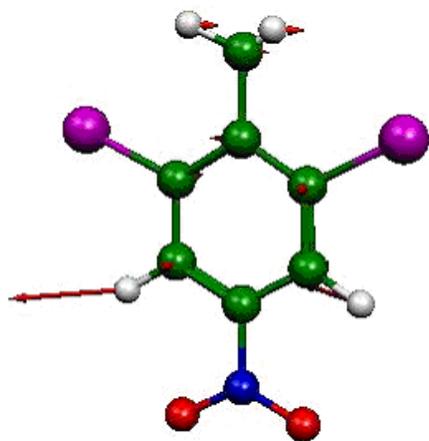
Symétrie A'' : 665 cm<sup>-1</sup>

**Figure 5.12** : 665 cm<sup>-1</sup> : Mouvement de rocking du CH<sub>3</sub> et du NO<sub>2</sub>. Ce mouvement contribue à une déformation conséquente du squelette de la molécule.



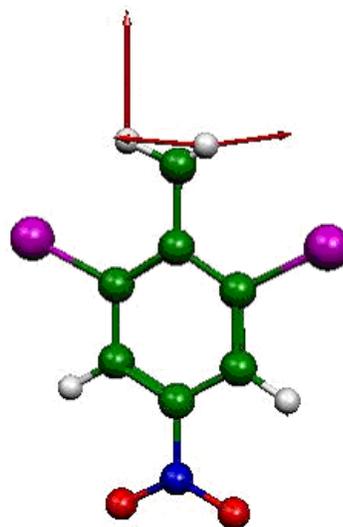
Symétrie A'' : 995 cm<sup>-1</sup>

**Figure 5.13** : 995 cm<sup>-1</sup> : Mouvement dans le plan du CH<sub>3</sub> avec un léger rocking.



Symétrie A'' : 1120 cm<sup>-1</sup>

**Figure 5.14** : 1120 cm<sup>-1</sup> : Mouvement tangentiel de tous les atomes du cycle ainsi que les hydrogènes, correspondant à un cisaillement. L'azote et les oxygènes



Symétrie A'' : 1520 cm<sup>-1</sup>

**Figure 5.15** : 1520 cm<sup>-1</sup> : Mouvement hors du plan du méthyle en forme de parapluie, le reste de la molécule est inerte.

#### 5.4.3.2 Attributions et Illustration de quelques modes normaux du DBNT obtenus à partir du calcul de la DFT

Les calculs de la mécanique quantique pour déterminer les modes normaux relatifs aux différents mouvements de la molécule DBNT ont été faits en utilisant la chaîne de programme GAUSSIAN03 (DFT) et la fonctionnelle MPW1PW91 (base 6-311G). On rappelle que cette fonctionnelle a donné la géométrie optimisée correspondant à la conformation la plus stable. Dans le tableau 5.11 sont rassemblées les fréquences calculées des modes normaux IR et RAMAN et la nature de mouvement des 45 modes de la molécule du dibromonitrotoluène ainsi que les fréquences expérimentales. Une description détaillée a été faite au paragraphe §5.3.3.1 précédent décrivant uniquement les modes de vibration observés dans le spectrogramme expérimental IR. Pour pouvoir observer toutes les fréquences obtenues à partir de la chimie quantique, des expériences à basse température sont nécessaires en spectroscopie IR, RAMAN et la diffusion inélastiques des neutrons.

Parmi les 45 fréquences vibrationnelles de la molécule du DBNT trouvées à partir du calcul de la DFT, 15 sont de symétrie  $A''$  et traduisent les mouvements hors du plan de la molécule, les 30 autres sont de symétrie  $A'$  et illustrent les mouvements tangentiels et/ou radiaux de la molécule.

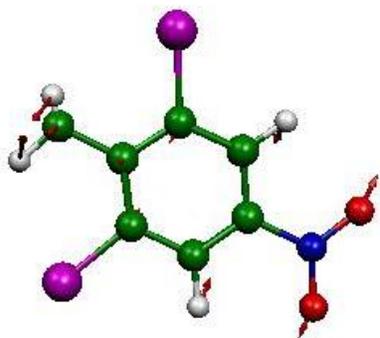
Dans cette partie du travail concernant l'illustration des modes normaux calculés relatifs aux différents mouvements de la molécule nous avons choisi de diviser cette représentation en deux parties :

***Première partie : les mouvements dans et hors du plan moyen de la molécule du groupement méthyle.***

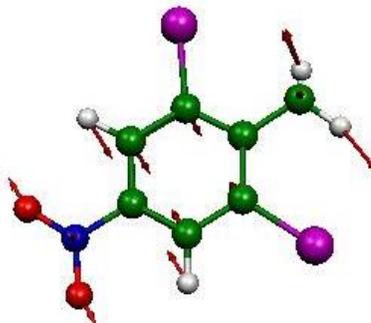
- L. Vibrations du groupement méthyle dans le plan (symétrie  $A'$ ) : Parmi les 30 mouvements correspondant aux modes normaux de symétrie  $A'$ , 12 modes correspondent aux mouvements dans le plan groupement méthyle dans le (tableau 5.12) et sont illustrés dans les ( figures5.16).***

**Tableau 5-12:** Modes dans le plan : CH<sub>3</sub>

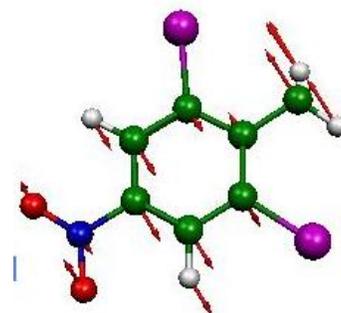
Symétrie C <sub>s</sub>	(MPW1PW91 ; 6-311G)			EXPERIMENT- -ALES	Nature
	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	IR	Raman	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	
A <sub>g</sub>	292.5550	21.68881	5.3658		CH3
A <sub>g</sub>	477.3468	67..9967	28.9827		CH3
A <sub>g</sub>	683.3462	22..9282	12.5994		CH3
A <sub>g</sub>	796.0880	17.6217	133.4745	791	CH3
A <sub>g</sub>	1032..9101	160.5489	55.3879		CH3
A <sub>g</sub>	1194.1012	251.4097	241.4645		CH3
A <sub>g</sub>	1219.4579	33.1739	970.5703		CH3
A <sub>g</sub>	1466.8398	113.8556	925.0790		CH3
A <sub>g</sub>	1491.7380	7.0931	2390.0272		CH3
A <sub>g</sub>	1530..9123	132..7916	37.3391		CH3
A <sub>g</sub>	3065..8188	1.7355	214.8693	3090	CH3
A <sub>g</sub>	3199..2858	2.2922	18.7949		CH3



