

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

SPECTROSCOPIE ET STRUCTURE CRISTALLINE
DU DIBROMODURENE

Par M^{elle} : HAMDOUNI NOUDJOUR

Soutenu-le : / / 2007

Devant le jury :

<u>Président :</u>	A. BOULTIF	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
<u>Rapporteur :</u>	A. BOUDJADA	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
<u>Examineurs :</u>	A. BOUBERTAKH	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
	C. BOUDAREN	M.C.	Univ. Mentouri Constantine

DEDICACES

Je remercie Dieu qui m'a donnée la foi et la volonté d'étudier, m'a orientée dans le droit chemin et m'a aidée à élaborer ce modeste travail, que je dédie :

A mes chers parents.

A mon oncle, à mes frères et sœurs, a mon bon frère,

A toute ma famille

A tous les amis

A tous ceux qui m'ont donnée main forte pour réaliser ce travail.

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de cristallographie, du département de physique, faculté des sciences, université Mentouri Constantine et l'université de Rennes 1 Sous la direction de Monsieur A. BOUDJADA docteur à l'université Mentouri.

Ce travail a été fait en collaboration avec le laboratoire des sciences chimiques de l'Université de Rennes 1, dirigé par le professeur J. MEINNEL, qu'il trouve ici toute notre gratitude pour sa contribution et ses conseils précieux pour la réalisation de ce travail

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur Ali BOUDJADA Maître de conférence à l'université de Constantine, qui m'a encadrée et pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués durant toute la période de réalisation de ce travail. C'est grâce à son aide permanente, ses encouragements et sa disponibilité que ce travail a été mené à bien.

Je remercie vivement Monsieur A. BOULTIF professeur à l'université de Mentouri Constantine pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de thèse.

Je remercie très vivement Monsieur A. BOUBERTAKH, maître de conférence à l'université de Mentouri Constantine, d'avoir accepté de participer au jury de ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur C. BOUDAREN, maître de conférence à l'université de Mentouri Constantine, d'avoir participé au jury de la soutenance.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à ma meilleure amie Melle Sekak Chiraz pour les encouragements qu'elle m'a toujours réservés durant tout mon parcours.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION GENERALE	01
------------------------------------	-----------

Chapitre I : RAPPELS SUR LA DETERMINATION DE STRUCTURE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

I.1. INTRODUCTION	05
I.2. RAYONS X	05
I.2.1. Propriétés des rayons X	06
I.2.2. Production des rayons X (Röntgen 1895).....	07
I.3. RAYONS X EN CRISTALLOGRAPHIE.....	07
1.3.1 Qu'est- ce qu'un cristal ?	07
1.3.2. Diffraction des rayons X par un monocristal	08
I.4. INTENSITES DIFFRACTEES PAR UN CRISTAL PERIODIQUE	09
I.4.1 Diffusion par les atomes	09
I.4.2. Facteur de diffusion atomique	10
I.4.3. Facteur de structure	13
I.4.4. Facteur de température	14
I.4.5. Facteur de forme	14
I.4.6. Expression de l'intensité diffractée.....	16
I.5. DETERMINATION DE STRUCTURE « CLASSIQUE ».....	16
I.5.1 Problème de la phase	16
I.5.2. Structure par la méthode des moindres carrés	17
I.5.3. Méthodes “ mathématiques ” de détermination de structure	18
I.5.4. Méthodes directes	18
I.5.5. Affinements des structures	19
I-5-6 Modèle de corps rigide.....	21
I.6. CORRECTION APORTEE AUX INTENSITES MESUREES	22
I.6.1. La correction de polarisation	22
I.6.2. La correction de Lorentz.....	23
I.6.3. La correction d'absorption.....	23

Chapitre II : ETUDE DE LA CONFORMATION MOLECULAIRE A PARTIR DES METHODES DE MECANIQUE QUANTIQUE (DFT)

II.1. INTRODUCTION.....	25
II.2. L'EQUATION DE SCHRODINGER.....	25
II.2.1. Formulation générale	25
II.2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	26
II.2.3. L'approximation orbitale	29
II.2.4. La méthode de Hartree Fock	30
II.2.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité	30
II.2.5.1. Théorèmes fondamentaux	30
II.2.5.2. Fonctionnelles d'échange-corrélation	32
II.2.5.3. Codes de DFT.....	34
II.2.5.4. Signification de quelques bases gaussiennes.....	34

Chapitre III : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR DES STRUCTURES DE QUELQUES CRISTAUX MOLECULAIRES AROMATIQUES

III.1. INTRODUCTION	36
III.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE : STRUCTURES DE QUELQUES CRISTAUX AROMATIQUES.....	36

Chapitre IV : LA STRUCTURE MOLECULAIRE ET CRISTALLINE D'UN COMPOSE DESORDONNE : DIBROMODURENE A 193 K

IV.1. INTRODUCTION	42
IV.2. PREPARATION DES CRISTAUX DU DIBROMODURENE.....	43
IV.3. STRUCTURE DU DBD A TEMPERATURE AMBIANTE.....	43

IV.3.1. Etude expérimentale par diffraction des rayons X	43
IV.3.2. Description du diffractomètre	46
IV.3.2.1. Le goniomètre	46
IV.3.2.2. La source de rayons X	47
IV.3.2.3. Le détecteur.....	47
IV.3.3. Affinement de la structure	48
IV.3.4. Discussion.....	56
IV.3.5. Description de la structure.....	57
IV.4. CONCLUSION	70

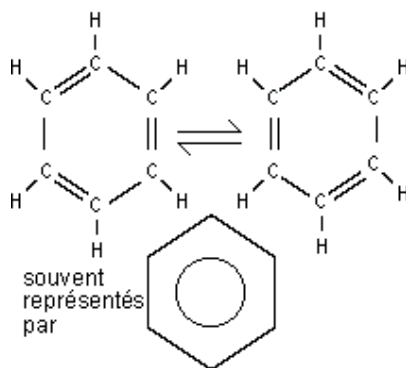
Chapitre V : CONFORMATION MOLECULAIRE DU DIBROMODURENE PAR LA THEORIE FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

V.1. INTRODUCTION.....	72
V.2. CONFORMATION MOLECULAIRE CALCULEE A PARTIR DE LA DFT.....	74
V.2.1. Description de la conformation moléculaire de (DBD) par la Fonctionnelle (B3LYP)	74
V.2.2. Description de la conformation moléculaire de (DBD) par la Fonctionnelle (MPW1PW91).....	79
V.2.3. Comparaison des deux conformations calculées avec la conformation expérimentale obtenue à 293K	85
V-3 - Modes internes calculés à partir de la DFT.....	89
V.4. CONCLUSION.....	103
CONCLUSION GENERALE.....	105
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	108

La chimie organique est une branche de la chimie qui étudie les composés du carbone et leurs combinaisons. De nombreuses variétés de substances sont constituées de molécules organiques, comme les médicaments, les vitamines, les matières plastiques, les fibres naturelles et synthétiques, les glucides, les protéines et les graisses. Les chimistes organiciens déterminent la structure des molécules organiques, étudient les réactions dans lesquelles elles sont impliquées et mettent au point des procédés pour les synthétiser.

L'avènement de la chimie organique est souvent associé à l'expérience réalisée en 1828 par le chimiste allemand Friedrich Wöhler, qui parvint à transformer un composé inorganique, le cyanate d'ammonium, en une substance organique ; l'urée. Avec sa découverte, Wöhler brisa la barrière entre les composés inorganiques, ou composés minéraux, et les substances organiques.

Au dix-neuvième siècle, un grand nombre de composés isolés à étudier était constitué par la classe des composés aromatiques. Le premier terme de la série, un hydrocarbure de formule C_6H_6 , porte le nom de benzène. Ce n'est qu'avec la mécanique quantique, que la structure du benzène trouva sa place dans une théorie électronique unifiée. La structure étudiée par rayon X, montre que le benzène a une structure hexagonale régulière, la longueur des liaisons C-C est de (1.40Å) et celle d'une double liaison (1.33Å) . La quatrième valence, qui était difficile à expliquer pour les chimistes du XIX^{ème} siècle, est constituée par des orbitales π obtenues par recouvrement des orbitales P des six atomes du cycle. En terme de résonance, le benzène peut être décrit par deux structures résonantes équivalentes.



La structure de Benzène

Dans les produits moléculaires organiques, il y a deux types d'orbitale : les orbitales π et σ avec des propriétés spécifiques. Les orbitales π présentent une symétrie nodale alors que les orbitales σ présentent une symétrie axiale chacune autour de l'axe internucléaire. L'aromaticité du benzène vient du faible recouvrement des orbitaux π .

Les dérivés du benzène sont nommés en faisant précéder le mot benzène par le préfixe du substituant mais certains composés ont des noms usuels par exemple : toluène, durène,..... Les composés substitués du benzène sont nommés en utilisant les préfixes ortho-, méta-, para- (souvent abrégé en o-, m-, p-). Pour les benzènes poly substitués, comme les halogénures benzylique (Cl, I, Br, F, At), le système numéroté est utilisé.

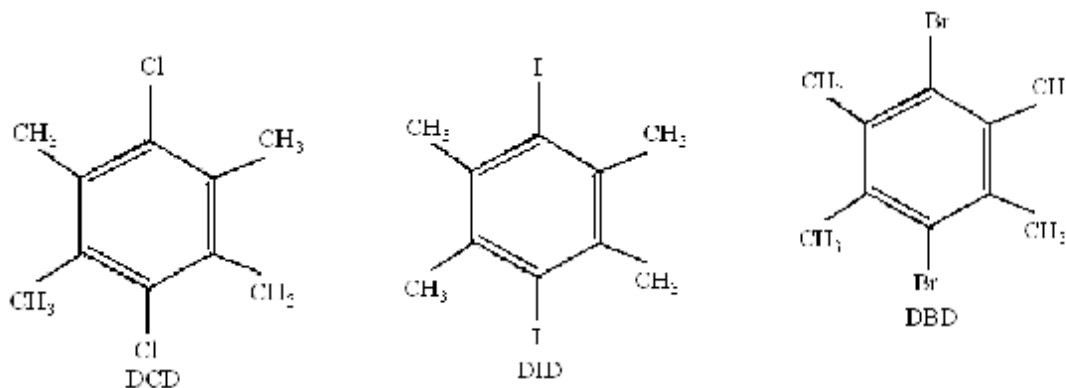
Un composé aromatique possède un ensemble de propriétés : grande stabilité, tendance à subir des réactions de substitution plutôt que d'addition. Le composé aromatique le plus simple est le benzène mais il en existe de nombreux autres. Tous présentent des caractéristiques communes. Ils ont une structure cyclique plane, non saturée et conjuguée. De plus, le nombre d'électrons délocalisés est égal à $4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). Cette dernière caractéristique est connue sous le nom de règle de Huckel.

Dans l'état cristallin et à partir des données sur l'assemblage des atomes entre eux, la partie cristallographique permet de fournir des informations plus importantes sur les positions atomiques dans la maille, les distances inter-atomiques, les angles de liaison, les angles des torsions et les facteurs d'agitation thermique.

Avant d'aborder la présentation de quelques benzènes poly substitués par des halogènes et des méthyles, ayant fait l'objet d'études intensives ces dernières décennies nous allons présenter quelques propriétés communes à ces produits étudiés.

Parmi les produits benzéniques héxasubstitués par des halogènes et des méthyles déjà étudiés par notre groupe, les trihalogéno-mésétylénes : le trichloromésitylene [1], le tribromomésityléne [2] et le triiodomésitylene [3,4], toutes ces molécules hautement symétriques cristallisent toutes dans le groupe d'espace de plus basse symétrie P-1 avec $Z=2$. Ces produits présentent des phases ordre - désordre (désordre - ordre) selon la température où les molécules planes font des rotations continues par rapport à l'axe perpendiculaire au plan moyen de la molécule.

Le dichlorodurène (DCD) et le diiododurène (DID), produits similaires au dibromodurène (DBD), que nous nous proposons d'étudier, cristallisent respectivement dans les groupes d'espace $P21/a$, $Z=2$, $P-1$, $Z=8$ et $P21/m$, $Z=2$.



Les études faites par C. Messenger & al. [5] montrent que le dichlorodurène présente un désordre orientationnel total où chacun des sites est occupé à la fois par du chlore et du carbone méthyle. Le diiododurène étudié par D. Britton & al. [6] se caractérise par la présence orientationnelle de 5.6% de ces molécules.

La planéité de la molécule du dibromomésitylène déjà observée dans les produits isotypes est confirmée dans les résultats cristallographiques à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante. La molécule du DBD présente un désordre d'origine à priori dynamique avec des sauts entre les halogènes et les carbones méthyles qui nécessite d'autres études de diffraction aux rayons X et aux neutrons à basse température pour mieux cerner le désordre ainsi que des expériences de RQN (résonance quadripolaire nucléaire).

Des études théoriques concernant l'optimisation géométrique et le calcul spectroscopique en utilisant des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisées sur le dibromodurène. Les deux fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 avec les mêmes bases trouvent deux conformations possibles. Une conformation de symétrie C_{2h} et une conformation de symétrie C_s obtenue en rotant la liaison $Cm-H_{ecl}$ de 180° à partir de la conformation C_{2h} . Les résultats de calcul sur les longueurs et angles de liaison obtenus à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Un bref aperçu concernant des études de diffraction des rayons X est fait dans le chapitre 1.

Dans le chapitre 2 sont rappelées les méthodes théoriques de calcul de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous avons utilisées tout le long de notre travail.

Le chapitre 3 est essentiellement constitué d'un travail bibliographique relatif à certains travaux concernant les produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles iso types au DBD et leurs propriétés.

Dans le chapitre 4, il est présenté une étude expérimentale cristallographique à partir de la diffraction des rayons X du DBD à la température ambiante. Les traitements des données expérimentales ont été faits à partir de techniques récentes en utilisant entre autres, WINGX [7], SIR92 [8], SIR97 [9], CRYSTALS [10], CAMERON [11].

Pour terminer, le dernier chapitre concerne le calcul théorique en utilisant des techniques de calcul nouvelles de la chaîne de programme GAUSSIAN03 [12], pour déterminer les conformations possibles du DBD et ses modes de vibration. Les résultats de calcul théorique obtenus à partir de la chimie quantiques seront comparés aux résultats expérimentaux.

I-1- INTRODUCTION

Lors d'une expérience de diffraction des rayons X, c'est l'interaction entre photons incidents et électrons du matériau qui crée la diffusion des rayons X et, via des interférences destructives et constructives, le phénomène de diffraction.

Dans ce chapitre, nous rappellerons les bases de ces interactions. Cette présentation sera limitée au cadre de la théorie cinématique de la diffraction [13].

Nous commençons par le problème fondamental de la phase du facteur de structure en diffraction. Ensuite, nous présenterons les différentes méthodes utilisées pour remédier à ce défaut d'information. Hormis, la possibilité d'affiner directement les intensités observées par la méthode des moindres carrés, nous rappellerons le principe des méthodes directes qui permettent dans une certaine mesure de s'affranchir de l'information sur la phase des réflexions.

I-2- RAYONS X

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence. La plage de longueurs d'onde correspondante est comprise approximativement entre 5 pico mètres et 10 nanomètres. L'énergie de ces photons va de quelques eV (électron-volt), à plusieurs dizaines de MeV (figure I-1) [14]. La distinction entre les rayons X et les rayons gamma (qui sont de même nature et d'énergie semblable) vient de leur mode de production: les rayons X sont des photons produits par les électrons des atomes alors que les rayons gamma sont produits par les noyaux des atomes.

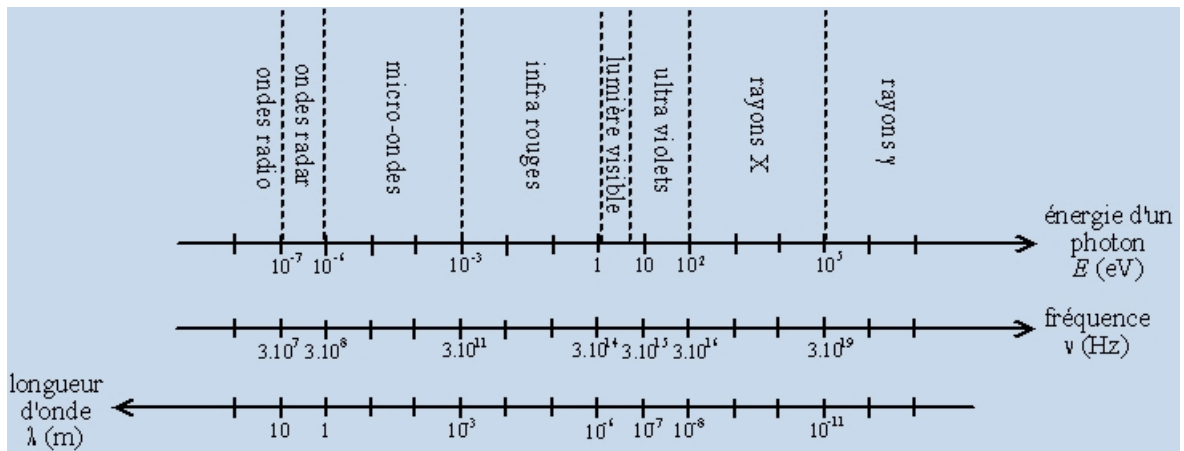


Figure I-1 : Spectre des ondes électromagnétiques

Les rayons X ont été découverts en 1895, par le physicien allemand Wilhelm Röntgen [15], qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de physique ; il les nomma ainsi. Dans son article, Il tire quatre conclusions:

- ü Les rayons X sont absorbés par la matière; leur absorption est en fonction de la masse atomique des atomes absorbants.
- ü Les rayons X sont diffusés par la matière; c'est le rayonnement de fluorescence.
- ü Les rayons X impressionnent la plaque photographique.
- ü Les rayons X déchargent les corps chargés électriquement.
- ü L'importance des rayons X vient de leurs nombreuses applications pratiques.

I-2-1- Propriétés des rayons X

Les caractéristiques principales des rayons X sont les suivantes:

- ü Ils pénètrent facilement la matière molle, la matière solide peu dense et constituée d'éléments légers comme le carbone, l'oxygène et l'azote, et ils sont facilement absorbés par la matière dure; matière solide dense constituée d'éléments lourds, c'est ce qui permet l'imagerie médicale (radiographie, scanner): ils traversent la chair et sont arrêtés par les os ;
- ü ils sont facilement absorbés par l'air et par l'atmosphère; de fait, les télescopes à rayons X (qui détectent les rayons X émis par les étoiles) doivent être placés dans des satellites, et pour les radiographies médicales, la source de rayons X doit être proche du patient ;
- ü l'ordre de grandeur de leur longueur d'onde étant celui des distances interatomiques dans les cristaux (métaux, roches...), ils peuvent diffracter sur ces cristaux. Ceci permet de faire de l'analyse chimique, et plus précisément de l'analyse de phase par diffraction de rayons X (ou radiocristallographie) ;
- ü du fait de l'énergie importante des photons, ils provoquent des ionisations des atomes, ce sont des rayonnements dits « ionisants »; ceci donne naissance au phénomène de fluorescence X, qui permet une analyse chimique, mais cela modifie aussi les cellules vivantes, une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des brûlures (radiomes) mais aussi des cancers; les personnes travaillant avec des rayons X doivent suivre une formation spécifique et être protégés et suivis médicalement (ces mesures peuvent être peu contraignantes si l'appareil est bien « étanche » aux rayons X).

I-2-2 Production des rayons X (Röntgen 1895)

Les électrons produits par l'échauffement d'un filament sont accélérés par une haute tension et bombardent une cible métallique (anode). Les interactions des électrons avec les atomes de la cible (freinage, fluorescence) produisent les rayons X (figure I-2).

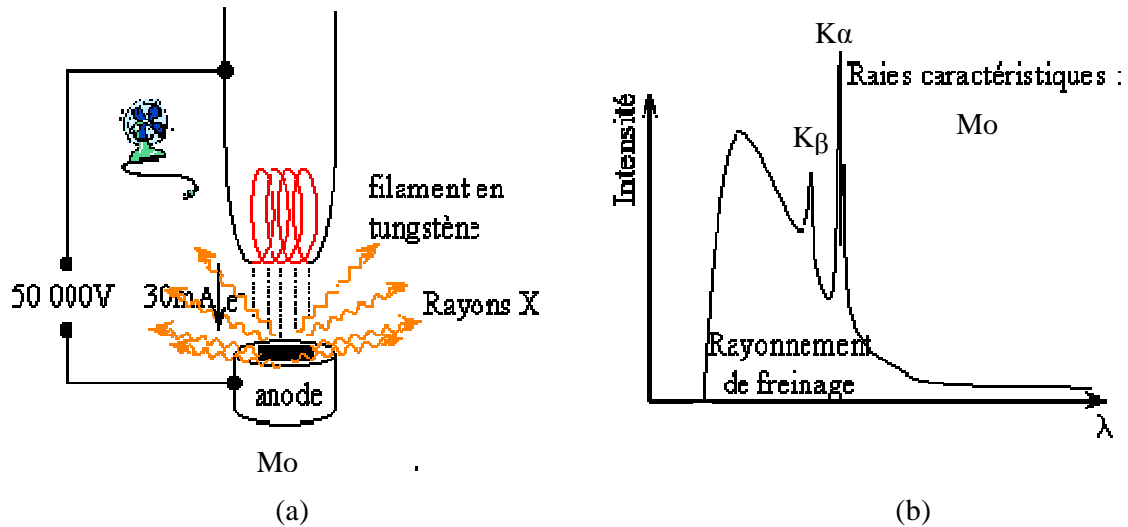


Figure 1-2 : (a) Production de rayons X, (b) Intensité du spectre RX [16].

I-3- RAYONS X EN CRISTALLOGRAPHIE

I-3-1 Qu'est-ce qu'un cristal ?

C'est un empilement de parallélépipèdes ou mailles élémentaires identiques, contenant le motif de base constitué d'atomes. Ce motif, simple pour les métaux et leurs alliages, se complique pour les composés organiques et les protéines. Un monocristal peut être considéré comme formé d'une infinité de familles de plans parallèles (figure I-3).

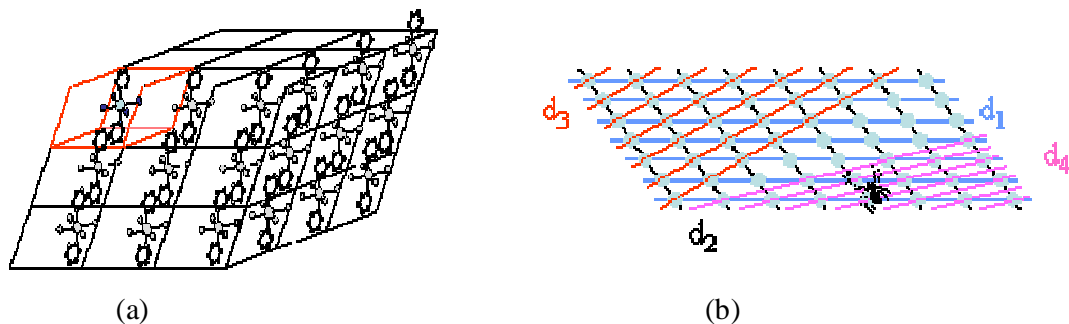


Figure 1-3 : Constitution d'un cristal.

I-3-2 Diffraction des rayons X par un monocristal

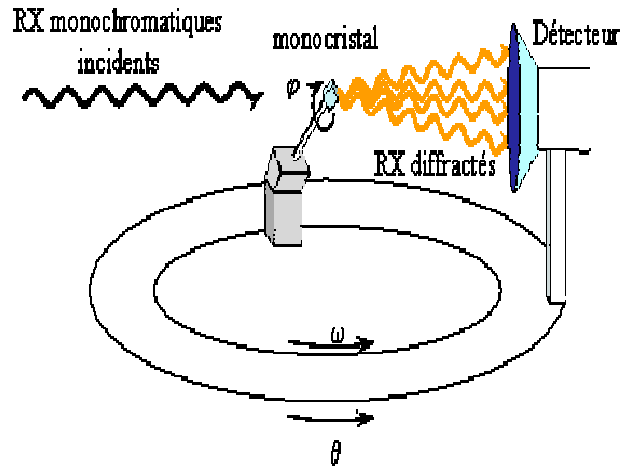


Figure I-4 : Schéma de diffraction des rayons X par un monocristal

Imaginons un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ dans toutes les directions (figure I-4) qui éclaire une famille de plans espacés de d sous un angle d'incidence θ_B . La loi de Bragg est comme suit :

$$l = 2d \sin q_B \quad (\text{I-1})$$

Où d est la distance inter réticulaire.

Si elle est satisfaite, toutes les intensités diffusées s'ajoutent et un faisceau réfléchi intense fait un angle θ_B avec les plans. C'est un phénomène d'interférences constructives appelé diffraction.

Si l'angle d'incidence θ est différent de θ_B , les interférences sont destructives et l'intensité diffractée est nulle.

Grâce à la mesure de toutes les intensités diffractées par un monocristal, il est possible de trouver la forme et la symétrie de la maille (groupe d'espace) ainsi que la position des atomes dans la maille. Une fois la position des atomes trouvée, il est facile d'en déduire les distances et les angles entre atomes.

La symétrie de la maille nous informera sur les positions relatives des différents complexes présents dans la maille. Les interactions intra et intermoléculaires nous permettront une meilleure compréhension des propriétés macroscopiques du matériau.

I-4 INTENSITES DIFFRACTEES PAR UN CRISTAL

I-4-1 Diffusion par les atomes

Le phénomène à la base de la diffraction par un cristal, est la diffusion du rayonnement par les atomes (figure I-5). On considère exclusivement une diffusion élastique (le rayonnement ne perd pas d'énergie), il s'agit donc de diffusion Rayleigh. Cette diffusion est anisotrope ; toutefois, pour une première approche, on peut considérer par approximation que cette diffusion est isotrope, c'est-à-dire que l'intensité diffusée par chaque atome est indépendante de la direction de l'espace.

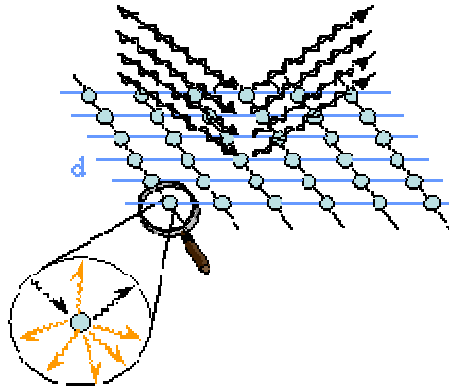


Figure I-5 : Un atome isolé diffuse les rayons X dans toutes les directions [16].

On ne considère qu'une direction de diffusion à la fois, la « direction d'observation », par exemple direction dans laquelle se trouve le détecteur ponctuel de rayonnement servant à la mesure ou emplacement donné du film photographique ou du détecteur à résolution spatiale, et donc qu'un seul vecteur de diffraction ; mais l'onde est belle et bien diffusée dans toutes les directions simultanément.

I-4-2- Facteur de diffusion atomique

L'interaction des photons avec la matière se fait essentiellement avec les électrons (figure I- 6). Ainsi, pour une intensité incidente I_i , l'intensité diffusée I_{diff} par un électron par unité d'angle solide peut s'écrire :

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \quad (I-2)$$

Avec

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \quad (I-3)$$

Où :

- r_0 est le rayon classique de l'électron,
- m et e étant la masse et la charge de l'électron,
- c la vitesse de la lumière,
- P est un facteur de polarisation dépendant de la polarisation de l'onde incidente.

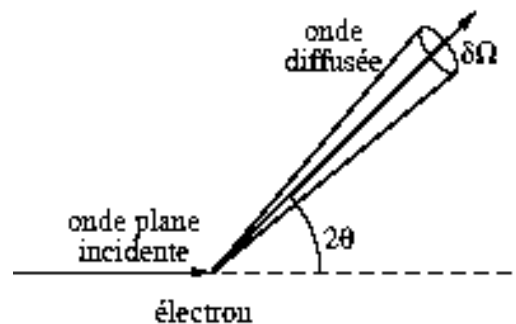


Figure I-6 : Diffusion d'une onde plane par un électron isolé (l'angle entre l'onde plane incidente et la direction de diffusion envisagée est noté 2θ).

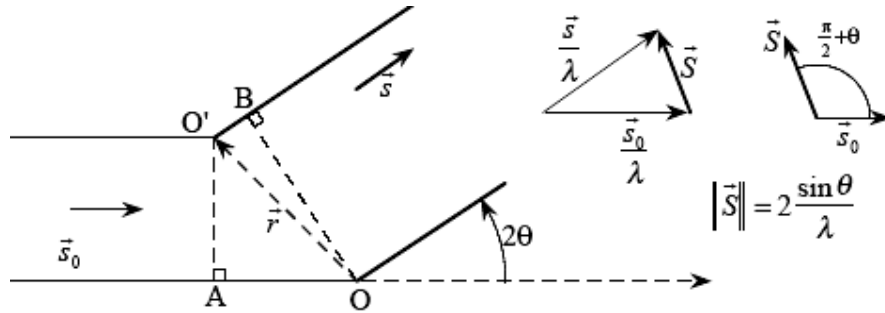


Figure I-7 : Interférence entre deux ondes diffusées en O et en O'.

Pour calculer la diffusion en provenance d'un atome, il faut tenir compte des interférences entre les ondes diffusées par tous les électrons. Lorsque deux diffuseurs interfèrent, la différence de phase entre les deux intensités diffusées s'écrit (figure I-7)

$$d = \frac{2p}{l} (O'B - OA) = \frac{2p}{l} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{s} - \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_0) \quad (I-4)$$

Où :

- \mathbf{s} et \mathbf{s}_0 sont respectivement les vecteurs unitaires définissant les ondes incidentes et diffusées.
- λ est la longueur d'onde des rayons X.

Le vecteur de diffusion, qui indique dans l'espace réciproque la direction de diffusion, est alors défini par:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{l} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{s} - \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_0) \quad (I-5)$$

et nous pouvons donc écrire :

$$d = 2 \cdot p \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r} \quad (I-6)$$

Et l'intensité totale diffusée dans la direction \hat{s} s'écrit sous la forme d'une intégrale sur l'ensemble des électrons, sur la densité électronique :

$$I_{diff} = I_0 r_0^2 p \int r(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{d}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = I_0 r_0^2 p \int r(\mathbf{r}) e^{2i\mathbf{p}\hat{s}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (\text{I-7})$$

Cette expression est générale, donc valable aussi bien pour un solide macroscopique que pour un simple atome. Mathématiquement parlant, elle exprime que l'intensité diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique, en fonction du vecteur \hat{s} de l'espace réciproque considéré.

Dans le cas d'un atome, la densité électronique possède en première approximation une symétrie sphérique, et l'intensité diffusée par un atome est appelée facteur de diffusion atomique f , et ne dépend que de $\sin\theta/\lambda$. La figure I-8 donne quelques exemples de facteurs de diffusion atomique.

Les atomes les plus lourds ont une décroissance du facteur de diffusion moins rapide, à cause de la plus grande densité électronique (relative) au centre de l'atome.

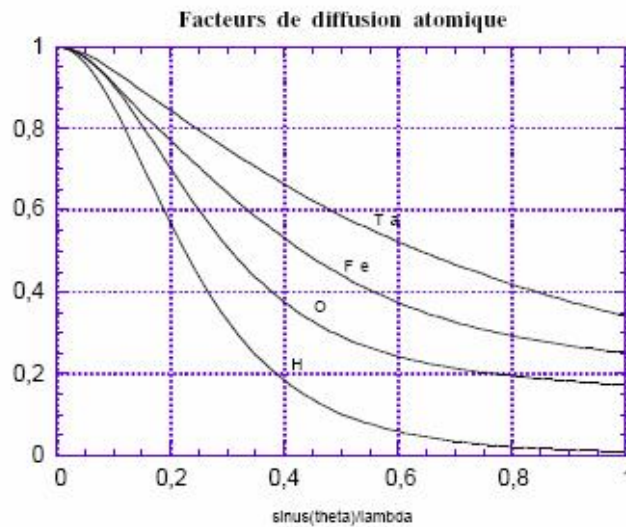


Figure I-8 : Facteurs de diffusion atomique pour quelques atomes (normalisés par rapport au nombre total d'électrons).

I-4-3 Le facteur de structure

Soit un cristal: celui-ci est décrit comme étant la répétition d'une maille, dans laquelle se trouvent des atomes i aux positions r_i . La contribution à l'amplitude diffusée par cette maille est donc proportionnelle à la somme $F(\vec{S})$ des contributions de chacun des atomes :

$$F(\vec{S}) = \sum_{\text{atomes } i} f_i \left(\frac{\sin q}{l} \right) e^{2ip\vec{S} \cdot \vec{r}_i} \quad (\text{I-8})$$

Cette somme des contributions de chaque atome peut se représenter dans le plan complexe par des vecteurs, comme le montre la figure I-9.

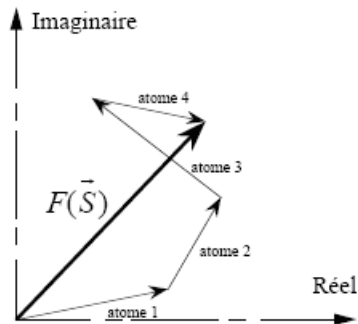


Figure I-9 : Représentation du facteur de structure dans le plan complexe, somme des contributions de chacun des atomes.