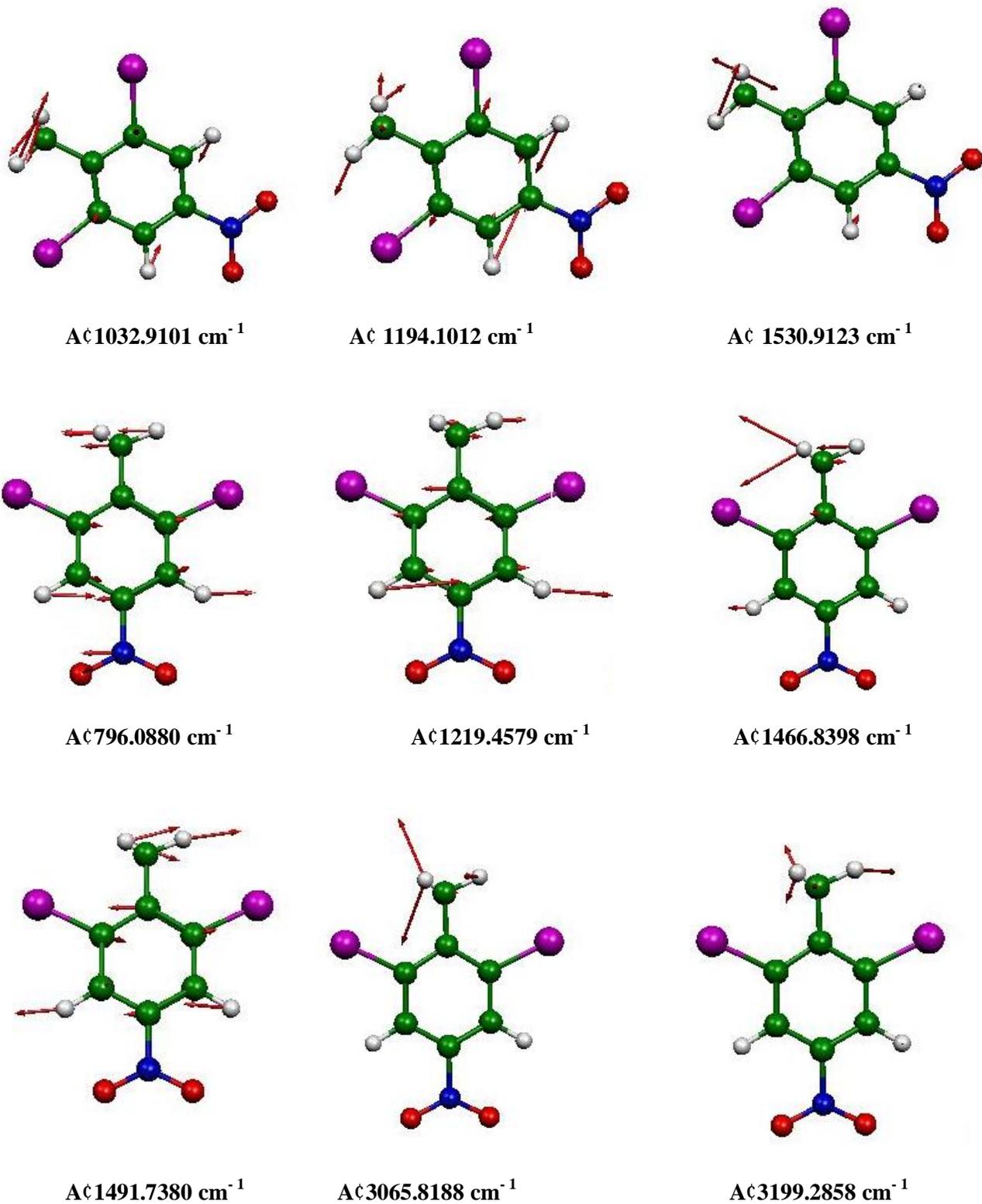
A<sub>g</sub> 292.5550 cm<sup>-1</sup>



A<sub>g</sub> 477.3468 cm<sup>-1</sup>



A<sub>g</sub> 683.3462 cm<sup>-1</sup>



**Figure 5-16 :** Illustration des *Vibrations du groupement méthyle dans le plan*

**II. Vibrations du groupement méthyle hors du plan (symétrie A'') :**

Tableau 5-13 : Modes hors du plan : CH<sub>3</sub>

Symétrie C <sub>s</sub>	(MPW1PW91 ; 6-311G)			EXPERIMENT- -ALES	Nature
	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	IR	Raman	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	
A''	56.8782	0.2726	0.0314		CH3
A''	107.8390	0.0500	1.0660		CH3
A''	319.3324	<b>11..5563</b>	0.1807		CH3
A''	471.9046	<b>8.6849</b>	0.0620		CH3
A''	671.8777	<b>14.4471</b>	<b>5.6597</b>	665	CH3
A''	716.8653	0.0000	0.0602		CH3
A''	1090.0869	<b>5.4382</b>	0.0839		CH3
A''	1526.9192	<b>21..2086</b>	<b>9.1379</b>	1520	CH3
A''	3131..3836	0.4273	<b>53.4532</b>		CH3