Le module de la contribution de chaque atome est directement proportionnel à son facteur de diffusion atomique. Par contre, la phase de cette contribution est a priori quelconque, et dépend de la position des atomes. Il est néanmoins possible, et même fréquent, d'avoir des restrictions sur cette phase en tenant compte des symétries de la maille. Ainsi pour une maille centrosymétrique, la somme des deux contributions $e^{2ip\vec{S} \cdot \vec{r}_i}$ et $e^{-2ip\vec{S} \cdot \vec{r}_i}$ des deux atomes symétriques est égale à $\cos(2p\vec{S} \cdot \vec{r}_i)$, donc réelle. Ainsi la phase des facteurs de structures de cristaux centrosymétriques est donc toujours 0 ou π .

Nous n'avons jusqu'ici envisagé que des atomes immobiles: en fait, si l'on tient compte de leurs vibrations, il faut tenir compte d'un facteur de température. Ce facteur permet également de tenir compte du désordre statique pouvant exister dans le matériau.

I- 4- 4 Le facteur de température

Ce facteur de température est un terme d'amortissement de l'intensité diffusée modélisant une distribution gaussienne de la position de l'atome autour de sa position d'équilibre r_i . Le facteur de structure du cristal est alors défini par:

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{\text{atomes } i} f_i \left(\frac{\sin q}{l} \right) e^{2ip\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_i} e^{-B_i \frac{\sin^2 q}{l^2}} \quad (\text{I-9})$$

Où B_i est le facteur de température isotrope de l'atome i . Pour une distribution générale, anisotrope, de l'atome autour de sa position d'équilibre, il faut 6 coefficients pour définir dans l'espace l'ellipsoïde de vibration de l'atome. Le facteur de structure s'exprime alors (Willis et Pryor (1975)) [17] :

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{\text{atomes } i} f_i \left(\frac{\sin q}{l} \right) e^{2ip\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_i} e^{-2p^t \mathbf{S} B_i \mathbf{S}} \quad (\text{I-10})$$

La matrice B_i étant définie pour l'atome i par :

$$\underline{\underline{B}} = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{12} & u_{22} & u_{23} \\ u_{13} & u_{23} & u_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I-11})$$

I- 4- 5 Le facteur de forme

Pour tenir compte de l'ensemble du cristal, il faut rajouter une somme sur l'ensemble des mailles du cristal, et l'amplitude diffusée dans la direction \mathbf{S} devient proportionnelle à :

$$A(\mathbf{S}) = \sum_{\text{maille } j} \sum_{\text{atomes } i} f_i \left(\frac{\sin q}{l} \right) e^{2ip\mathbf{S} \cdot (\mathbf{r}_i + \mathbf{R}_j)} e^{-B_i \frac{\sin^2 q}{l^2}} \quad (\text{I-12})$$

Soit :

$$A(\vec{S}) = \left(\sum_{\text{maille } j} e^{2ip\vec{S} \cdot \vec{R}_j} \right) \left(\sum_{\text{atome } i} f_i \left(\frac{\sin q}{l} \right) e^{2ip\vec{S} \cdot \vec{r}_i} e^{-B_i \frac{\sin^2 q}{l^2}} \right) = F(\vec{S}) \sum_{\text{maille } j} e^{2ip\vec{S} \cdot \vec{R}_j} \quad (\text{I-13})$$

L'amplitude diffusée est donc le produit du facteur de structure $F(\vec{S})$ et du facteur de forme

$$D = \sum_{\text{maille } j} e^{2ip\vec{S} \cdot \vec{R}_j} \quad (\text{I-14})$$

Ce dernier facteur tend, pour un cristal "infini", vers une fonction peigne de Dirac, une fonction qui est non nulle uniquement pour tous les points où \vec{K} est tel que :

$$\vec{S} \cdot \vec{a} = h \quad \text{et} \quad \vec{S} \cdot \vec{b} = k \quad \text{et} \quad \vec{S} \cdot \vec{c} = l$$

Où :

\vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs définissant le réseau du cristal, et h , k et l des nombres entiers. La diffusion se produit alors dans des directions discrètes de l'espace: c'est la diffraction.

Le vecteur de diffusion \vec{S} est alors noté \vec{H} dans le réseau réciproque :

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (\text{I-15})$$

Le facteur de forme est alors égal au nombre total de mailles du cristal N_{mailles} , pour tous les points de diffraction.

En fait, cette expression de $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, pour laquelle il y a diffraction, correspond à une condition de réflexion du faisceau incident sur un plan dense du cristal, le vecteur \vec{H} étant perpendiculaire à ce plan dense.

I – 4 - 6 Expression de l'intensité diffractée

Finalement, en tenant compte de l'ensemble des facteurs intervenant en diffraction, l'intensité diffractée est, en un noeud (hkl) donné du réseau réciproque, égale à :

$$I = \frac{I^3 e^4}{m^2 c^4} N_{\text{mailles}} LPTEF\left(\frac{\mathbf{r}}{H}\right) \quad (\text{I-16})$$

Où :

- L est le facteur de Lorentz (McIntyre et Stansfield (1988))[18].
- P est le facteur de polarisation (Kahn *et al.* (1982)) [19].
- T est le facteur de transmission qui reflète la faculté qu'a le cristal à absorber les rayons X
- E est le facteur d'extinction, qui dépend de la qualité du cristal et de l'intensité de la réflexion considérée.

Ce facteur exprime l'écart de la diffraction à une interaction purement cinématique.

Il y a deux composantes d'extinction :

- L'extinction secondaire: c'est la composante la plus importante. Lorsque le faisceau pénètre dans le cristal, une partie est diffusée par les premiers atomes rencontrés, et les plans atomiques les plus profonds vont diffracter une partie moins importante du faisceau direct. Cela s'observe tout particulièrement pour des réflexions très fortes, et dont l'intensité peut être significativement réduite.
- L'extinction primaire: celle-ci est liée à la diffraction multiple. Lorsqu'une onde est diffractée dans le cristal, la théorie cinématique suppose que le faisceau ressort sans interagir avec le réseau cristallin, alors qu'il peut être à nouveau diffracté. Il en résulte une atténuation de l'intensité diffractée.

I-5 DETERMINATION DE STRUCTURE « CLASSIQUE »

I-5-1 Problème de la phase

Nous avons vu que l'amplitude diffractée était la transformée de Fourier de la densité électronique du matériau considéré. Par conséquent, le moyen le plus simple de déterminer la structure serait de calculer la transformée de Fourier inverse sur les amplitudes diffusées.

La densité électronique obtenue permettrait de localiser directement les positions atomiques du cristal. Malheureusement, seules les intensités des scalaires, sont collectées et donc la phase du nombre complexe qu'est le facteur de structure n'est pas mesurée lors d'une simple expérience de diffraction. C'est l'un des problèmes les plus anciens de la cristallographie, et différentes méthodes sont utilisées pour compenser la non mesure de cette phase.

I-5-2 Structure par la méthode des moindres carrés

Bien qu'il ne soit pas possible de mesurer directement $F(hkl)$, la connaissance de l'intensité $|F(hkl)|^2$ peut permettre la détermination de la structure. Ainsi, si l'on connaît un modèle de la structure, il est possible de calculer le facteur de structure correspondant, et de le comparer à celui observé. La fonction suivante peut être utilisée :

$$Q = \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_{obs}| - |F_{calc}|)^2 \quad (\text{I-17})$$

Où :

F_{obs} et F_{calc} sont les facteurs de structure observé et calculé (à partir du modèle), et w_{hkl} le poids affecté à la réflexion hkl .

La minimisation de cette fonction Q est effectuée par la méthode des moindres carrés non-linéaires, et le minimum est atteint lorsque le modèle est aussi proche de la réalité que possible. Le poids affecté à chacune des réflexions permet que des réflexions plus faibles contribuent aussi à l'affinement. Un poids souvent utilisé est par exemple $w = S^{-1}$ où S est l'incertitude sur la réflexion mesurée.

La convergence du modèle est testée à l'aide du résidu R_w :

$$R_w = \frac{\sum_{h,k,l} w_{hkl} (|F_{obs}| - |F_{calc}|)^2}{\sum_{h,k,l} w_{hkl} F_{obs}^2} \quad (\text{I-18})$$

Cette méthode très largement utilisée, notamment pour les structures de matériaux inorganiques ou de petites molécules organiques. Les structures plus complexes font appel à des méthodes plus sophistiquées.

Il est également possible d'affiner une structure en utilisant non pas les facteurs de structures mais leurs carrés, les intensités observées. L'intérêt de ce choix est qu'ayant été mesurés directement, les $S(I_{obs})$ sont plus fiables et significatifs que les $S(F_{calc})$.

Les facteurs limitant de cette méthode sont par ordre d'importance: les incertitudes et erreurs sur les intensités mesurées, la précision des corrections aux intensités mesurées (absorption notamment), et éventuellement l'extinction dans le cristal (pour les raies les plus intenses).

I-5-3 Méthodes “ mathématiques ” de détermination de structure

Bien que les modules des facteurs de structure mesurés ne soient pas une image directe de la densité électronique du matériau, ils leur sont étroitement liés et il est possible de faire apparaître des relations à l'aide d'outils mathématiques.

I-5-4 Les méthodes directes

Contrairement à la méthode de Patterson qui vise à déterminer un modèle structural sans passer par l'information de phase, les méthodes directes cherchent à retrouver la phase, ou plus exactement des restrictions sur les valeurs possibles de la phase, à partir des intensités mesurées.

Nous ne ferons qu'aborder ici les principes généraux de ces méthodes. Elles reposent sur deux propriétés importantes de la densité électronique

- La densité électronique est positive en tous points (positivité)
- La structure est composée d'atomes discrets (atomicité).

Aujourd'hui la détermination de structure pour des cristaux organiques utilise très souvent une méthode directe qui est dans la plupart des cas suffisante pour obtenir la structure. Dans le cas des matériaux inorganiques, la méthode des moindres carrés est en général la méthode préférée, les symétries existant à l'échelle de la maille permettant de s'affranchir de l'information de phase pour bâtir un modèle structural. Quant aux cristaux biologiques, ils présentent en général trop d'atomes par maille pour l'utilisation des méthodes directes.

I-5-5 Affinements des structures

L'affinement a pour objet de rechercher les meilleures positions possibles des atomes. Simultanément il permet le repérage des atomes d'hydrogène. Ces derniers, trop légers, n'apparaissent pas en général avant les opérations d'affinement.

Les affinements des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotopiques et anisotropiques sont réalisés par la méthode de moindres carrés [20] en minimisant l'expression :

$$\sum w(|F_0| - K|F_c|)^2 \quad (\text{I-19})$$

Où

w est le facteur de pondération relatif à l'observation et K étant la constante d'échelle. La convergence de l'affinement des structures est contrôlée par les facteurs de reliabilité R (non pondéré) et R_w (pondéré) et par l'estimation de la variance G.O.F (Goodness of fit) ou qualité.

$$R = \frac{\sum (|F_0| - |F_c|)}{\sum |F_0|} \quad (\text{I-20})$$

$$R_w = \left\{ \frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w|F_0|^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{I-21})$$

Avec :

F_0 est le facteur de structure observé.

F_c le facteur de structure calculé.

$$GOF = \left\{ \frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{n - m} \right\}^{1/2} \quad (\text{I-22})$$

Avec :

$n-m$ est le degré de liberté. Il est défini par :

$n-m$ = nombre de réflexions – nombre de variables.

Il existe sept types de schémas de pondération, le plus utilisé est le schéma de Non-Poisson donné par les équations suivantes :

$$S(F^2) = \left[S(I)^2 + (P.F^2)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{I-23})$$

F : facteur de structure observé avec la déviation standard $S(F)$.

$S(I)$: Déviation standard de I.

$$S(F) = \frac{S(F^2)}{2.F} \quad (\text{I-24})$$

$$w = \frac{I}{S(F)^2} \quad (\text{I-25})$$

w : poids de la réflexion.

$$1/w = \frac{1}{4} \left\{ \frac{[S^2(I) + (P.I)^2]}{I} \right\} \quad (\text{I-26})$$

P est le facteur d'instabilité [21]

Les facteurs de reliabilité sont calculés sur la base des modules des facteurs de structure observés $|F_0|$ fournis par l'expérience (intensités) et sur les modules des facteurs de structure calculés $|F_c|$ faisant intervenir les facteurs de diffusion atomiques f_j dont l'expression est la suivante :

$$f_{0j} = A \exp\left(\frac{-a(\sin^2 q)}{I^2}\right) + B \exp\left(\frac{-b(\sin^2 q)}{I^2}\right) + C \quad (\text{I-27})$$

Avec les constantes A, B, C, a, b tabulées par F.H.Moore [22].

I-5-6 Modèle de corps rigide :

L'hypothèse qu'une molécule ou un groupe d'atomes se comporte comme un groupe rigide [23,24] dans un cristal est peut être le cas le plus simple d'introduction d'amplitude et de relation de phase parmi les mouvements d'atome individuel. Dans le cas du modèle du corps rigide, il est supposé que les amplitudes des vibrations internes sont beaucoup plus faibles que les vibrations externes. Ces déplacements atomiques qui sont décrits par des ellipsoïdes de vibration englobent les déplacements internes externes. L'analyse de ces ellipsoïdes atomiques se fait par trois tenseurs :

- ✓ La translation de la molécule : T.
- ✓ L'oscillation ou la libration de la molécule : L.
- ✓ La combinaison des mouvements simultanés de translation et de rotation (mouvement vis, screw) : S.

Le déplacement atomique des atomes individuels d'un groupe rigide dans une molécule par rapport à sa position moyenne peut se décomposer en un mouvement de translation et de libration pur et se traduit par :

$$\mathbf{u} = \mathbf{t} + \mathbf{a}\Lambda\mathbf{r} \quad (\text{I-28})$$

\mathbf{r} est la position d'équilibre d'un atome dans une molécule rigide quand la molécule subit une translation d'un vecteur \mathbf{t} et une rotation d'un angle α formant le trièdre direct :

$$\mathbf{u}\mathbf{u} = \mathbf{t}\mathbf{t} + \mathbf{t}\mathbf{a}\Lambda\mathbf{r} - \mathbf{r}\Lambda\mathbf{a}\mathbf{t} - \mathbf{r}\Lambda\mathbf{a}\mathbf{a}\Lambda\mathbf{r} \quad (\text{I-29})$$

La moyenne des déplacements instantanés du corps rigide conduit à :

$$\langle \mathbf{u}\mathbf{u} \rangle = T + S^T \Lambda \mathbf{r} - \mathbf{r} \Lambda S - \mathbf{r} \Lambda L \Lambda \mathbf{r} \quad (\text{I-30})$$

Avec :

$$T = \langle \mathbf{t}\mathbf{t} \rangle, \quad S = \langle \mathbf{a}\mathbf{t} \rangle, \quad L = \langle \mathbf{a}\mathbf{a} \rangle \quad (\text{I-31})$$

Les déplacements quadratiques moyens de chaque atome dans le corps rigide sont déterminés à partir des trois tenseurs T, L, et S.

I-6 CORRECTION APPORTEE AUX INTENSITES MESUREES

Les intensités mesurées sont affectées par un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction θ ; elles conduisent à deux types de correction: la correction de Polarisation et la correction de Lorentz. Les autres sont liées aux propriétés physiques [25] et à la nature du cristal. Ce sont :

- La correction d'absorption.
- La correction de température.
- La correction d'extinction.

I-6-1 La correction de polarisation

La polarisation provient des réflexions successives sur le monochromateur et sur l'échantillon et dépend du dispositif mis en œuvre et de l'angle avec lequel le faisceau est diffracté [26]. Sans monochromateur, le facteur de polarisation dû à la diffraction sur les plans réticulaire pour les rayons X est :

$$p = \frac{1 + \cos^2 2q}{2} \quad (\text{I-32})$$

Où

$2q$ est l'angle de diffraction .

Si le monochromateur est placé avant l'échantillon le facteur devient :

$$p = \frac{1 + \cos^2 2q_m \cos^2 2q}{1 + \cos^2 2q_m} \quad (\text{I-33})$$

Où

$2q_m$ est l'angle de diffraction du monochromateur.

Et pour un monochromateur placé après l'échantillon il se réduit à :

$$p = \frac{1 + \cos^2 2q_m \cos^2 2q}{2} \quad (\text{I- 34})$$

I-6-2 La correction de Lorentz

Le facteur L de Lorentz ou facteur cinématique est lié au temps de diffraction c'est-à-dire au temps que met un nœud (hkl) selon sa position par rapport à la sphère d'Ewald pour la traverser. La correction de Lorentz consiste à ramener tous les nœuds hkl au même temps de traversée.

L'expression de L dépend de la méthode de diffraction utilisée. La correction de Lorentz intervient dans l'uniformité de la durée de diffraction des taches. Pour la méthode équatoriale qu'on appelle aussi méthode cône plate adoptée par le diffractomètre utilisé, l'expression de L est la suivante [27] :

$$L = \frac{1}{\sin 2q} \quad (\text{I-35})$$

En pratique cette correction est toujours associée à la correction de polarisation. On parle couramment de la correction de « Lorentz- polarisation » désignée par le paramètre LP.

I-6-3 La correction d'absorption

L'absorption est un facteur très important à inclure dans le calcul de l'intensité d'un faisceau diffracté. L'absorption est due aux effets additifs de la diffusion et de l'effet photoélectrique, dans le cas général :

$$S_a(I) = S_d(I) + T(I) \quad (\text{I-36})$$

Avec :

$S_d(I)$ correspond à la diffusion, une partie des photons X qui ne sont ni transmis, ni absorbés est renvoyée dans toutes les directions.

$T(I)$ correspond à l'effet photoélectrique est de loin l'effet principal. Il correspond à la disparition complète des rayons X, son énergie quantique ayant été absorbée par un

électron; soit pour l'expulser complètement de l'atome et lui fournir de l'énergie cinétique s'il y a excès d'énergie (Photoélectrons), soit pour l'éjecter de sa couche et l'envoyer dans une place vacante située dans une couche supérieure. On observe des discontinuités dans les variations de $T(I)$ pour les longueurs d'onde d'absorption.

Entre ces discontinuités.

$$T(I) = KZ^4 I^3 \quad (1.37)$$

Où k est une constante, on remarque que $T(I)$ varie régulièrement d'un élément à l'autre.

II-1-INTRODUCTION

Les représentations symboliques des structures ne correspondent pas à la réalité, les électrons ne se tiennent pas en un point précis de l'espace pour former des octets. Une compréhension plus complète de la liaison chimique et de la structure des molécules demande des notions sur la théorie moderne de la structure électronique en termes de fonctions d'onde et d'orbitales. Les orbitales atomiques et moléculaires sont habituellement vues en cours de chimie physique, mais les aspects qualitatifs sont si importants pour la compréhension de la chimie organique moderne qu'un rapide rappel des résultats essentiels de la mécanique quantique est nécessaire.

Avec l'arrivée de la mécanique quantique il y a un demi-siècle, cette analogie apparut sérieusement déficiente. En effet, un principe de base de la mécanique quantique est le principe d'incertitude d'Heisenberg, qui établit qu'il n'est pas possible de déterminer simultanément à la fois la position précise d'un électron et sa quantité de mouvement. En d'autres termes, la nature est telle que nous ne pouvons déterminer la trajectoire exacte d'un électron. Le mieux que nous puissions faire est de décrire la distribution qui donne la probabilité de trouver un électron dans n'importe quelle région autour du noyau. C'est ce que fait la mécanique quantique [29]: une orbitale atomique est définie comme une fonction d'onde à un électron, ψ . A chaque point de l'espace un nombre est associé dont le carré est proportionnel à la probabilité de trouver un électron à cet endroit. Cette fonction de probabilité correspond au concept plus pratique de distribution de densité électronique.

II.2. L'EQUATION DE SCHRODINGER

II.2.1 Formulation générale

La chimie quantique consiste en l'utilisation des méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. En résolvant l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres $H\Psi = E\Psi$, où H est l'hamiltonien non relativiste, E l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde du système, il sera alors possible de déterminer toutes les informations du système étudié. Pour un système d'atomes à n électrons l'hamiltonien dans le repère de centre de masse du système s'écrit [30]

$$H = T_n + T_e + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.1})$$

Où :

- T_n est l'énergie cinétique des noyaux
- T_e est l'énergie cinétique des électrons
- $V(\vec{r}, \vec{R})$: le potentiel d'interaction électrostatique où \vec{r} représente la position des électrons et \vec{R} la position des noyaux.

Le potentiel s'écrit comme la somme de trois termes :

$$V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{II.2})$$

Où V_{ee} , V_{en} et V_{nn} sont les interactions électron-électron, électron-noyau, et noyau-noyau.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable en fonction de la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut en effet pas être résolue de manière exacte pour les systèmes moléculaire, et l'on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale.

II.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton).

Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [31] La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(r,R) = \Psi_R(r) \Phi(R) \quad (\text{II.3})$$

Où $\Phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r,R) \quad (\text{II.4})$$

Où $V(r,R)$ est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique $H_e(r;R)$ de la forme :

$$H_e(r;R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r,R) \quad (\text{II.5})$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (II.3) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e(r;R) \Psi_e(r;R) = \varepsilon(R) \Psi_e(r;R) \quad (\text{II.6})$$

La fonction d'onde $\Psi_e(\mathbf{r})$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(\mathbf{R})$, pour des positions \mathbf{R} des noyaux figés. En résolvant l'équation (II.6) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de \mathbf{R} :

$$U(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.7})$$

qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions \mathbf{R} des noyaux immobiles.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (2.6) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 + U(\mathbf{R}) \right] \Phi(\mathbf{R}) = E_N \Phi(\mathbf{R}) \quad (\text{II.8})$$

$U(\mathbf{R})$ joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations \mathbf{R} des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à $3N-6$ variables ($3N-5$ pour les molécules linéaires) dont les minimales correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de $U(\mathbf{R})$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO et par conséquent, d'élaborer des chemins réactionnels.

Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que les comportements des électrons ne sont pratiquement pas modifiés par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée, l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules :

$$H_e = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{\ell > k}^{2n} \frac{1}{r_{k\ell}} \quad (4) \quad (\text{II.9})$$

On remarque cependant que le dernier terme $\sum_{k=1}^{2n} \sum_{\ell > k}^{2n} \frac{1}{r_{k\ell}}$ est un opérateur biélectronique alors que les deux premiers sont monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction Ψ_e .

II.2.3 L'approximation orbitale

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), Ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\Psi(1,2,\dots, 2n)$.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [32], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques, de sorte que :

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \prod_{i=1}^{2n} \phi_i(i) \quad (\text{II.10})$$

Où l'indice i désigne l'orbital i

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons.

Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation. La fonction d'onde ainsi obtenue ne satisfait plus le principe de Pauli. Ce problème est alors résolu en écrivant la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit sur la base de n spin-orbitales (où $n/2$ orbitales spatiales sont combinées à deux fonctions de spin possibles). Le problème réside alors dans l'obtention des meilleures spin-orbitales pour obtenir la fonction d'onde du système à n électrons.

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

II.2.4 La méthode de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock (HF) consiste à négliger les corrélations électroniques. Les équations de HF [33] peuvent donc être considérées comme étant des équations de Schrödinger décrivant un électron se déplaçant dans un potentiel moyen créé par les noyaux et les autres électrons restant. Les valeurs propres seront les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui correspondent dans ce cas à des orbitales. Cependant, ces équations ne sont pas réellement de type valeurs propres/vecteurs propres car les fonctions sont développées sur une base de dimension finie.

La fonction d'onde totale est le produit de fonctions mono-électronique et chaque fonction mono-électronique est elle-même le produit d'une fonction de spin-orbital. Une solution numérique des équations de HF conduisant à l'obtention d'orbitales atomiques est possible pour les atomes à cause de leur symétrie sphérique (le champ de potentiel étant considéré comme sphérique); cependant sa résolution pour des systèmes polyatomiques requiert des développements supplémentaires.

La résolution de l'équation de Hartree-Fock se fait par une procédure itérative dite : procédure du champ auto-cohérent ou SCF «Self Consistant Field » [34]. La minimisation de l'énergie est effectuée par la méthode SCF, tout en respectant la contrainte d'orthonormalité des orbitales.

II.2.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.2.5.1 Théorèmes fondamentaux

La fonction d'onde d'un système à N corps $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ est un objet mathématique complexe fonction des 4N coordonnées d'espace et de spin des particules qui le composent.

Le passage obligé par une détermination aussi précise que possible de Ψ lors de la résolution approchée de l'équation de Schrödinger a été considéré comme l'une des causes des problèmes théoriques et numériques rencontrés dans l'approche ab initio post-Hartree-Fock.

Une expression relativement simple de l'énergie totale, indépendante de la fonction d'onde, peut être obtenue en fonction de la matrice densité réduite à 1 particule [$g_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$] et sa partie diagonale $r_1(\mathbf{r}_1)$, la « densité » classique] et du terme diagonal de la matrice à 2 particules, $r_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$:

$$E = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 g_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1') \right]_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_1'} d\mathbf{r}_1 - \sum_A \int \frac{Z_A}{r_{1A}} r_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \iint \frac{r_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{II.1})$$

Ayant précisé la notion de fonctionnelle – une « fonction de fonction » [35] - cette expression exacte de l'énergie nous servira de guide pour passer de la « fonctionnelle de

$$\Psi \rangle, E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi^* \rangle}{\langle \Psi | \Psi^* \rangle}, \text{ à la fonctionnelle de } \rho_1, E[r_1(\mathbf{r}_1)] = \int V(\mathbf{r}_1) r_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1.$$

Suivant le chemin tracé par Hohenberg et Kohn, on établira d'abord l'existence d'une telle formulation, simple constat d'évidence selon E. Bright Wilson, ou dialogue entre le « domaine de la fonction d'onde » et le « domaine de la densité » selon la démonstration classique. L'étape suivante sera l'établissement d'un principe variationnel pour les distributions valides ou « N-représentables » de la densité (2^{ème} théorème de HK).

Nous nous trouvons alors dans la situation de l'approche ab initio avant Roothaan: l'existence d'une solution est acquise et nous disposons d'un critère de qualité relative pour l'approcher. Il nous manque un mode opératoire, l'approche proposée par Thomas et Fermi ayant achoppé sur le problème de l'énergie cinétique. Kohn et Sham proposent un nouveau dialogue, cette fois-ci entre deux systèmes de N particules, l'un composé de fermions sans interaction mutuelle – des espèces d'électrons sans charge – soumis à un potentiel externe non spécifié a priori, l'autre étant le système réel d'électrons soumis au potentiel nucléaire. De la confrontation entre ces deux systèmes si différents, si semblables – même énergie, même distribution de la densité! – jaillit une expression formelle exacte et (en principe) accessible de l'énergie totale, échange et corrélation compris, ainsi que du potentiel dont elle dérive, un potentiel local, de même que chacune de ses composantes. La détermination pratique de cette énergie nécessite la résolution itérative d'un système d'Euler-Lagrange, selon une procédure strictement similaire dans son principe à celle de Roothaan.

II.2.5.2 Fonctionnelles d'échange- corrélation

L'expression de l'énergie selon Kohn-Sham [36] fait intervenir des termes accessibles analytiquement dans le cadre de l'approximation algébrique, plus un qui reste – et restera sans doute – inaccessible : le terme d'échange- corrélation. Si l'expression exacte du potentiel V_{XC} est inconnue, on peut néanmoins préciser un certain nombre de conditions auxquelles doivent satisfaire ses deux composantes, l'échange et la corrélation. On définira donc les caractéristiques du « trou de Fermi », résultant de l'interaction non coulombienne issue d'une densité électronique isospin, et de son pendant pour des densités de spin opposé, le « trou de Coulomb ».

La première fonctionnelle utilisable a été le potentiel d'échange de Hartree-Fock-Slater, qui possède un ensemble de caractéristiques réjouissantes : simplicité, localité, continuité, dérivabilité et, last but not least, strict respect des caractéristiques du trou de Fermi. Associé à un paramètre atomique ajustable α , il a été à l'origine de la « méthode $X\alpha$ ». La fonctionnelle d'échange-corrélation exacte étant inconnue, on utilise une fonctionnelle approchée. Nous distinguons deux grandes familles de fonctionnelles :

1. Fonctionnelles locales (LDA) :

La fonctionnelle d'échange-corrélation est prise égale à celle d'un gaz d'électrons uniforme, de densité ρ . Cette méthode est dite locale, dans le sens où la valeur de la fonctionnelle en un point de l'espace ne dépend que de la densité électronique et ne présente pas de zones inhomogènes.

la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{Xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}(\rho) dr \quad (\text{II.12})$$

Où $\epsilon_{xc}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock. On constate cependant qu'en général cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et, par conséquent, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %).

2. Fonctionnelles non-locales (GGA):

Dans le cas où la densité électronique présente des zones inhomogènes, il faudrait inclure des corrections aux méthodes locales. Celles-ci utilisent le gradient de la densité électronique aux points considérés, qui sont une mesure de l'inhomogénéité en ces points. Ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

Il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que LDA. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr \quad (\text{II.13})$$

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

Plus récemment, de nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [37] et de Perdew et Wang (PW91) [38]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [39], de Lee et Yang et Parr (LYP) [40].

Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [41]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [42].

Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr. La définition de la fonctionnelle hybride de corrélation d'échange B3LYP est :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91}. \quad (II.14)$$

Où : $a_0=0,20$, $a_x=0,72$ et $a_c=0,81$.

II.2.5.3 Codes de DFT

Un code de DFT est caractérisé par :

- ✓ Ses 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.

II.2.5.4 Signification de quelques bases gaussiennes

Il existe un grand nombre de bases de gaussiennes possibles. le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs.

On distingue plusieurs types de bases d'orbitales atomiques, Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople & al. [43,44]. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par

exemple 6-31G*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G (d). La base 6-31G* ou 6-31G (d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (Sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(p,d) signifie qu'un jeu de fonctions **p** a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes .

III-1- INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous rappèlerons certains résultats sur des molécules à 5 ou 6 atomes formant un cycle lorsque les atomes liés aux atomes du cycle ont des encombrements très voisins ou différents.

On rencontre dans cette famille de produits, de nombreux cas où existe une phase haute température où les molécules se réorientent par des sauts discrets entre plusieurs positions dans le plan défini par le cycle. Nous citerons le cas des cyclopentanes, cyclobutanes, thiacyclohexanes, cyclohexanols, thiophène et plus particulièrement celui du benzène et de ses dérivés penta ou hexasubstitués. Dans notre groupe, nous nous intéressons à l'examen de la structure cristalline, la conformation moléculaire et au comportement spectroscopique de certains de ces dérivés hexasubstitués du benzène et de certains produits polycycliques. L'étude du dibromodurène constituera l'essentiel de ce travail de mémoire.

III-2- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE : STRUCTURE DE QUELQUES CRISTAUX AROMATIQUES :

Les composés benzéniques mono ou substitués sont généralement liquide à la température ambiante (293K) ce qui fait que relativement peu de structures cristallines ont été réalisées.

Nous rappelons que les résultats obtenus par les benzènes hexasubstitués avec un même substituant donnent bien l'image d'un noyau aromatique hexagonal, mais ne permettent pas d'obtenir toute la précision souhaitée par suite de la forte agitation thermique à laquelle sont soumises ces molécules qui sont sujettes à des mouvements rapides de réorientation à 300K (et parfois à des températures bien inférieures).

Les molécules de ces composés sont soumises à une agitation thermique intense qui limite le nombre de réflexions observées.

Eveno et al 1966 [45] ont observé une diminution d'un facteur proche de 4 pour ΔH^2 lorsque la température passe de 100 à 300K dans le cas des benzènes hexasubstitués du type $C_6 X_Y (CH_3)_{6-Y}$ où X est un halogène. Cette variation indique des sauts réorientationnels de $2\pi/3$ ou $\pi/3$ et de $2\pi/6$ dans le plan moléculaire.

Le groupe de Moscou s'est intéressé aussi aux benzènes hexasubstitués par des halogènes et montré que dans la plupart des cas, ces composés cristallisaient dans le groupe $P2_1/c$ avec $Z = 2$, c'est-à-dire avec une molécule «moyenne» sur un centre de symétrie. Dans tous les cas l'axe b est très court (proche de 4 Å) indiquant que les molécules sont empilées suivant cette direction. Les structures s'interprètent en tenant compte de molécules placées en un centre de symétrie et statistiquement également réparties entre six positions à 60° [46].

Nous nous sommes intéressés aux molécules qui sont apparemment simples comme le durène et ses dérivés.

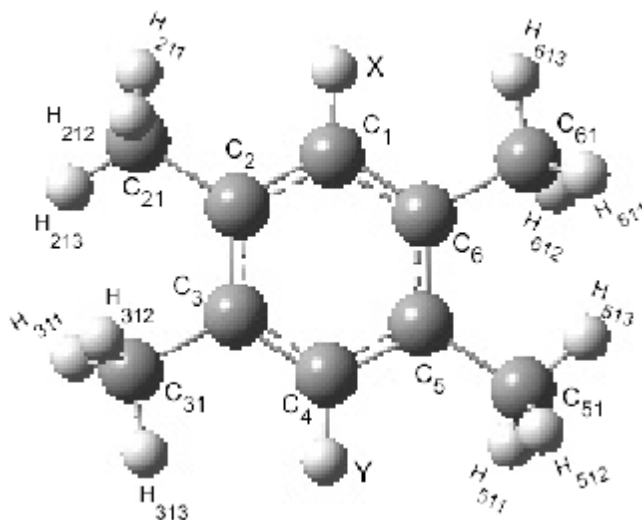


Figure III -1 : Le durène et quelques uns de ses dérivés.