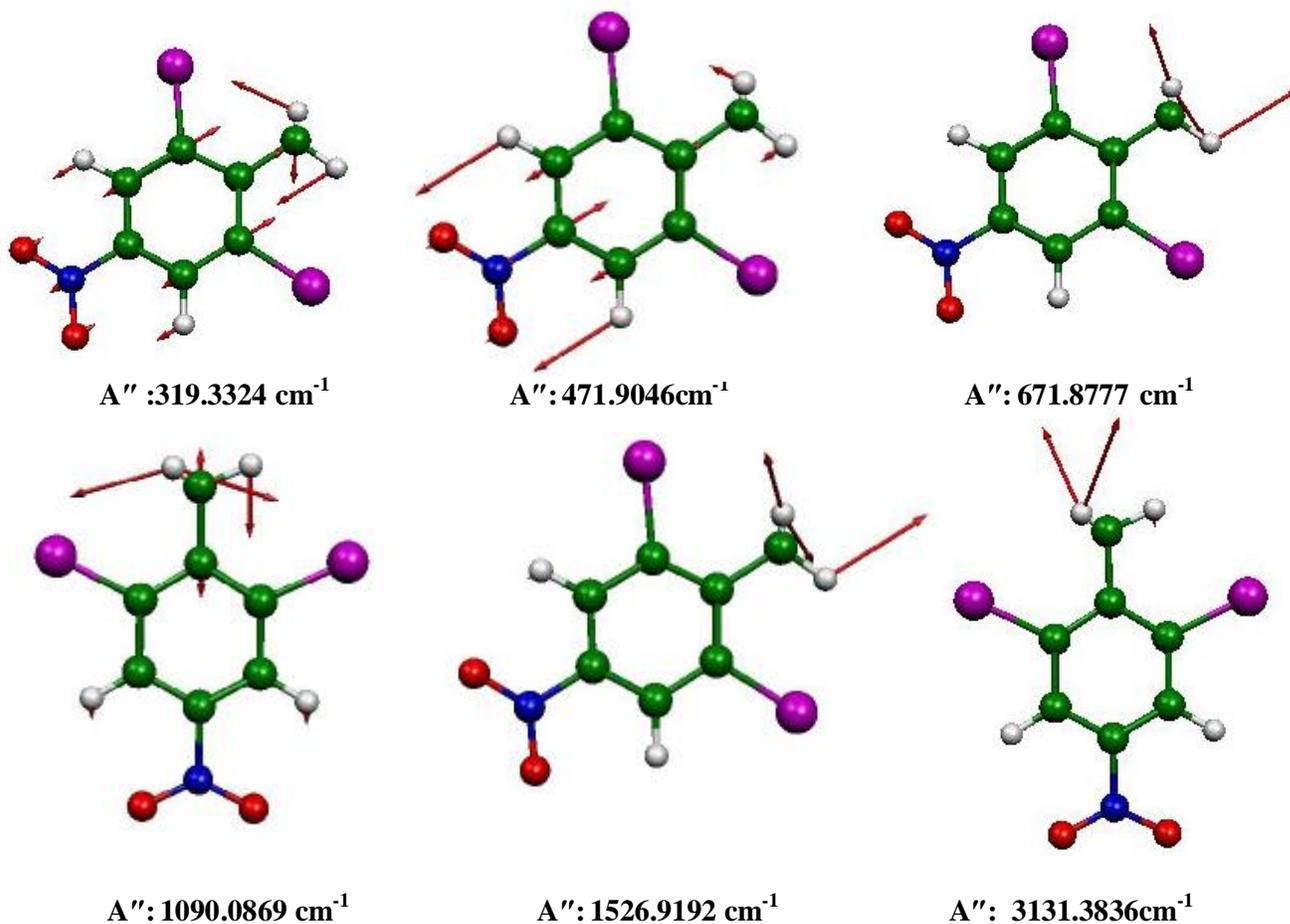


Figure 5-17 : Illustration des Vibrations du groupement méthyle hors du plan

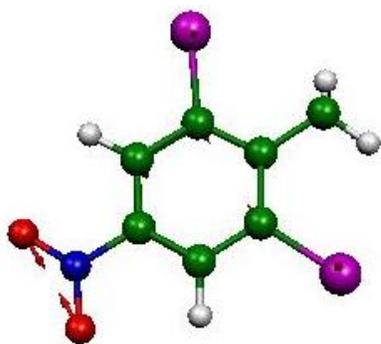
*Deuxième partie : mouvement dans et hors du plan du reste du squelette de la molécule.*

iii. *Mouvement dans le plan de la molécule : Cycle et groupement méthyle*

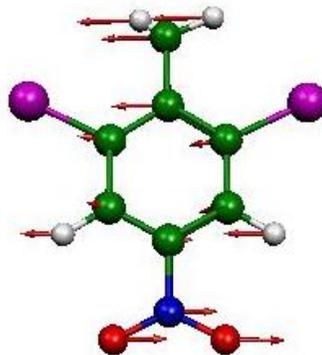
Dans le (tableau 5.14) sont rassemblées les fréquences, les symétries ainsi que l'attribution des mouvements correspondant à chacun des modes. Chacun des modes est illustré par une figure correspondant au type de mouvement considéré. On peut constater que les intensités RAMAN sont importantes pour les mouvements du cycle dans son plan par rapport aux mêmes valeurs trouvées par la spectroscopie IR.

**Tableau 5-14 :** Mouvement tangentiel et radial du cycle aromatique avec les CH3 dans le plan de la molécule :

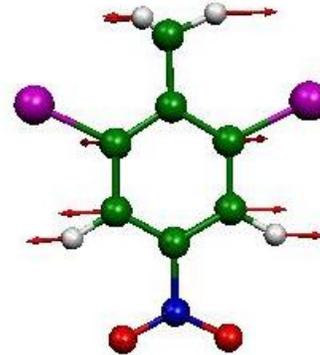
Symétrie Cs	(MPW1PW91 ; 6-311G)			EXPERIMENT-ALES	Nature
	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	IR	Raman	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	
A <sub>g</sub>	285.9539	<b>74.0229</b>	<b>5.0642</b>		Cycle+CH3
A <sub>g</sub>	364.7993	3.2435	<b>114.7017</b>		Cycle
A <sub>g</sub>	584.3887	0.1876	0.8319		Cycle+CH3
A <sub>g</sub>	746.4229	4.6537	<b>70.5533</b>	739	Cycle
A <sub>g</sub>	918.3250	<b>6.2459</b>	<b>15.9686</b>		Cycle
A <sub>g</sub>	1102.8859	0.6354	<b>70.8401</b>	1120	Cycle
A <sub>g</sub>	1172.7239	<b>10.3160</b>	<b>1301.7590</b>		Cycle
A <sub>g</sub>	1363.5160	<b>36.6686</b>	<b>153.1398</b>		Cycle
A <sub>g</sub>	1397.0182	<b>496.3351</b>	<b>126.0155</b>		Cycle+CH3
A <sub>g</sub>	1415.7067	<b>246.2189</b>	<b>494.0132</b>		Cycle+CH3
A <sub>g</sub>	1591.1258	<b>27.0020</b>	<b>3651.4924</b>		Cycle