(X et Y peuvent représenter soit un hydrogène, soit un halogène)

Ce n'est que dès 1933 que Robertson [47] a établi la structure cristalline du durène avec des données remarquables sur la position et les distances entre atomes de carbone. Les molécules planes sont placées dans un réseau monoclinique quasi perpendiculairement entre elles formant une structure en « arête de poisson »(figure III-2).

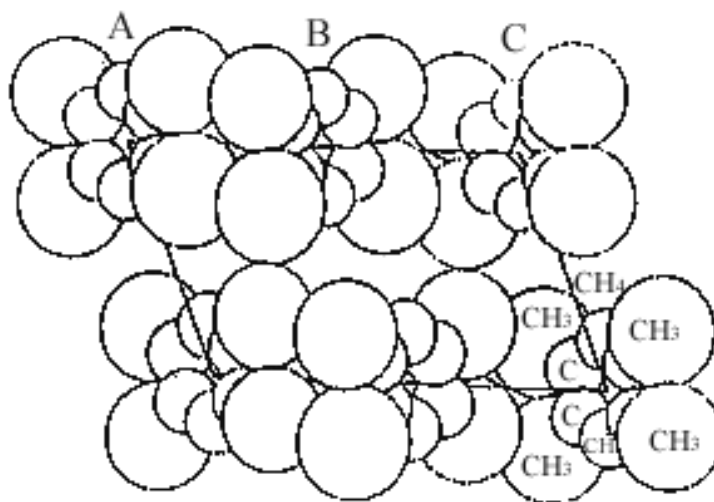


Figure III -2: Maille cristalline du durène

Prince 1973 [48] a raffiné cette structure grâce à des mesures de diffusion neutronique, 485 réflexions indépendantes ont permis de localiser les hydrogènes de CH_3 le groupe spatiale est : $P2_1/a$.

$$Z=2$$

$$a= 11,57\text{Å} \quad b= 5,77\text{Å} \quad c=7,03\text{Å} .$$

$$a=90.0000^\circ \quad b=112^\circ 93' \quad g=90.0000^\circ$$

Baudour 1974 [49] a amélioré le traitement des données de Prince en tenant compte des mouvements vibrationnels de grande amplitude des CH_3 et aussi du mouvement interne de déformation hors du plan des liaisons $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$ et obtenu un facteur d'accord final $R=0.086$. Le résultat concernant la configuration moléculaire (fig III-3) confirme l'influence des groupes CH_3 plus électropositifs que l'hydrogène: l'angle de liaison interne du cycle en face de l'hydrogène est significativement supérieur à celui placé vis-à-vis d'un CH_3 . $122^\circ 9'$ au lieu de $118^\circ 6'$. La liaison des carbones internes est allongée à 1.412Å pour les carbones portant les CH_3 par rapport aux liaisons $\text{H}-(\text{C}-\text{C})-\text{CH}_3$ qui font 1.393Å (fig III-3). Les résultats obtenus par Prince, puis Baudour pour tenir compte des librations et translations intermoléculaires ainsi que des vibrations internes de basse fréquence démontrent la prudence avec laquelle il faut utiliser les distances et angles obtenus comme

résultats d'un calcul: des différences de 0.005 Å pour les longueurs de liaison ou de 0.2° pour les angles ne sont pas significatives.

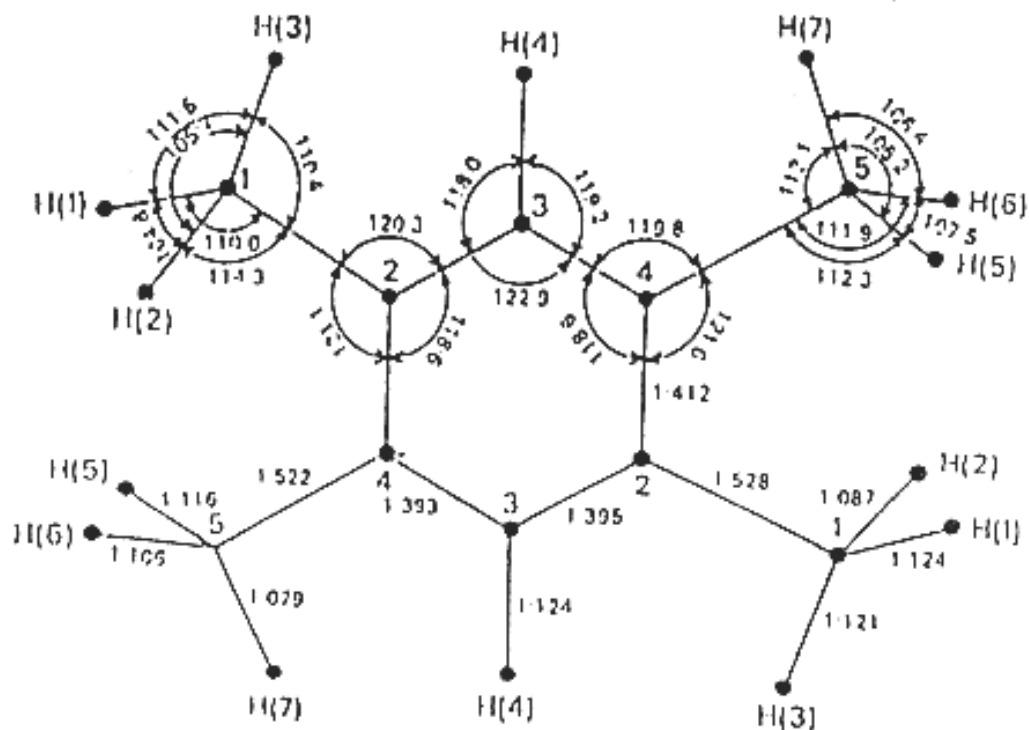


Figure III -3: Géométrie de la molécule de durène

Les travaux du groupe d'Orsay dirigé par le Dr Brot et du groupe de Rennes par le Professeur J. Meinnel ont porté sur les benzènes hexasubstitués par des méthyles et / ou des halogènes.

Pour ne citer que le dichlorodurène (DCD) un autre produit iso typique du dibromodurène (DBD), la structure a été déterminée à la température ambiante 293 K par C. Messenger un membre de ce groupe [5]

Le dichlorodurène cristallise dans le système monoclinique avec les données expérimentales suivant les paramètres ci-après:

Le groupe spatial est : $P2_1/a$

$Z=2$

$a= 17.05 \pm 0.05 \text{ \AA}$ $b= 3.96 \pm 0.02 \text{ \AA}$ $c= 8.26 \pm 0.03 \text{ \AA}$

$\alpha= 90.0000^\circ$ $\beta= 117^\circ 50 \pm 0.10$ $\gamma= 90.0000^\circ$

C. Messager a montré que le dichlorodurène se caractérise par la présence d'un désordre réorientationnel d'origine dynamique. La molécule 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. Ce qui donne une molécule ayant la symétrie sensiblement hexagonale où tous les substituants sont équivalents, occupé chacun à la fois par 1/3 de Cl et 2/3 de C_m.

En 2002 Britton & al. [6], ont déterminé la structure cristalline du diiododurène C₁₀H₁₂I₂ (DID). Ce produit cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1 avec quatre molécules par maille.

$$a = 8.152(2) \text{ \AA} \quad b = 15.622(4) \text{ \AA} \quad c = 18.080(5) \text{ \AA}$$

$$a = 86.60(1)^\circ \quad b = 86.93(1)^\circ \quad g = 75.57(1)^\circ$$

$$V = 2224.1(10) \text{ \AA}^3.$$

La structure cristalline du diiododurène se caractérise par la présence d'un désordre d'origine a priori dynamique qui se fait par des sauts de la molécule dans son plan moyen. Parmi la plupart des atomes d'iode (I) en contact avec d'autres atomes I, seulement six des distances de contact I...I sont inférieures à 4.2 Å. De ces six contacts, trois forment un triangle dans lequel toutes les distances I...I sont inférieures à 3.9 Å. La figure III-4 montre la désignation et les paramètres de déplacement anisotropes des paires désordonnées, la numérotation et les ellipsoïdes pour la molécule restante sont similaires.

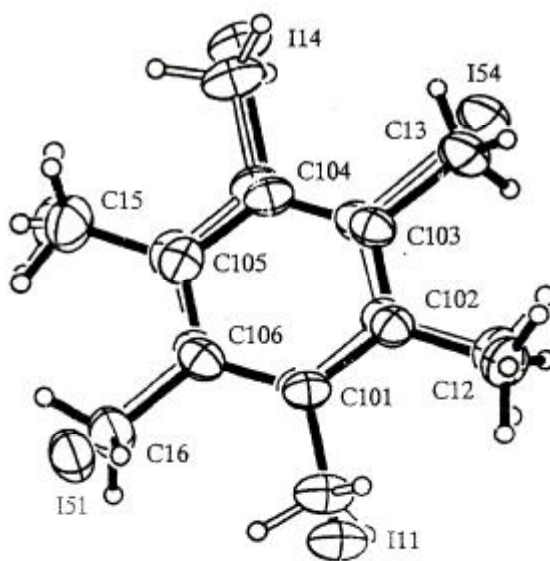


Figure III-4 : La structure cristalline du diiododurène (DID).

Pour le dibromodurène ou (1,4-dibromo-2,3,5,6-tétraméthylebenzène) $C_{10}H_{12}Br_2$ la structure cristalline a été déterminée à la température ambiante 293K. Le groupe d'espace est $P2_1/m$ avec 2 molécules par maille. Les deux molécules composant l'unité asymétrique violent la suggestion de Kikaigorodsky [50] qui prévoit que les centres de symétrie moléculaires sont liés au centre de symétrie cristallographique.

Une transition de type désordre - ordre apparaît à la température de 100K comme observé dans le dichlorodurène. Nous avons repris ce travail à partir des rayons X et nous présenterons un calcul théorique basé sur la chimie quantique faisant appel à des techniques très récentes. Ce travail fera l'objet de ce mémoire et sera présenté dans le chapitre 4 et 5.

IV-1- INTRODUCTION

Nous rappelons brièvement un certain nombre de travaux concernant la géométrie des molécules de benzènes substitués et parallèlement quelques propriétés de ces produits à l'état cristallin.

La substitution, soit par des groupes fortement donneurs (CH_3 , NH_2), soit par des accepteurs (I, Cl, Br, F,...) provoque une modification de la géométrie hexagonale du noyau benzénique en agissant sur les angles et les longueurs de liaison du cycle [51]: il y a un accroissement de l'angle endocyclique en face d'un groupement fonctionnel attracteur et par contre une diminution en face d'un groupement donneur.

Les cristaux de benzènes hexasubstitués présentent souvent une tendance à un empilement de molécules parallèles entre elles et appartiennent généralement aux systèmes monoclinique ou triclinique avec des groupes d'espace $\text{P2}_1/\text{m}$, $\text{P2}_1/\text{c}$, P-1 . Parfois, ils peuvent cristalliser dans le système hexagonal, comme c'est le cas pour le 1, 3, 5-trichloro-2, 4, 6-trifluoro-benzène [46].

Pour notre cas, 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 moléculaire autour de l'axe C_3 perpendiculaire à ce plan moyen et passant par son centre. Ce désordre est similaire à celui déjà observé dans des produits isotypes tels que le dichlorodurène appelé communément (DCD) [5] et le diiododurène (DID) [6]. Ces deux produits présentent des structures isotypes avec des désordres réorientationnels d'origine dynamique et cristallisent respectivement dans les groupes d'espace $\text{P2}_1/\text{a}$ et $\text{Z}=2$ pour le DCD et P-1 et $\text{Z}=8$ pour le DID.

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 ces substituants est occupé par $1/3$ Cl et $2/3$ C (carbone plus méthyle) ce qui donne un désordre total pour cette molécule.

Des travaux similaires sur le diiododurène entrepris par Britton et Gleason, 2002 [52] ont déterminé qu'il y a un désordre réorientationnel de 5.6% des molécules toujours autour de l'axe perpendiculaire au plan moyen de la molécule.

Nous allons montrer dans ce chapitre que le dibromodurène présente aussi le même comportement concernant le désordre réorientationnel par des sauts de la molécule dans son plan moléculaire. Ce travail concerne une étude structurale détaillée à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante avec l'effet du désordre sur le reste de la molécule et le champ cristallin. La structure de cette molécule observée par les rayons X à la température ambiante sera comparée à la conformation moléculaire trouvée par les calculs de la DFT dans le dernier chapitre.

IV-2- PREPARATION DES CRISTAUX DU DIBROMODURENE

La synthèse de certains produits dihalogénodurènes comme le dichlorodurène et le dibromodurène que nous étudions a été faite au laboratoire de chimie dirigé par le professeur J. Meinnel et Y. Carrier de l'université de Rennes 1 (France).

IV-3- STRUCTURE DU DBD A TEMPERATURE AMBIANTE

IV-3 –1- Etude expérimentale par diffraction des rayons X

Les monocristaux utilisés pour la détermination de structure furent obtenus par sublimation dont l'axe de croissance est l'axe *b* du système monoclinique.

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué au moyen d'un diffractomètre Nonius Kappa CCD utilisant un détecteur bi-dimensionnel (CCD) sur un monocristal de dimension (1.5 × 1.5 × 1.5 mm). On a utilisé la longueur d'onde $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ et un monochromateur de graphite. Ces données sont traitées en utilisant les programmes d'analyses du KappaCCD [53]. Une correction d'absorption de type semi empirique Multiscan a été faite à partir du programme SORTAV (Blessing, 1995) [54].

Les données expérimentales cristallines, à la collecte des intensités des facteurs de structure observés et aux paramètres d'affinement figurent dans les (tableaux IV-1 et IV-2).

Tableau IV-1 : Données expérimentales de détermination de structure.

Données du cristal T=293K	
Formule chimique	C10H12Br2
Masse molaire	250.13
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /m
<i>a</i> (Å)	8.93790 (29)
<i>b</i> (Å)	7.37260 (29)
<i>c</i> (Å)	9.21740 (40)
β (°)	118.873(5)
<i>V</i> (Å ³)	904.9 (11)
<i>Z</i>	2
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	3777
Taille du cristal (mm)	1.5x1.5x1.5
Densité calculée (Mg m ⁻³)	1.55
Forme du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Blanche
F(000)	237.908
<i>M</i> (mm ⁻¹)	4.609
Collecte des données	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK α ((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	3777
Nombre de réflexions indépendantes	2170
<i>R</i> _{int}	0.01
Θ _{min} (°)	2.504
Θ _{max} (°)	34.863

<i>h</i>	-13 → <i>h</i> → 13
<i>k</i>	-11 → <i>k</i> → 11
<i>l</i>	-14 → <i>l</i> → 14
Données de l'affinement	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	706
Nombre de paramètres affinés (modèle 1)	80
Nombre de paramètres affinés (modèle 2)	156
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 2s_{(I)}$
Traitement des hydrogènes	Non traités
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de <i>Chebychev</i> avec 3 paramètres (1.81 1.90 1.33)
Résolution de la structure	SIR92(Almore & al.,1994)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge &al.,2001)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin & al., 1996)

Tableau IV-2 : Résultats essentiels des affinements, soit en affinant le taux d'occupation chimique des atomes en considérant la molécule fixée où en la tournant dans son plan de $2\pi/3$.