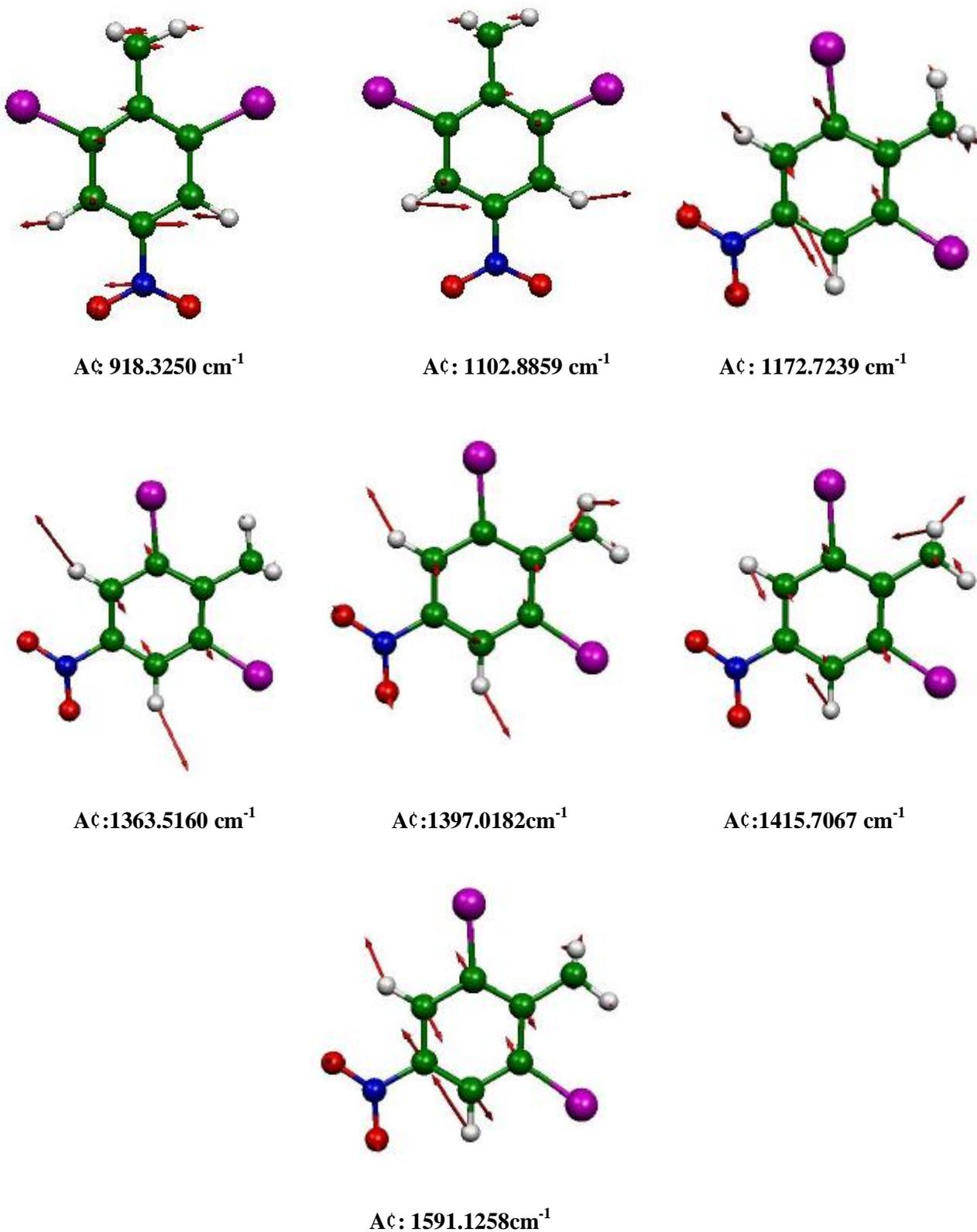
A<sub>g</sub>: 285.9539 cm<sup>-1</sup>



A<sub>g</sub>: 364.7993 cm<sup>-1</sup>



A<sub>g</sub>: 746.4229 cm<sup>-1</sup>



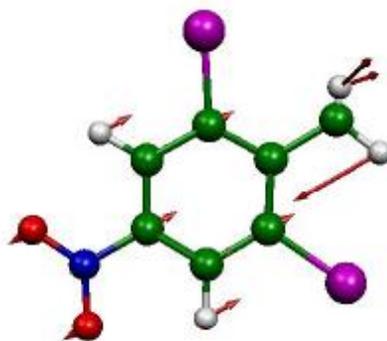
**Figure 5-18** : Illustration des Mouvements tangentiels et radiaux du cycle aromatique avec les CH3 dans le plan de la molécule

#### IV. *Mouvement hors du plan de la molécule : Cycle et groupement méthyle*

Parmi les trois mouvements hors du plan trouvés à la fois pour le cycle aromatique, seulement un mode avec une intensité importante correspond au mouvement du cycle et du méthyle est actif en IR. Dans le (tableau 5.15) sont rassemblées les fréquences et les mouvements hors du plan attribués à chacun de ces modes. Ces trois modes sont imagés dans la( figure5-19).

**Tableau 5-15 :** Modes hors du plan du squelette de la molécule avec les CH<sub>3</sub> : *symétrie A''*

Symétrie	(MPW1PW91 ; 6-311G)			EXPERIMENT-	Nature
	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	IR	Raman	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	
A''	123.0750	5.1843	0.0784		Cycle+CH3
A''	176.25210	0.0005	0.3664		Cycle
A''	537.7160	0.0038	0.1421		Cycle



A'' :123.0750cm<sup>-1</sup>

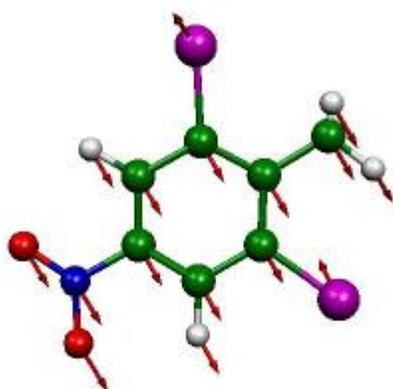
**Figure 5-19:** Illustration des modes hors du plan du squelette de la molécule avec les CH<sub>3</sub>

#### V. *Mouvement dans plan de la molécule : Cycle benzénique et les atomes lourds*

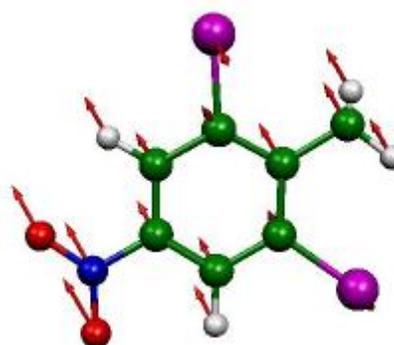
Dans le (tableau 5.16) sont résumés les valeurs des fréquences correspondant aux différents mouvements et la description relative à chacun de ces modes. Les plus importantes intensités de mouvement Car-Br correspondent aux fréquences Raman. Ces mouvements sont illustrés dans les (figures5-20).

**Tableau 5-16 :** Mouvement dans le plan de la molécule du cycle aromatiques et des atomes lourds du Br : *symétrie A'*

Symétrie Cs	(MPW1PW91 ; 6-311G)			EXPERIMENT- -ALES	Nature
	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	IR	Raman	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	
Aç	136.4917	1.9353	1.5474		C <sub>ar</sub> -Br
Aç	148.5883	0.3685	<b>11.6790</b>		C <sub>ar</sub> -Br
Aç	259.6775	0.6195	<b>93.2385</b>		C <sub>ar</sub> -Br



Aç : 148.5883cm<sup>-1</sup>



Aç : 259.6775cm<sup>-1</sup>

**Figure 5-20:** Illustration des Mouvements dans le plan de la molécule du cycle aromatiques et des atomes lourds du Br

**VI. Mouvement hors du plan de la molécule des liaisons C-N , N-O :**

Les mouvements attribués en même temps au dioxyde d'azote et au méthyle présentent des intensités faibles en spectroscopie Raman et IR (tableau 5.17).

**Tableau 5-17:** Modes hors du plan des liaisons C-N , N-O : *symétrie A''*

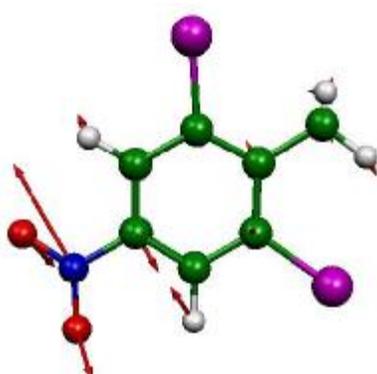
Symétrie Cs	(MPW1PW91 ; 6-311G)			EXPERIMENT- -ALES	Nature
	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	IR	Raman	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	
A''	53.0215	0.0035	0.8546		N-O+ CH <sub>3</sub>

VII. **Mouvement hors du plan de la molécule des liaisons C-N , N-O :**

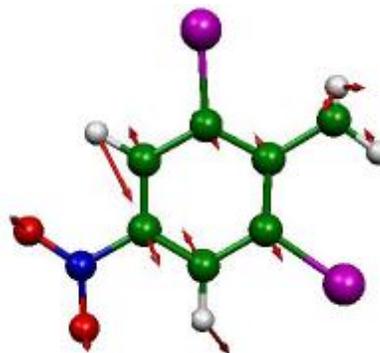
On constate à partir des valeurs collectées au (tableau 5.18), que les intensités des fréquences calculées à partir de la mécanique quantique sont importantes aussi bien en Raman qu'en IR. Ces mouvements sont représentés dans les( figures5-21).

**Tableau 5-18:** Mouvements dans le plan des liaisons C-N , N-O : *symétrie A'*

Symétrie Cs	(MPW1PW91 ; 6-311G)			EXPERIMENT- -ALES	Nature
	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	IR	Raman	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	
Aç	1325.7368	<b>173.0727</b>	<b>499.3362</b>	1340	C-N
Aç	1584.0611	<b>33.7540</b>	<b>1052.2076</b>		C-N +N-O



Aç: 1325.7368cm<sup>-1</sup>



Aç: 1584.0611cm<sup>-1</sup>

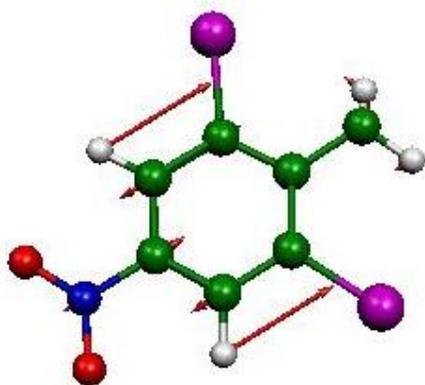
**Figure 5-21:** Illustration des Mouvements dans le plan des liaisons C-N , N-O

VIII. **Mouvement hors du plan de la molécule des liaisons Car-H**

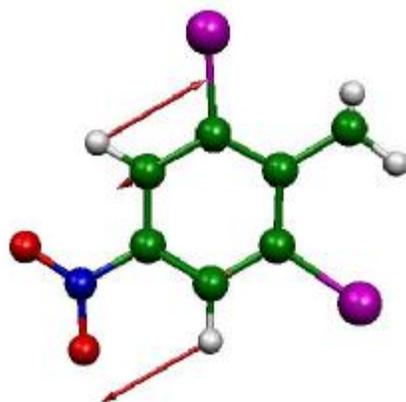
Ces mouvements sont actifs (tableau5.19) à la fois en RAMAN et en IR. Le mouvement anti-symétrique ‘rotation’ (bending) de la liaison C-H est généralement situé dans la gamme de fréquence 930-980 cm<sup>-1</sup> selon la littérature (figure5-22).

**Tableau 5-19 :** Modes hors du plan de la liaison Car-H : *symétrie A''*

Symétrie Cs	(MPW1PW91 ; 6-311G)			EXPERIMENT-ALES	Nature
	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	IR	Raman	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	
A''	930.8307	20.4039	1.5816		C-H
A''	980.8621	0.0061	5.1716	995	C-H



A'' 930.8307 cm<sup>-1</sup>



A'' 980.8621cm<sup>-1</sup>

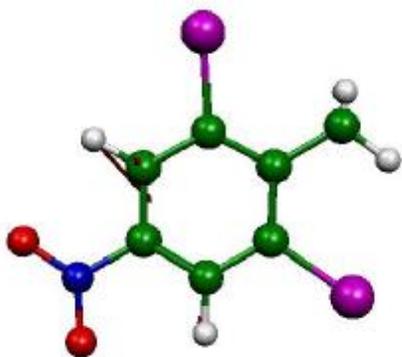
**Figure 5-22:** Illustration des Modes hors du plan de la liaison Car-H

**IX. Mouvement dans le plan de la molécule des liaisons Car-H**

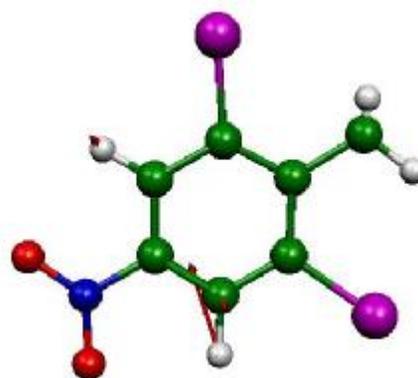
Dans le ( tableau 5.20) sont rassemblées les valeurs calculées à partir de la DFT. Nous constatons que ces mouvements sont actifs à la fois en RAMAN et en IR. (figure5-23).

**Tableau 5-20:** Mouvements dans le plan de la liaison Car-H : *symétrie A'*

Symétrie Cs	(MPW1PW91 ; 6-311G)			EXPERIMENT-ALES	Nature
	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	IR	Raman	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	
A'	3249.9469	20.2929	31.9363		C-H
A'	3251.1105	20.1927	34.7448		C-H



A3249.9469cm<sup>-1</sup>



A3251.1105cm<sup>-1</sup>

**Figure 5-23:** Illustration du Mouvement dans le plan de la molécule des liaisons Car-H

### 5.5. Conclusion :

A partir des méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique de la conformation de la molécule du dibromonitrotoluène en utilisant deux fonctionnelles B3LYP, MPW1PW91 et deux bases Lanl2DZ, 6-311G pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction de rayon X. nous constatons :

- Un accord de 1.26 % entre les longueurs de liaison calculées par la fonctionnelle MPW1PW91 et celles obtenues par l'expérience, cet accord est moins prononcé pour ce qui est des valeurs calculées par la B3LYP et les valeurs expérimentales, il est égal à 1.54 %.
- Un accord de 1.02 % entre les valeurs des angles de liaisons calculées par la MPW1PW91 et celles fournies par l'expérience. Cet accord est de 0.95% en ce qui concerne la B3LYP.
- Comme pour l'expérience, dans les deux conformations moléculaires (B3LYP, MPW1PW91) le méthyle a un hydrogène contenu dans le plan moyen de la molécule et orienté vers le brome.

- Néanmoins, l'optimisation de la conformation du DBNT obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G correspond à la plus basse énergie de formation. Les résultats d'optimisation de cette fonctionnelle ont servi de base dans notre comparaison avec les résultats expérimentaux cristallographiques et spectroscopiques.
- La planéité trouvée de la molécule isolée par les calculs théoriques est confirmée par les résultats de la cristallographie avec quand même un léger écart de 0.103 Å et -0.093 Å par rapport au plan moyen de la molécule des oxygènes pour la molécule B, 0.025 Å et 0.012 Å pour la molécule A.
- Les longueurs de liaison N-O du radical NO<sub>2</sub> de la molécule A sont légèrement inférieures comparées à celles de la molécule B. Les valeurs des longueurs de liaisons N-O obtenues à partir des calculs de la mécanique quantique et retrouvées par la diffraction des rayons X très proches des valeurs de la double liaison connues dans la littérature contribuent par leurs natures d'orbitales électroniques  $\pi$  à la planéité de la molécule.
- On constate une "frustration" quant à l'orientation du radical méthyle pour la molécule A et la molécule B par rapport aux deux halogènes et son orientation bien clair dictée par la liaison éclipsée C61-H611 trouvée par les calculs.
- Les calculs théoriques de spectroscopie IR et RAMAN ont permis de trouver et d'identifier les différents modes de vibration relatifs aux mouvements de la molécule.
- La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique bien adaptée pour le calcul des modes de vibration et donne des résultats très proches à ceux de l'expérience.
- Il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales IR et les résultats calculés pour les fréquences correspondantes aux modes normaux dans le plan et hors du plan des méthyles et du cycle aromatique .

- Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques  $\text{cm}^{-1}$  sont acceptables comparés à ce qui est généralement admis dans la littérature. Ces écarts peuvent être améliorés si des enregistrements sont faits à la basse température (5-20 K).

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'accomplir une étude de détermination structurale de la conformation moléculaire de la famille des molécules aromatiques, d'une part grâce aux méthodes de diffraction des rayons X sur les monocristaux, et d'autre part à partir des méthodes de calculs de chimie quantique. L'intérêt était alors de voir avec quelle précision on pouvait comparer les résultats d'optimisation moléculaire obtenue à partir des calculs théoriques (DFT) avec celles obtenues par la cristallographie pour la molécule du dibromonitrotoluène. En parallèle à ce travail d'optimisation géométrique (DFT) et cristallographique (expérimental) du dibromonitrotoluène, nous avons mené une étude spectroscopique RAMAN et IR que nous avons comparé aux résultats expérimentaux de l'infra-rouge.

*Détermination structurale du dibromonitrotoluène à la température ambiante à partir de la diffraction des rayons X.*

Dans le but de comprendre l'effet de l'encombrement stérique des substituants du brome en position doublement ortho par rapport au radical méthyle lui-même en position para par rapport au dioxyde d'oxygène nous avons déterminé la structure du dibromonitrotoluène (DBNT) par la diffraction des rayons X à la température ambiante.