Taux d'occupation (en $P 2_1/m$) : Molécule fixée (modèle 1).	Taux d'occupation affiné (en $P2_1/m$): Molécule tournée $2\pi/3$ dans son plan (modèle 2).
R= 5.9 %	R= 4.2 %
R_w = 5.9 %	R_w = 4.1 %
S= 0.68	S= 0.68
Densité résiduelle minimale $Dr_{min} = -0.17 \text{ e } \text{Å}^{-3}$	Densité résiduelle minimale $Dr_{min} = -0.20 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
Densité résiduelle maximale $Dr_{max} = 0.27 \text{ e } \text{Å}^{-3}$	Densité résiduelle maximale $\Delta\rho_{max} = 0.21 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
Nombre de paramètres affinés : 80	Nombre de paramètres affinés : 156
$(\Delta/s)_{max} = 0.0856$	$(\Delta/s)_{max} = 0.0541$
Coefficient extinction secondaire (Larson) : 13.03 [55]	Coefficient extinction secondaire (Larson) : 60.95 [55]

IV-3 –2- Description du diffractomètre

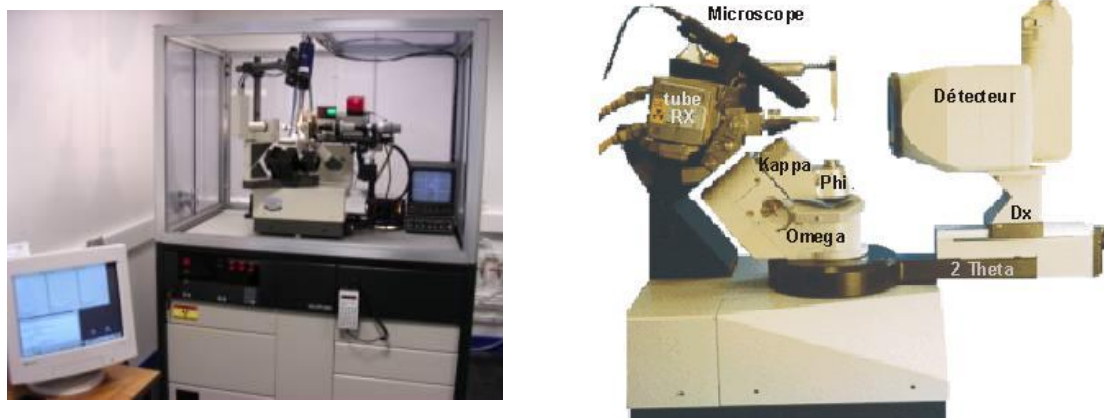


Figure VI-1 : Diffractomètre Kappa CCD

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.

IV-3 –2-1 Le goniomètre

Le cristal se trouve au centre optique de trois axes de rotation, φ , ω et χ . La position respective de ces trois axes est indiquée sur la (figure IV-1). 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 VI-3).

Tableau VI-3 : Caractéristiques du goniomètre

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

IV-3 –2-2 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 déviation de l'ordre du mm^2 . Cette section est un facteur limitant la taille des échantillons étudiés; Le cristal doit être intégralement irradié par le faisceau des rayons X.

IV-3 –2-3 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, le détecteur CCD est motorisé: Il est possible de le rapprocher ou de l'éloigner du cristal en fonction notamment de la résolution souhaitée ($25mm < Dx < 165mm$).

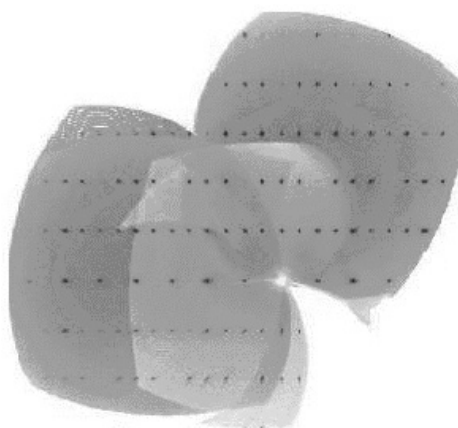


Figure VI-2 : Exemple de cliché de diffraction obtenu à partir du diffractomètre Kappa CCD avec des caractéristiques rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau VI-4 : Caractéristiques du détecteur

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

IV-3-3 Affinement de la structure

• **Modèle 1 : Affinement dans le groupe d'espace $P 2_1/m$ en affinant les taux d'occupation des atomes avec une seule molécule dans l'unité asymétrique :**

L'analyse des extinctions systématiques observées a conduit au choix non ambigu du groupe d'espace monoclinique $P2_1/m$. Ce groupe d'espace monoclinique étant centrosymétrique, il présente donc une multiplicité générale égale à 2, et il est le plus commun des substances organiques optiquement inactives.

La résolution de la structure a été faite par les méthodes directes grâce au programme SIR92 (Casarano et al. 1996) [9]. Les positions des 12 atomes de l'unité asymétrique, à l'exception des atomes d'hydrogène, ont été déduites du jeu de phases le plus probable à partir d'un ensemble de caractéristiques calculées par ce programme.

Les affinements ultérieurs par moindres carrés ont été exécutés avec le programme CRYSTALS (Watkin et al. 1996) [10] et ont porté sur 110 paramètres, ces derniers correspondent à 12 atomes (les atomes de carbone et de brome), chacun avec 3 coordonnées, 1 (puis 6) termes paramètres de déplacements atomiques, un facteur d'extinction et un facteur d'échelle. Nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev avec trois paramètres [56]. Parmi les 3777 réflexions mesurées, 706 réflexions observées dont les intensités satisfont à $I \geq 2\sigma(I)$ ont été conservées pour les affinements et affectées d'un poids unitaire ($w = 1$) au début de l'affinement et d'un poids $w = 1 / (1 + w F_0)$ en fin d'affinement. En imposant des contraintes (Tableau IV-5) sur les taux d'occupation chimiques, la planéité de la molécule, les distances et les angles de liaison, le nombre de paramètres est réduit de 110 à 80 et les affinements ont porté d'abord sur les paramètres d'occupation des atomes de la molécule.

Tableau IV-5 : liste des contraintes utilisées lors des affinements dans le groupe d'espace $P 2_1/m$.

#LIST 16:

DIST 1.8559, 0.02 = C(1) TO BR(11)

DIST 1.8559, 0.02 = C(4) TO BR(41)

DIST 1.61, 0.02 = C(3) TO C(31)

DIST 1.61, 0.02 = C(2) TO C(21)

DIST 1.61, 0.02 = C(5) TO C(51)

DIST 1.61, 0.02 = C(6) TO C(61)

PLANAR 0.01 C(1) C(2) C(3) C(4) C(5) C(6)

SUM 0.001 C(21,OCC) C(51,OCC) C(31,OCC) C(61,OCC)

SUM 0.001 BR(11,OCC) BR(41,OCC)

Après affinement du facteur d'échelle, plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacement atomiques isotrope des 12 atomes de l'unité asymétrique, suivis d'autres cycles d'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacement atomiques anisotrope conduisent à $R = 5.9 \%$, $R_w = 5.9 \%$ et $S = 0.68$.

Les atomes d'hydrogènes n'ont pas été générés géométriquement car on a observé que la molécule y était positionnée de manière désordonnée en subissant une très forte agitation thermique, et il s'avère donc que le désordre est d'origine à priori soit dynamique, soit statique. Nous constatons sur la densité électronique finale que la distance $C_{ar}-C_{ar}$ est de 2.78 \AA , ce qui correspond exactement à la distance entre deux carbones en para, du cycle benzénique, on peut donc considérer que l'axe $C_{ar}-C_{ar}$ de la molécule est dans le plan (a,c) . Des longueurs approximatives des liaisons, soit 1.70 \AA pour Substituant (C_m)- C_{ar} , on remarque qu'elles sont comprises entre les valeurs pour les distances C_m-C_{ar} (1.53) et $Br-C_{ar}$ (1.89). Ceci confirme donc le caractère désordonné de la structure.

Des mesures de résonance quadripolaire nucléaire à 293 K ou une analyse structurale à basses températures par diffraction des rayons X ou des neutrons pourraient permettre de statuer sur la nature du désordre qui consiste en des sauts moléculaires de $2\pi/3$ dans le plan benzénique. On doit donc envisager une redistribution à priori disproportionnée des sites occupés hypothétiquement par des atomes de brome et de méthyle ou des atomes de méthyle et du méthyle dans des proportions telles que le taux d'occupation de chaque site des substituants reste égal à un. On obtient donc une molécule hexasubstituée similaire à ce qui a été obtenu par D.Britton & al. [6] sur le diiododurène « pour notre cas identique à un « 'tétrabromo-tétraméthyle'-paraxylène » où chaque site est occupé à la fois « dans le temps et dans l'espace » dans des proportions inégales par un atome de brome et de méthyle ce qui fera l'objet du second modèle ou « modèle 2 ».

Tableau IV-6 : Coordonnées atomiques et fractionnaires et paramètres de déplacements atomiques équivalents avec affinement des taux d'occupation des atomes de Br et C_m (Modèle 1).

Atome	x	y	z	U _{iso}	Occupation
Br11	-0.9378(2)	-0.2500	-0.86227 (18)	0.0950	0.333(4)
Br41	-0.4518(4)	-0.2500	-0.0699 (3)	0.1132	0.227(3)
C21	-1.074(1)	-0.2500	-0.6028 (11)	0.1030	0.665(16)
C51	-0.309(1)	-0.2500	-0.3222 (13)	0.1011	0.595(16)
C31	-0.8405(7)	-0.2500	-0.2100 (7)	0.0868	0.946(14)
C61	-0.5404(12)	-0.2500	-0.6986 (12)	0.1066	0.640(16)
C1	-0.7924(12)	-0.2500	-0.6288 (11)	0.0761	0.5000
C2	-0.8645(11)	-0.2500	-0.5222 (13)	0.0737	0.5000
C3	-0.7609(13)	-0.2500	-0.3533 (12)	0.0791	0.5000
C4	-0.5852(13)	-0.2500	-0.2947 (11)	0.0793	0.5000
C5	-0.5140(11)	-0.2500	-0.3983 (13)	0.0737	0.5000
C6	-0.6185(12)	-0.2500	-0.5675 (12)	0.0714	0.5000

Les atomes du cycle benzénique ainsi que les atomes de C_m et du Br voient leurs paramètres de déplacements atomiques équivalents moyens se stabiliser respectivement à 0.0756, 0.0994 et 0.1041 Å². Les atomes de cycle benzénique présentent des paramètres de déplacements atomiques plus faibles que ceux des atomes substituants.

Un dernier cycle d'affinement des coordonnées atomiques, des paramètres de déplacement atomiques anisotropes en tenant compte de l'extinction du paramètre de Larson (1970) [55] dans le calcul du facteur de structure a conduit aux résultats finaux rassemblés dans le (tableauIV-2).

Nous observons des paramètres de déplacements atomiques élevés pour l'atome du méthyle C₆₁ avec $U(33) = 0.163(9) \text{ \AA}^2$. L'atome Br₄₁ a un paramètre de déplacement $U(11) = 0.132(3) \text{ \AA}^2$ élevé par rapport à la valeur moyenne des atomes d'halogènes. (tableauIV-7).

Tableau IV-7 : paramètres de déplacement anisotropes en (\AA^2) pour le groupe d'espace $P 2_1/m$ avec affinement des taux d'occupation des atomes de C_m et Br.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br11	0.0974 (13)	0.1046 (14)	0.0643 (9)	0.0000	0.0226 (8)	0.0000
Br41	0.132(3)	0.110(2)	0.0758 (17)	0.0000	0.0308 (15)	0.0000
C21	0.081(6)	0.093(7)	0.155(9)	0.0000	0.072(5)	0.0000
C51	0.064(6)	0.087(7)	0.15(1)	0.0000	0.052(6)	0.0000
C31	0.100(5)	0.089(4)	0.104(4)	0.0000	0.074(4)	0.0000
C61	0.122(8)	0.079(6)	0.163(9)	0.0000	0.104(7)	0.0000
C1	0.083(7)	0.052(5)	0.105(7)	0.0000	0.054(6)	0.0000
C2	0.072(6)	0.057(6)	0.106(7)	0.0000	0.053(6)	0.0000
C3	0.095(8)	0.059(6)	0.100(8)	0.0000	0.058(6)	0.0000
C4	0.098(8)	0.055(6)	0.104(7)	0.0000	0.063(6)	0.0000
C5	0.077(6)	0.051(5)	0.105(7)	0.0000	0.053(6)	0.0000
C6	0.085(7)	0.053(5)	0.100(7)	0.0000	0.063(6)	0.0000

- **Modèle 2 : Affinement dans le groupe d'espace $P 2_1/m$ en considérant l'unité asymétrique assimilée à une double molécules avec des rotations de $2\pi/3$ dans son plan.**

Les mêmes affinements ont été repris avec la méthode des moindres carrés dans le groupe d'espace $P 2_1/m$. Mais cette fois-ci, nous avons considéré la molécule faire des sauts de $2\pi/3$ dans son plan pour donner une conformation identique à un dédoublement de la molécule similaire à "un tétrabromo-tétraméthyle"-paraxylène". Les affinements ont porté sur les taux d'occupation des atomes de Br et de C_m . Les taux d'occupation de chacun des sites halogène-méthyles sont dans des proportions voisines de $1/3\text{Br}$ et $2/3C_m$, $1/2\text{Br}$ et $1/2C_m$, dans deux paires de ces sites mais les autres sites halogène-méthyles ont des proportions différentes dans leurs taux d'occupation. Les méthyles constituant les deux autres sites sont dans des proportions identiques d'occupation pour chacun des substituants mais avec un taux d'occupation pour chacun de ces sites significativement supérieur à un.

Afin de mieux élucider cette disproportion des taux d'occupation dans chacun de ces sites d'occupation, des mesures de diffraction des rayons X et des neutrons à basse température sont nécessaires.

Les affinements avec le programme CRYSTALS (Watkin et al. 1996) [10] ont porté sur les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement anisotropes avec des contraintes imposées cette fois-ci uniquement sur la planéité de la molécule, les distances et les angles de liaison (TableauIV-8)

TableauIV-8 : Liste des contraintes utilisées dans les affinements pour le modèle 2 avec les taux d'occupation affinés pour Br et C_m dans le cas de la molécule faisant une rotation de $2\pi/3$.

```
#LIST 16:
DIST 1.8500000, 0.05 = C (1) TO BR (11)
DIST 1.8500000, 0.05 = C (4) TO BR (41)
DIST 1.850000, 0.05 = C (33) TO BR (331)
DIST 1.85000, 0.05 = C (66) TO BR (661)
DIST 1.39, 0.01= C (1) TO C (2), C (2) TO C (3), C (3) TO C (4), C (4) TO C (5)
CONT C (5) TO C (6), C (6) TO C (1)
DIST 1.39, 0.01= C (11) TO C (22), C (22) TO C (33), C (33) TO C (44), C (44)
TO C (55)
CONT C (55) TO C (66), C (66) TO C (11)
DIST 1.48, 0.03= C (11) TO C (111)
DIST 1.48, 0.03= C (44) TO C (441)
DIST 1.48, 0.03= C (3) TO C (31)
DIST 1.48, 0.03= C (6) TO C (61)
DIST 1.48, 0.03= C (2) TO C (21)
DIST 1.48, 0.03= C (5) TO C (51)
DIST 1.48, 0.03= C (22) TO C (221)
DIST 1.48, 0.03= C (55) TO C (551)
PLANAR 0.005 C (1) C (2) C (3) C (4) C (5) C (6)
PLANAR 0.005 C (11) C (22) C (33) C (44) C (55) C (66)
ANGLE 122.7, 0.3= C (6) TO C (1) TO C (2)
ANGLE 118.85, 0.3= C (6) TO C (1) TO BR (11)
ANGLE 118.45, 0.3= C (2) TO C (1) TO BR (11)
ANGLE 116.3, 0.3= C (66) TO C (11) TO C (22)
ANGLE 121.85, 0.3= C (66) TO C (11) TO C (111)
```

ANGLE 121.85, 0.3= C (22) TO C (11) TO C (111)
ANGLE 116.3, 0.3= C (1) TO C (2) TO C (3)
ANGLE 121.85, 0.3= C (1) TO C (2) TO C (21)
ANGLE 121.85, 0.3= C (3) TO C (2) TO C (21)
ANGLE 116.3, 0.3= C (11) TO C (22) TO C (33)
ANGLE 121.85, 0.3= C (11) TO C (22) TO C (221)
ANGLE 121.85, 0.3= C (33) TO C (22) TO C (221)
ANGLE 116.3, 0.3= C (2) TO C (3) TO C (4)
ANGLE 121.85, 0.3= C (2) TO C (3) TO C (31)
ANGLE 121.85, 0.3= C (4) TO C (3) TO C (31)
ANGLE 122.7, 0.3= C (22) TO C (33) TO C (44)
ANGLE 118.85, 0.3= C (22) TO C (33) TO BR (331)
ANGLE 118.45, 0.3= C (44) TO C (33) TO BR (331)
ANGLE 122.7, 0.3= C (3) TO C (4) TO C (5)
ANGLE 118.85, 0.3= C (3) TO C (4) TO BR (41)
ANGLE 118.45, 0.3= C (5) TO C (4) TO BR (41)
ANGLE 116.3, 0.3= C (33) TO C (44) TO C (55)
ANGLE 121.85, 0.3= C (33) TO C (44) TO C (441)
ANGLE 121.85, 0.3= C (55) TO C (44) TO C (441)
ANGLE 116.3, 0.3= C (4) TO C (5) TO C (6)
ANGLE 121.85, 0.3= C (4) TO C (5) TO C (51)
ANGLE 121.85, 0.3= C (6) TO C (5) TO C (51)
ANGLE 116.3, 0.3= C (44) TO C (55) TO C (66)
ANGLE 121.85, 0.3= C (44) TO C (55) TO C (551)
ANGLE 121.85, 0.3= C (66) TO C (55) TO C (551)
ANGLE 116.3, 0.3= C (1) TO C (6) TO C (5)
ANGLE 121.85, 0.3= C (1) TO C (6) TO C (61)
ANGLE 121.85, 0.3= C (5) TO C (6) TO C (61)
ANGLE 122.7, 0.3= C (11) TO C (66) TO C (55)
ANGLE 118.85, 0.3= C (11) TO C (66) TO BR (661)
ANGLE 118.45 , 0.3= C(55) TO C(66) TO BR(661)
SUM = 0.0001 BR(11,OCC) TO C(111,OCC)
SUM = 0.0001 BR(41,OCC) TO C(441,OCC)
SUM = 0.0001 C(31,OCC) TO BR(331,OCC)

SUM = 0.0001 C(61,OCC) TO BR(661,OCC)

SUM = 0.0001 C(51,OCC) TO C(551,OCC)

SUM = 0.0001 C(21,OCC) TO C(221,OCC)

Ces affinements ont conduit à des paramètres de déplacements équivalents proches du modèle précédent (Tableau IV-9) avec des valeurs moyennes de 0.0940, 0.1993 et 0.3040 Å² respectivement pour les atomes du cycle, de brome et de méthyle.