- La maille est triclinique, le groupe d'espace est P-1 avec deux molécules par maille unitaire.
- Cette structure cristalline du DBNT qui cristallise dans le groupe d'espace P-1 avec deux molécules par maille confirme son appartenance dans la famille des halogénomésithylènes tels que le triiodomésithylène, le trichloromésithylène, le tribromomésithylène, le dibromomésithylène, le dinitromésithylène....étudiés par notre groupe.
- La structure cristalline du DBNT se caractérise par l'existence de deux molécules A et B non équivalentes dans la maille.
- La structure plane de chacune des deux molécules constituant l'unité asymétrique a été confirmée par la diffraction des rayons X comparée avec celles des produits

iso types (produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles) déjà trouvées dans la littérature.

- Les deux molécules A et B constituant l'unité asymétrique ne sont pas exactement à l'aplomb l'une par rapport à l'autre mais leurs centres de gravité sont déplacés l'un par rapport à l'autre de 6.696 Å
- Les plans moyens des deux molécules A et B ne sont pas parallèles et l'angle entre les normales à chacun de ces plans est de 3.10°.
- La droite reliant les centres de gravité G1 (cycle benzénique) de la molécule A et G2 (cycle benzénique) de la molécule B fait respectivement un angle de 65.59° et 66.52° avec les normales aux plans moyens de la molécule A et la molécule B
- L'orientation des deux molécules dans l'unité asymétrique ou l'angle entre les directions de leurs moments dipolaires est de 147°.
- L'empilement moléculaire se fait suivant le plus court axe cristallographique *a* comme déjà trouvé dans la littérature pour la plupart des produits iso types.
- Les deux molécules A et B constituant l'unité asymétrique ne forment pas un dimère classique comme il est connu dans la littérature avec un centre d'inversion situé entre les deux molécules
- L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique dans l'espace cristallin (P-1) est fait par la répétition dans le plan (*b,c*) des molécules entassées avec une alternance du type AABBAA...
- Dans l'unité asymétrique les molécules de couche A (couche B) sont reliées l'une à l'autre par un centre d'inversion situé à 0, 0, 0 ou 1, 0, 0, ceci conduit à un empilement anti-ferroélectrique approximativement le long de la direction [100].
- Les interactions du type Car-Cm...O pour la même couche A (couche B) entre les atomes de carbones méthyle et les atomes d'oxygènes voisins dictent l'empilement des molécules au sein de la couche A (couche B) dans les plans (1 0 0).
- Les interactions inter-moléculaires du type N-O...O = 3.112 (8) [V.d.W.] Å et Car-Br...Br = 3.694(8) Å (couches mixtes A et B) sont en compétition pour assurer la cohésion dans le cristal.
- Les groupements méthyles des deux molécules de la maille élémentaire, ont chacun une liaison C-H éclipsée dans le plan moyen de la molécule du côté de C11 pour la

molécule B avec  $C11-C66-C661-H6611=1.19^\circ$  et du côté de C1 pour la molécule A avec  $C1-C6-C61-H611=0.34^\circ$  (les atomes d'hydrogène sont introduits par le programme Hydro).

- Contrairement à ce qui était attendu comme dans le cas du toluène aucune liaison C-H n'est perpendiculaire au plan moyen de la molécule du DBNT.
- Cette conformation (molécule A) produit un effet stérique important entre l'atome d'hydrogène éclipsé H611 et Br51 lié à l'atome C5 avec des angles  $C61-C5-Br51=120.1(4)^\circ$  nettement supérieur à l'angle  $C4-C5-Br51=116.9(4)$  de l'autre côté de la liaison C5-Br51 et est en contradiction avec les valeurs inversées des angles exo cycliques  $C5-C6-C61=122.0(4)^\circ$  et  $C1-C6-C61=122.5(4)^\circ$ .
- Cet effet stérique important est aussi observé dans la conformation de l'autre molécule B de l'unité asymétrique.
- Les atomes d'oxygène du dioxyde d'azote sont situés de part et d'autre du plan moyen pour la molécule B avec des écarts  $0.103 \text{ \AA}$  et  $-0.093 \text{ \AA}$ .
- Dans la molécule A ces atomes d'oxygène ne s'écartent que très peu par rapport au plan moyen de la molécule ( $0.025 \text{ \AA}$  et  $0.012 \text{ \AA}$ ).
- Les plus courtes liaisons Car-Car du cycle aromatique sont adjacentes à la liaison Car-N.
- Les valeurs des longueurs de liaisons N-O obtenues par la diffraction des rayons X très proches des valeurs de la double liaison connues dans la littérature contribuent par leurs natures d'orbitales électroniques  $\pi$  à la planéité de la molécule.
- Dans le cristal les molécules A et B présentent des distorsion nettement différentes autour des liaisons C3-N3 et "C6-C61" qui joignent respectivement le radical NO2 d'un côté et le groupement méthyle de l'autre. Pour la molécule A ces angles de torsion autour de la liaison C3-N3 sont  $C2-C3-N3-O31=1.19^\circ$  et  $C4-C3-N3-O32=0.04^\circ$  alors que pour la molécule B ces angles sont nettement plus grands  $C22-C33-N33-O331=4.61^\circ$  et  $C44-C33-N33-O332=7.14^\circ$

*Calcul de la conformation moléculaire du dibromonitrotoluène à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité.*

A partir des méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique de la conformation de la molécule du dibromonitrotoluène en utilisant deux fonctionnelles B3LYP, MPW1PW91 et deux bases Lanl2DZ, 6-311G pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction de rayon X.

- Les calculs de la DFT à partir de ces deux fonctionnelles trouvent une seule conformation de symétrie Cs.
- Néanmoins, l'optimisation de la conformation du DBNT obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G correspond à la plus basse énergie de formation. Les résultats d'optimisation de cette fonctionnelle ont servi de base dans notre comparaison avec les résultats expérimentaux cristallographiques et spectroscopiques.

*Comparaison des résultats théoriques avec ceux obtenus à partir de la cristallographie.*

- Les résultats obtenus montrent un accord de 1.26 % entre les longueurs de liaison calculées par la fonctionnelle MPW1PW91 et celles obtenues par l'expérience, cet accord est plus significatif, 1.54% pour des valeurs calculées par la B3LYP toujours par rapport aux valeurs expérimentales.
- Les calculs obtenus à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 donnent un accord de 1.02 % entre les valeurs des angles de liaisons calculées par rapport à celles trouvées par l'expérience. Cet accord est de 0.95% pour la fonctionnelle B3LYP.
- Comme pour l'expérience, dans les deux conformations moléculaires (B3LYP, MPW1PW91) le méthyle a un hydrogène contenu dans le plan moyen de la molécule et orienté vers le brome.
- La planéité trouvée de la molécule isolée par les calculs théoriques est confirmée par les résultats de la cristallographie avec quand même un léger

écart de 0.103 Å et -0.093 Å par rapport au plan moyen de la molécule des oxygènes pour la molécule B, 0.025 Å et 0.012 Å pour la molécule A.

- Les longueurs de liaison N-O du radical NO<sub>2</sub> de la molécule **A** sont légèrement inférieures comparées à celles de la molécule **B**. Les valeurs des longueurs de liaisons N-O obtenues à partir des calculs de la mécanique quantique et retrouvées par la diffraction des rayons X très proches des valeurs de la double liaison connues dans la littérature contribuent par leurs natures d'orbitales électroniques  $\pi$  à la planéité de la molécule.
- On constate une "frustration" quant à l'orientation du radical méthyle pour la molécule A et la molécule B par rapport aux deux halogènes et son orientation bien clair dictée par la liaison éclipse C61-H611 trouvée par les calculs.

*Spectroscopie IR expérimentale et modes normaux calculés à partir de la DFT.*

- La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique bien adaptée pour le calcul des modes de vibration et donne des résultats très proches de l'expérience.
- La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) et les spectres expérimentaux (température ambiante) a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.
- Les calculs théoriques de spectroscopie IR ont permis l'identification des différents modes de vibration des mouvements de la molécule.
- Il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales IR et les résultats calculés pour les fréquences correspondantes aux modes normaux dans le plan et hors du plan des méthyles et du cycle aromatique .
- Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques cm<sup>-1</sup> sont acceptables comparés à ce qui est généralement admis dans la littérature. Ces écarts peuvent être améliorés si des enregistrements sont faits à la basse température (5-20 K).

### **Perspectives :**

- **La diffraction des neutrons à basse température permet une localisation précise des protons du radical méthyle.**
- **Des mesures en basse température sur des produits iso types de la famille des “dihalogénonitrotoluènes” avec des substituants halogènes plus légers (F, Cl) permettent plus d’autres informations sur le comportement du groupement méthyle.**
- **L’analyse et l’attribution des résultats de calcul des différents modes de vibration seront complétées par d’autres résultats expérimentaux à basse température, à partir de la diffusion inélastique (INS), la spectroscopie RAMAN et IR.**

## Références Bibliographiques

- [1] G.R. Acad. Sc. Paris, T. 272, p. 684-686 (1971).
- [2] Mémoire de Magister de N. Hamdouni, Univ.Mentouri Constantine (2008).
- [3] Thèse de doctorat d'état de A. Boudjada, Univ.Mentouri Constantine , (2002).
- [4] A. Boudjada, Q. Hernandez, J. Meinel, M. Mani, and, W. Paulus, Acta Cryst. C.57,1106 (2001).
- [5] A. Boudjada, J. J. Meinel, A. Boucekkine, O. Hernandez, M. T. Fernandez-Diaz, J. Chem. Phys., 117, 10173 (2002)
- [6] M. Tazi, J. Meinel, M. Sanquer, M. Nusimovici, F. Tonnard, R. Carrie, Acta Crystallogr., Sect. B 51, 838 (1995).
- [7] D. Britton, W. B. Gleson, Acta Cryst., C59, 0439 (2003).
- [8] J. Meinel, M. Mani, A. Cousson, F. Boudjada, W. Paulus, M. Jonshon, Chem. Phys, 165, 261 (2000).
- [9] O.Hernandez, A.Cousson, M.plazanet, M.Nierlich., J.Meinel., Acta. Cryst. C59 (58) 445-450, 2002.
- [10] G- Kistiakowcki, J. Larcher & F.Stit, J. Chem. Phys., 7, 289, (1939).
- [11] H. D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaschke & P. wendling, Z. Natuforsch, 22A, 940-944, (1967).
- [12] H. D. Rudolph & H. Seiler, Z. Naturforsch, 20A, 1682-1686, (1965).
- [13] H. D. Rudolph & A. Trinkaus, Z Naturforsch, 23A, 68-76, (1968).
- [14] J. Susskind, J. Chem. Phys., 53, 2492-2501, (1970).
- [15] K. Okuyama, N. Mikami & M.Ito, J. phys. Chem., 89, 5617-5625, (1985).
- [16] Z-K Zhao, C.Parmenter, D.Moss, A. Bradley, A.K,ight & K. Owens, J.Chem. Phys., 96, 6362-6377,(1992).
- [17] K. Takazawa, M.Fujii & M. Ito, J.Chem. Phys., 99, 3205-3217, (1993).
- [18] E. Richard, R. Walker & J.Weissnar, J.Phys. Chem., 99, 4451-4469, (1996).

- [19] E. Richard, R. Walker, K-T Lu & J. Weissbar, *J. Phys. Chem.*, 99, 12422-12433, (1995).
- [20] L.J. Furrugia, *J. App. Cryst.* 32, 837 (1999)
- [21] SHELX , Suite of Programs for Crystal Structure Analysis (release 97-2). G.M. Sheldrick, University of Göttingn, Germany (1997).
- [22] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori , *Acta Cryst. A52*, C-79 (1992).
- [23] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, *Acta Cryst. A52*, C-79 (1996).
- [24] D. J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P. W. Betteridge, (CRYSTALS) Issue11. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK (1996).
- [25] Gaussian 03 (Revision A.5), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [26] J. D. Dunitz, V. S. Schomaker, K. N. Trueblood, *J. Phys, Chem*92, 850-867, (1988).
- [27] V. S. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Cryst.*B24, 63-76, (1968).
- [28] M.Souhassou, *Al. Jacs* 114, 2371-2382, (1992).
- [29] C. Giacovazzo, *Direct Methods in Crystallography*, (1980).
- [30] J.R. Carruthers, D. Watkin, *Acta Cryst.*A35, 698 (1979)
- [31] M. Evain, *Diffraction Par Les Poudres*, Faculté Des Sciences Et Des Techniques De Nantes, (1999-2000).
- [32] Collect, Denzo, Scalepack, SORTAV: KappaCCD Program Package, Nonius, B. V. Delft, The Netherlands. Nonius (1999).
- [33] P. R. Surjan, *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*, Springer-Verlag, (1989).
- [34] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, *Mécanique Quantique*, volume1 et 2 Hermann,( 1973).
- [35] A. Sazbo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Mc grwa-Hill Inc, (1989.)

- [36] D. Max, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics, Theory And Implementation*, 329,( 2000).
- [37] R. P. Feynman, *Phys.Rev.* 56, 340, (1939).
- [38] R. H. Hartree, *Proc.Camb.Phi.Soc.* 24, 89, (1928).
- [39] V. Fock, *Z. Physik.*61, 126, (1930).
- [40] J. C. Slater, *Phys.Rev.* 35, 210, (1930).
- [41] C. Kittel, *Introduction to Solid States Physics*, (1966).
- [42] L. H. Thomas, *Proc.Camb.Phi.soc.*23, 542, (1927).
- [43] E. Fermi, *Rend.Accad.Lincei.*6, 602, (1927).
- [44] J. C. Slater, *Phys.Rev.* 81, 385, (1951).
- [45] P. Hohenberg, W. Khon, *Phys.Rev.*136, 864, (1964).
- [46] M. Levy, *Proc.Nat.Acad.Sci.*76, 6062, (1979).
- [47] P. J. Perdew, S. Kurt, *Density Functionals for Non –relativistic Coulomb Systems In The New Century In A Primer In Density Functionals Theory* (2003).
- [48] C. F. Von Weiszacker, *Z.Physik.*96, 431, (1935).
- [49] W. Khon, L. J. Sham, *Phys.Rev.* 140, 1133, (1965).
- [50] J. P. Perdew, Zunger, *Phys.Rev.* 23, 5048, (1981).
- [51] E. G. Cox, D. W. Cruickshank & J. A. Smith, *Proc. Roy. Soc. London*, A274, 1, 21 (1958).
- [52] G. E. Bacon, N. A. Curray & S.A. Wilson, *PROC. Roy. Soc London*, A279, 98 (1964).
- [53] E. R. Andrew & Eads, *Proc. Roy. Soc. , London*, 218, 537 (1953).
- [54] K. Lonsdalz, *Proc. , Roy. , Soc. , London*, A123 , 494 (1929).
- [55] L.Pauling & L. O. Brockway, *T.Amer.chem.soc.*,59,1223 (1937).
- [56] L. O. Brockway & J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*,n 1324 (1939).