Tableau IV-9 : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres isotropes (Å²) à 293K.

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j a^i a^j a_i a_j$$

Atome	x	y	z	U _{iso}	Occupation
Br11	0.9384 (3)	0.2500	0.8629 (3)	0.0945	0.657(14)
C111	0.903(4)	0.2500	0.809(5)	0.5581	0.5 (1)
Br41	0.4508 (6)	0.2500	0.0678(8)	0.1030	0.40 (2)
C441	0.462(3)	0.2500	0.098(4)	0.3529	0.78 (11)
C31	0.845(2)	0.2500	0.239(3)	0.3580	0.99 (11)
Br331	0.8399 (8)	0.2500	0.2051 (14)	0.1000	0.208(16)
C61	0.5432 (18)	0.2500	0.693(2)	0.0953	0.94 (14)
Br661	0.521(3)	0.2500	0.700(4)	0.2987	0.10 (2)
C51	0.311(4)	0.2500	0.323(2)	0.3035	0.77 (4)
C551	0.309(2)	0.2500	0.3230 (17)	0.0750	0.77 (4)
C21	1.076(2)	0.2500	0.6060 (19)	0.0821	0.81 (3)
C221	1.069(4)	0.2500	0.588(3)	0.2300	0.81 (3)
C1	0.7945 (12)	0.2500	0.6293 (15)	0.0732	0.5000
C2	0.8728 (15)	0.2500	0.5281 (14)	0.0619	0.5000
C3	0.7689 (16)	0.2500	0.3584 (16)	0.0668	0.5000
C4	0.5940 (13)	0.2500	0.3001 (15)	0.0625	0.5000
C5	0.5157 (14)	0.2500	0.4014 (17)	0.0634	0.5000
C6	0.6200 (13)	0.2500	0.5714 (14)	0.0632	0.5000
C11	0.7909 (18)	0.2500	0.6255 (17)	0.0819	0.5000
C22	0.8608 (16)	0.2500	0.5180 (18)	0.0963	0.5000
C33	0.7492 (13)	0.2500	0.3493 (15)	0.0910	0.5000
C44	0.5739 (17)	0.2500	0.2818 (17)	0.1037	0.5000
C55	0.5040 (17)	0.2500	0.3892 (16)	0.1040	0.5000
C66	0.6148 (19)	0.2500	0.5574 (18)	0.0860	0.5000

Dans ce modèle nous observons que les paramètres de déplacement sont significativement différents pour chacun des substituants de même nature et que l'atome Br₆₆₁ est fortement agité suivant la diagonale de l'ellipsoïde de ($U_{11}= 0.37 (8) \text{ \AA}^2$ $U_{22}= 0.39(9) \text{ \AA}^2$ et $U_{33}= 0.29 (6) \text{ \AA}^2$) par rapport à la valeur moyenne des atomes d'halogènes (figure IV-5). Aussi le méthyle C₁₁₁ présente une forte agitation thermique ($U_{11}= 0.8(3) \text{ \AA}^2$) plus importante comparée aux autres valeurs diagonales de l'ellipsoïde thermique ($U_{22}= 0.29(11) \text{ \AA}^2$ $U_{33}=0.19(9) \text{ \AA}^2$). Dans la (figure IV-5) est montrée la nette dispersion de la densité électronique des atomes de Br₆₆₁ et C₁₁₁ par rapport aux autres atomes de la molécule, bien que les autres carbones méthyles présentent aussi une grande agitation thermique suivant la diagonale de l'ellipsoïde avec un paramètre de déplacement important suivant U_{11} pour les atomes C₄₄₁= $0.43(13) \text{ \AA}^2$ C₃₁= $0.54(13) \text{ \AA}^2$ (tableau IV-10).

Tableau IV-10 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes du modèle 2

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br11	0.0968 (15)	0.1048 (16)	0.0635 (12)	0.0000	0.0223 (9)	0.0000
C111	0.8 (3)	0.29 (11)	0.19 (9)	0.0000	-0.13 (9)	0.0000
Br41	0.121(4)	0.100(4)	0.071(3)	0.0000	0.0310 (19)	0.0000
C441	0.43 (13)	0.3 (1)	0.12 (4)	0.0000	-0.01 (3)	0.0000
C31	0.54 (13)	0.34 (7)	0.37 (8)	0.0000	0.36 (9)	0.0000
Br331	0.108(8)	0.104(7)	0.114(7)	0.0000	0.074(6)	0.0000
C61	0.092(15)	0.052(12)	0.174(18)	0.0000	0.089(12)	0.0000
Br661	0.37 (8)	0.39 (9)	0.29 (6)	0.0000	0.27 (7)	0.0000
C51	0.09 (4)	0.34 (7)	0.4 (1)	0.0000	0.08 (4)	0.0000
C551	0.068(16)	0.053(9)	0.111(12)	0.0000	0.048(11)	0.0000
C21	0.084(19)	0.059(9)	0.134(17)	0.0000	0.077(15)	0.0000
C221	0.10 (3)	0.27 (5)	0.29 (6)	0.0000	0.07 (3)	0.0000
C1	0.10 (4)	0.009(9)	0.10 (4)	0.0000	0.04 (3)	0.0000
C2	0.11 (3)	0.01 (1)	0.09 (2)	0.0000	0.07 (2)	0.0000
C3	0.10 (2)	0.027(15)	0.07 (2)	0.0000	0.041(18)	0.0000
C4	0.11 (3)	0.039(18)	0.065(15)	0.0000	0.058(16)	0.0000
C5	0.040(15)	0.08 (3)	0.10 (3)	0.0000	0.054(17)	0.0000
C6	0.08 (4)	0.07 (2)	0.063(17)	0.0000	0.05 (2)	0.0000
C11	0.05 (4)	0.12 (3)	0.09 (4)	0.0000	0.04 (3)	0.0000
C22	0.025(13)	0.13 (3)	0.12 (4)	0.0000	0.028(17)	0.0000
C33	0.07 (2)	0.10 (3)	0.14 (4)	0.0000	0.08 (2)	0.0000
C44	0.08 (2)	0.09 (4)	0.14 (4)	0.0000	0.05 (2)	0.0000
C55	0.13 (4)	0.03 (3)	0.10 (4)	0.0000	0.01 (3)	0.0000
C66	0.09 (3)	0.01 (4)	0.18 (4)	0.0000	0.09 (3)	0.0000

Les autres cycles d'affinement, qui ont porté sur les positions atomiques et les paramètres de déplacements atomiques anisotropes, ont donné une distribution statistique de la densité électronique avec un taux d'occupation global légèrement égal à un pour les couples d'atomes (C_m , Br) occupant en même temps chacun des sites, et différent de un pour les couples d'atomes de carbone (C_m , C_m).

La suite des affinements a porté sur les paramètres de déplacement atomiques anisotropes, les positions atomiques et l'extinction secondaire du paramètre de Larson (1970) [55] de tous les atomes de l'unité asymétrique avec 156 paramètres et a conduit à des résidus de la carte de synthèse de Fourier différence $Dr_{min} = -0.20 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ et $Dr_{max} = 0.21 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, un facteur de qualité ou goodness-of-fit $S=1.079$ et des facteurs d'accord $R= 4.2 \%$ et $R_w = 4.1 \%$.

IV-3-4 Discussion

L'affinement de la structure du dibromodurène (DBD) à température ambiante a été réalisé dans le groupe d'espace $P2_1/m$ avec deux molécules par maille. Comme mentionné ci-dessus, ces deux molécules composant l'unité asymétrique violent la suggestion de Kikaigorodsky qui prévoit que les centres de symétrie moléculaires sont liés au centre de symétrie cristallographique. Ceci s'explique par un désordre dont la nature (statique ou dynamique) reste à être élucidée, même si la deuxième hypothèse apparaît la plus probable, considérant l'existence d'un désordre dynamique similaire dans des composés isomorphes. Dans ce cadre, la molécule effectuerait des mouvements réorientationnels de $2\pi/3$ dans le plan benzénique. Deux types d'affinement ont été menés. Premièrement « modèle 1 » en affinant les taux d'occupations des substituants avec des contraintes géométriques molles (distances et angles inter atomiques, planéité) en considérant que la molécule fait des sauts indiscernables dans son plan.

Deuxièmement « modèle 2 » en libérant les affinements des occupations en considérant que l'unité asymétrique est constituée par un dédoublement de la molécule, les autres conditions d'affinement étant inchangées par rapport au modèle 1.

Cristallographiquement, le modèle 2 s'avère plus pertinent que le modèle 1: le facteur d'accord R est inférieur de 1.7 points; les résidus sont assez proches, en réalité légèrement inférieurs, même si le nombre de paramètres affinés (156) est supérieur au modèle 1 (80). Dans l'hypothèse d'un désordre dynamique (sauts de $2\pi/3$ dans le plan moléculaire), les molécules étant considérées comme des entités rigides, l'unité

asymétrique consiste en une double molécule. Nous avons imposé en $P2_1/m$ des contraintes sur les occupations compatibles avec une molécule doublée du DBD « deux molécules indépendantes », en affinant avec la molécule doublée les taux d'occupation et en imposant à leur somme de rester égale à 1. Nous avons mis en œuvre cette approche avec succès, confirmant des taux d'occupation dans les limites des incertitudes standard. C'est la raison pour laquelle la description structurale du dibromodurène sera basée sur le modèle 2 en $P2_1/m$.

IV-3-5 Description de la structure

La structure cristalline du 1,4 – dibromo 2,3,5,6-tetraméthylebenzène (DBD) peut être décrite de la façon suivante : les molécules sont empilées parallèlement entre elles –formant donc des colonnes selon $[010]$ – dans une colonne les plans moléculaires sont confondus avec le plan $(0\ 1\ 0)$ puisque leur normale commune fait un angle de 0° avec l'axe cristallographique b . Ce type d'empilement est observé dans la plupart des benzènes hexasubstitués par des halogènes [57] [58]. Les molécules du DBM sont situées exactement à l'aplomb les unes par rapport aux autres suivant la direction $[010]$. La plus courte distance de contact ($\text{Br} - \text{Br} = 5.2317 \text{ \AA}$) et (3.70 \AA) distance de Van der Waals suivant cette direction d'origine halogène – halogène assure l'empilement cristalline.

Les atomes du cycle aromatique ainsi que les substituants sont tous contenus dans le plan moyen de la molécule, aucune déviation n'est observée par rapport à ce plan moyen de la molécule. Ce plan moyen est le plan (ac) (figure IV-3). Cette planéité est fréquemment rencontrée dans des composés isotypes [5].

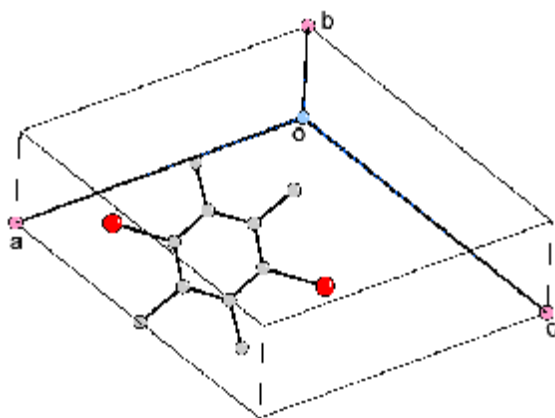


Figure IV-3 : Vue de la molécule du DBD dans le plan (ac) .

Le désordre moléculaire qui pourrait consister en une réorientation par des sauts de $2\pi/3$ dans son plan moyen expliquerait la superposition exacte des cycles benzéniques et se traduit par les valeurs moyennes des longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$, $C_{ar}-C_m$ et $C_{ar}-Br$ respectivement égales à 1.395, 1.555 et 1.863Å qui sont proches de celles déjà répertoriées dans la littérature (figure IV-4 et IV-5). La superposition des cycles benzéniques au cours des réorientations de la molécule qui se ferait par des sauts de $2\pi/3$ dans son plan donnerait des sites occupés en moyenne à la fois par des atomes de brome et de méthyle et des méthyles-méthyles dans des proportions qui restent à élucider par d'autres mesures à basse température.

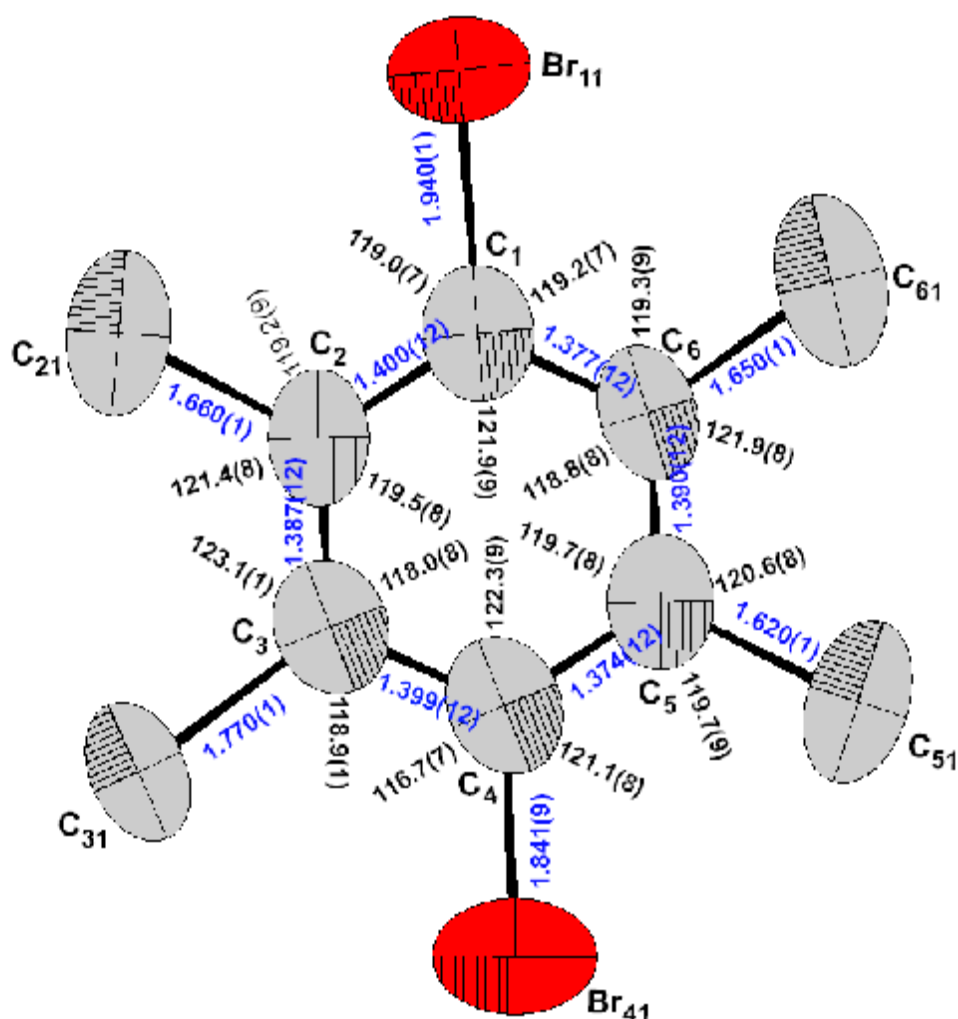


Figure IV-4 : Représentation du DBD avec une seule molécule dans l'unité asymétrique suivant la direction [0 1 0] : conformation de la molécule avant la rotation de $2\pi/3$