- [57] A. Tulinsky & J. G. White, *Acta. Cryst.* , 11, 15-25 (1958).
- [58] W. C. Hamilton, J. X. Edmons, A. Tippe & J. J. Rush, *Discuss. Faraday Soc.*, 48, 192-204 (1969)..
- [59] K. Lonsdale, *Proc. ROY. Soc.* , A133, 536 (1931).
- [60] E. Prince, L. W. Shroeder & J. J. Rush, *Acta. Cryst.* , B29, 184 (1973).
- [61] J.M. Robertson, *Proc. Roy. Soc.* , A141, 594-602 (1933).
- [62] Thèse de doctorat d'état de J. C. Messenger université Rennes 1 (1976).
- [63] Mémoire de Magister de O. Brihi Université de Constantine (2008).
- [64] S. L. Chaplot, G. J. McIntyre, A. Mierzejewski & G. S. Pawley, *Acta Cryst.*, B37, 1896-1900 (1981).
- [65] A. Boudi, *J. Phys. Chem.*,68, 441(1964).
- [66] A.C. Larson, *Crystallographic Computing*, E. D. Ahmed, F. R. Munksgaard, Copenhagen, 291-294,( 1970).
- [67] M. J. Frisch, G. W. Trucks, J. R. Cheesman, *Recent Developments And Applications*, Elsevier Science, 679, (1996).
- [68] W. Koch, A. Holthausen, *Chemist's Guide Density Functional theory*, Wiley-Vch, 119, (2000).
- [69] A. Dominacano, A. Vaciago, C. Coulson, *Acta Cryst*, B.31, 231, (1975).
- [70] Origin, Microsoft Software, INS One Rounthouse Palse Nothempton 1110160 USA.

## Résumé

### **L'ETUDE DE L'ENCOMBREMENT STERIQUE DES METHYLES DANS LES PRODUITS AROMATIQUES : DIBROMONITROTOLUENE (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)**

Dans ce travail nous avons entrepris d'étudier la structure cristalline du dibromonitrotoluène expérimentale à partir de la diffraction des rayons X et sa conformation moléculaire en s'aidant de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de la famille des composés benzéniques substitués par des méthyles et des halogènes. Ce travail fait partie d'une étude systématique portant sur des produits benzéniques halogénométhylés entrepris par notre groupe afin de mieux comprendre le comportement du radical méthyle.

La structure cristalline du dibromonitrotoluène (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) a été déterminée à 293 K, elle est triclinique (P-1, z =2).

L'unité asymétrique est constituée de deux molécules inéquivalentes.

L'empilement moléculaire se fait suivant le plus courts axe cristallographique *a*.

Les calculs théoriques entrepris à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont confirmé la planéité de la molécule trouvée à partir de la cristallographie.

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par (DFT) avec deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et les bases 6-311 et Lanl2DZ ont conduit à des résultats similaires dans les angles et longueurs de liaison par rapport à l'expérience

Les calculs théoriques de spectroscopie ont permis l'identification des différents modes de vibration de la molécule.

**Mots clés :** diffraction des rayons X, mécanique quantique, DFT, dibromonitrotoluène, spectroscopie IR.

## Résumé

Dans ce travail nous avons entrepris d'étudier la structure cristalline du dibromonitrotoluène expérimentale à partir de la diffraction des rayons X et sa conformation moléculaire en s'aidant de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de la famille des composés benzéniques substitués par des méthyles et des halogènes.. Ce travail fait partie d'une étude systématique portant sur des produits benzéniques halogénométhylés entrepris par notre groupe afin de mieux comprendre le comportement du radical méthyle.

La structure cristalline du dibromonitrotoluène ( $C_7H_5Br_2NO_2$ ) a été déterminée à 293 K, elle est triclinique ( $P-1, z=2$ ).

L'unité asymétrique est constituée de deux molécules inéquivalentes.

L'empilement moléculaire se fait suivant le plus courts axe cristallographique  $a$ .

Les calculs théoriques entrepris à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont confirmé la planéité de la molécule trouvée à partir de la cristallographie.

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par (DFT) avec deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et les bases 6-311 et Lanl2DZ ont conduit à des résultats similaires dans les angles et longueurs de liaison par rapport à l'expérience

Les calculs théoriques de spectroscopie ont permis l'identification des différents modes de vibration de la molécule.

**Mots clés :** diffraction des rayons X, mécanique quantique, DFT, dibromonitrotoluène, spectroscopie IR.

## Abstract:

This work is a part of study of the crystal structure and experimental (X-rays diffraction method) and calculated molecular conformation (DFT density functional theory) of an organic and aromatic material.

The choice of dibromonitrotoluene ( $C_7H_5Br_2NO_2$ ), is mainly dictated by the possible application of the obtained results in medical and pharmacologic domain, add to that, the planety of the molecule which allows in fact DFT precise calculates.

The crystalline structure of dibromonitrotoluene was determinated at 293k witch is triclinic (p-1, z =2).

Thermal agitation is very significant for methyl group compared to the other atoms of the molecule.

The conformation of the dibromonitrotoluene molecule ( $C_7H_5Br_2NO_2$ ), was calculated by DFT method with the functional B3LYP, MPW1PW91 using the bases Lanl2DZ, 6-311 .

The infra-red spectroscopy at the ambient temperature allowed the observation of internal vibrational modes towards: 665, 739, 791, 995, 1120, 1340, 1520; 3090  $cm^{-1}$ . Calculation of IR spectroscopy held in quantum Chemistry allowed the attribution of frequencies to the different vibrational modes of the molecule

**Key Word :** X RAY diffraction, Quantum Chemistry, DFT, dibromonitrotoluene, IR spectroscopy.

## المخلص:

يدخل هذا العمل في إطار الدراسات الخاصة بالبنية البلورية و تشكيل الجزيئات بالطريقة التجريبية ( الأشعة السينية) و بطريقة نظرية دالية الكثافة لمركب عضوي عطري.

وقد تم اختيار مادة الديبروموننتروتوليان لإمكانية استعمال النتائج المحصل عليها في ميدان الصيدلة والطب زيادة على أن هذه الجزيئة مستوية وهذا يسمح بإجراء حسابات نظرية دقيقة.

البنية البلورية لجزيئة الديبروموننتروتوليان ثلاثية الميل مع جزيئتن في الخلية عند درجة حرارة نظامية.

الارتجاج الحراري لمجموعة الميثيل أكبر من الارتجاج الحراري لباقي ذرات الجزيئة.

استعمل في الحسابات النظرية (نظرية دالية الكثافة DFT)

التوابع B3LYP،MPW1PW91 و القواعد Lanl2DZ، 6-311 على الترتيب.

باستعمال الأشعة تحت الحمراء تحصلنا على أنماط الاهتزاز عند:

3090،1520،1340،1120،995،791،739،665سم<sup>-1</sup>.

حسابات الكيمياء الكوانتية أعطت معلومات على مختلف أنماط الاهتزاز .

**الكلمات المفتاحية:** نظرية دالية الكثافة ،الكيمياء الكوانتية ، الأشعة تحت الحمراء،ديبروموننتروتوليان.