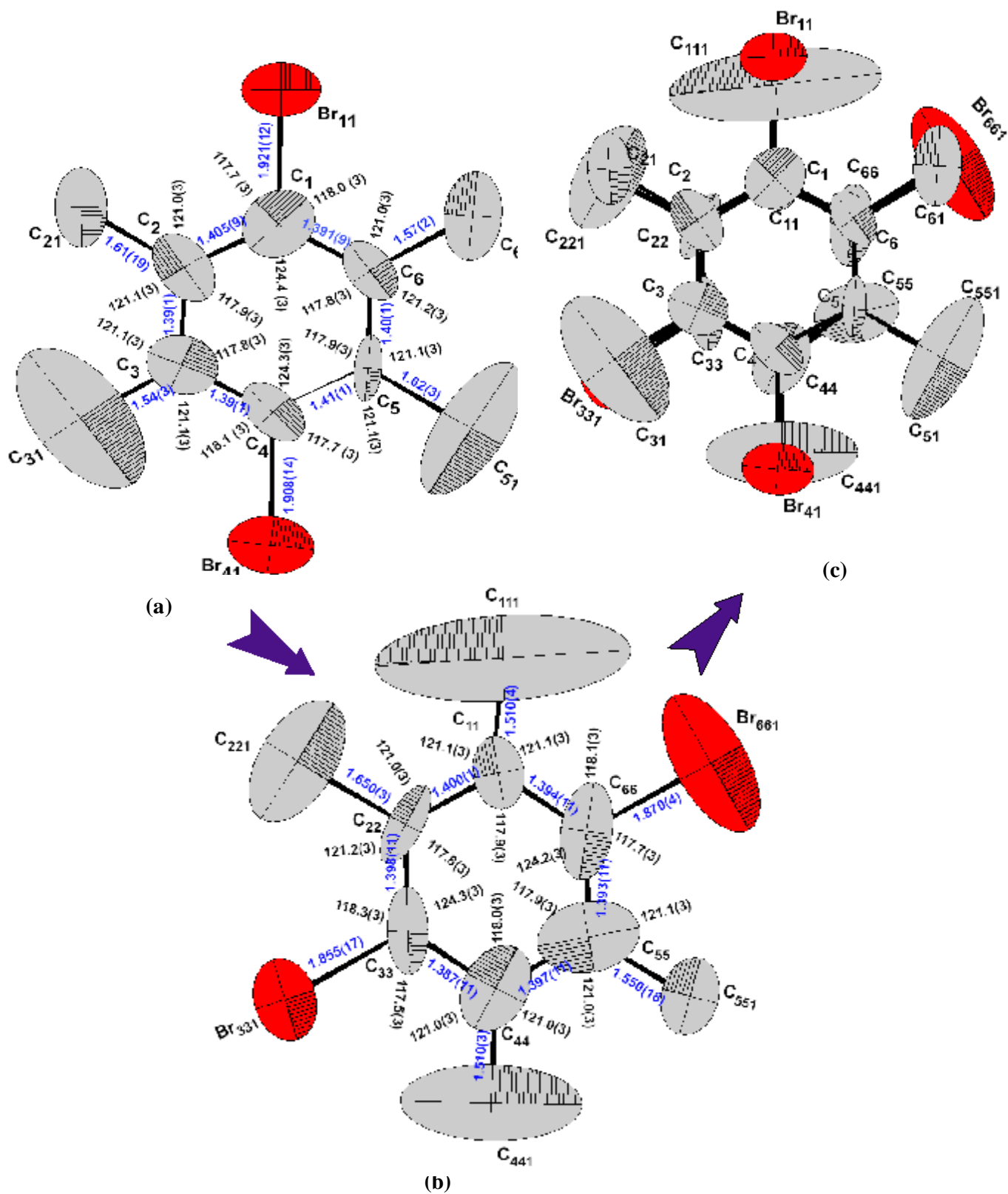


Figure IV-5 : Représentation de la molécule suivant la direction $[0\ 1\ 0]$ avec des taux d'occupations affinés pour le Br et le C_m dans le cas de la molécule faisant une rotation de $2\pi/3$

Les figures IV-5 (a) et IV-5 (b) schématisent les deux molécules séparées après leurs superpositions ou leurs rotations de $2\pi/3$ pour donner la figure IV-5(c) représentant la superposition des deux molécules.

Nous avons calculé le meilleur plan moyen passant à travers les atomes de carbone et de brome en utilisant le sous programme MOLAX de CRYSTALS. L'angle entre la normale à ce plan moléculaire est de 180° par rapport à l'axe b, et 90° par rapport aux axes a et c (figure IV-6).

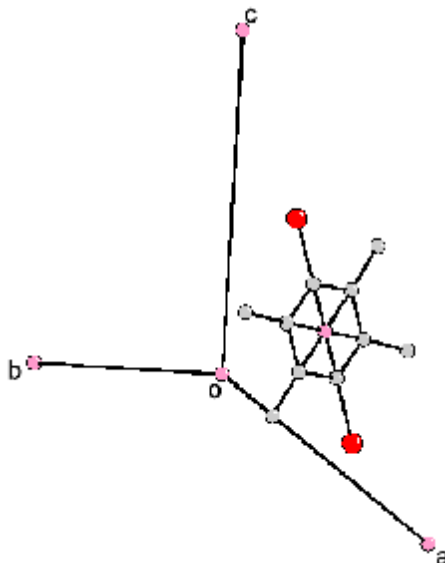


Figure VI-6 : Figure de la molécule indiquant son orientation par rapport aux axes cristallographiques.

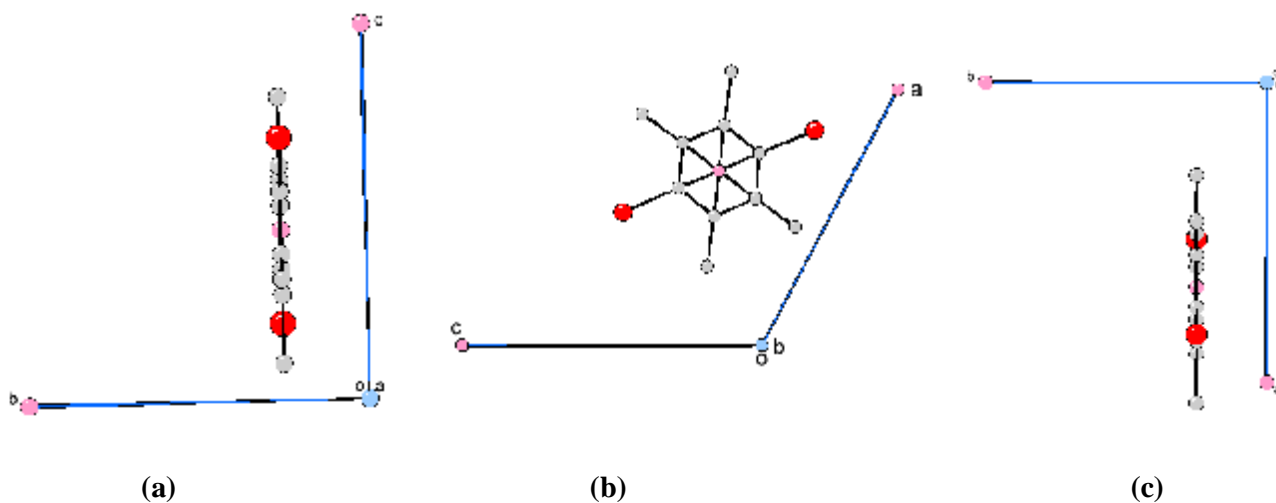


Figure VI-7 : Vues de la molécule du dibromurène selon les direction (a): [100], (b): [010], (c):[001].

La figure IV-7 donne une vue de la molécule suivant les directions (a): [100], (b): [010], (c): [001]. La figure IV-8 indique des projections de la structure dans les plans : (a) : (100), (b) :(010), (c) :(001).

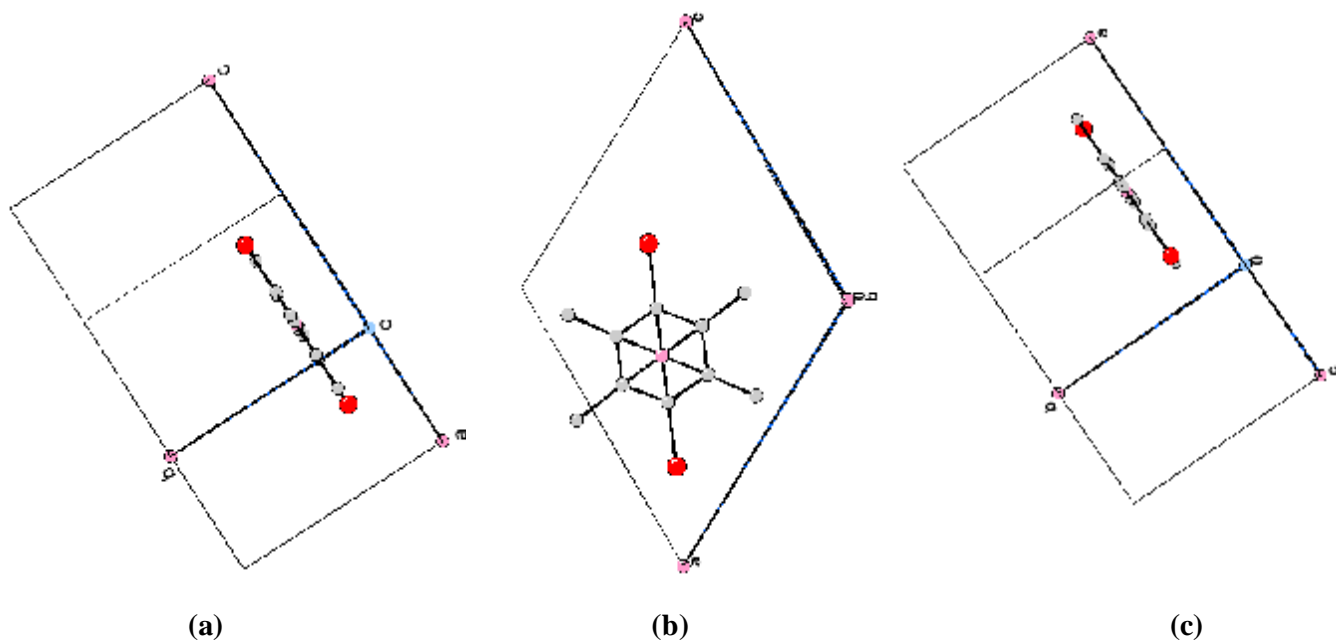


Figure VI-8 : Projection de la molécule du DBD dans les plans (a) : (100), (b) :(010), (c) :(001)

La figure IV-9 –a montre une vue de l'unité asymétrique selon les trois directions [100], [010] et [001]. La figure IV-9-b donne une vue selon les plans (a):(110), (b):(100), (c) :(010), (d) :(001).

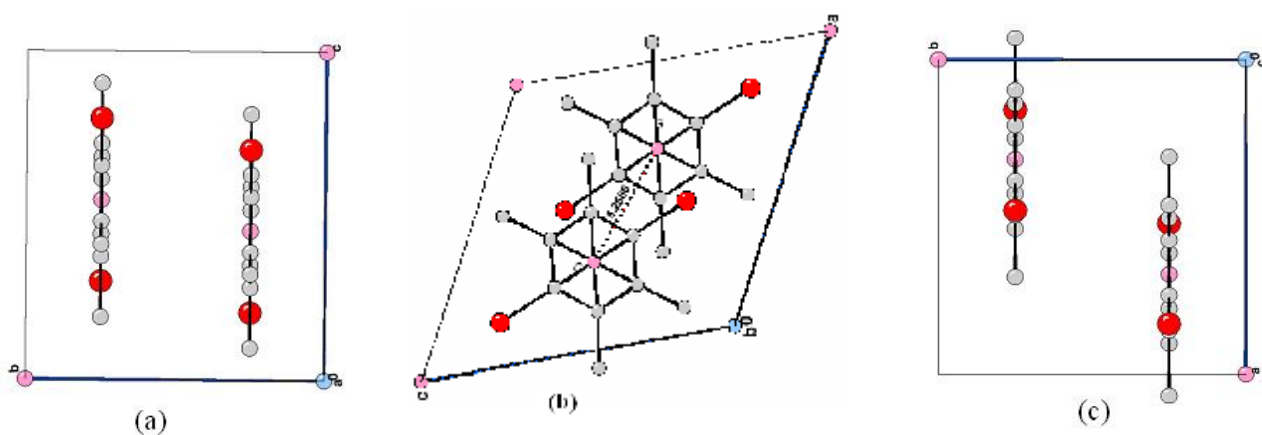


Figure VI-9- a : D'autres vues de l'unité asymétrique du DBD selon les directions (a) : [100], (b) : [010], (c) : [001].

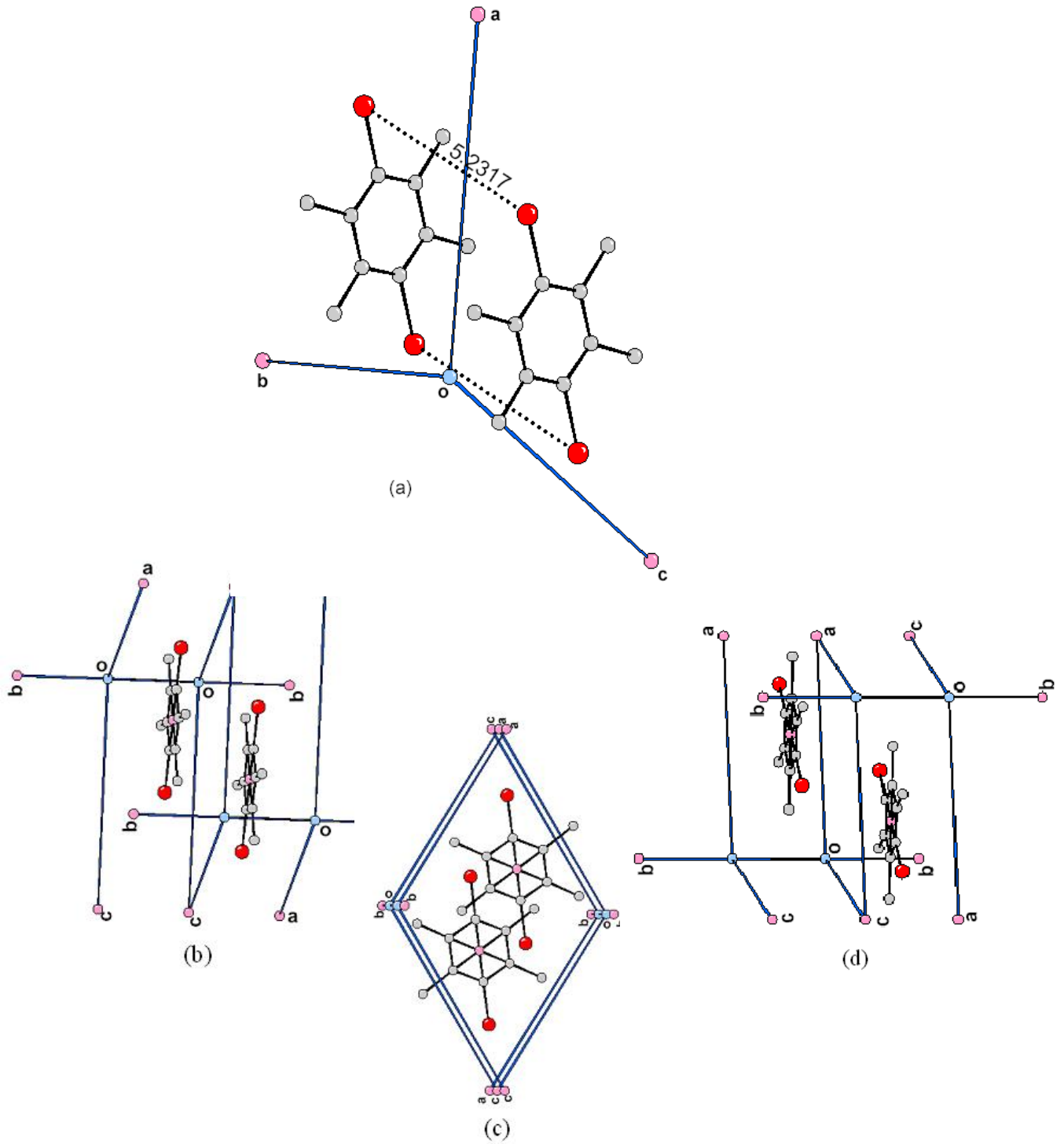


Figure VI-9-b : Projection de l'unité asymétrique du DBD dans les plans (a) : (110), (b) : (100), (c) : (010), (d) : (001).

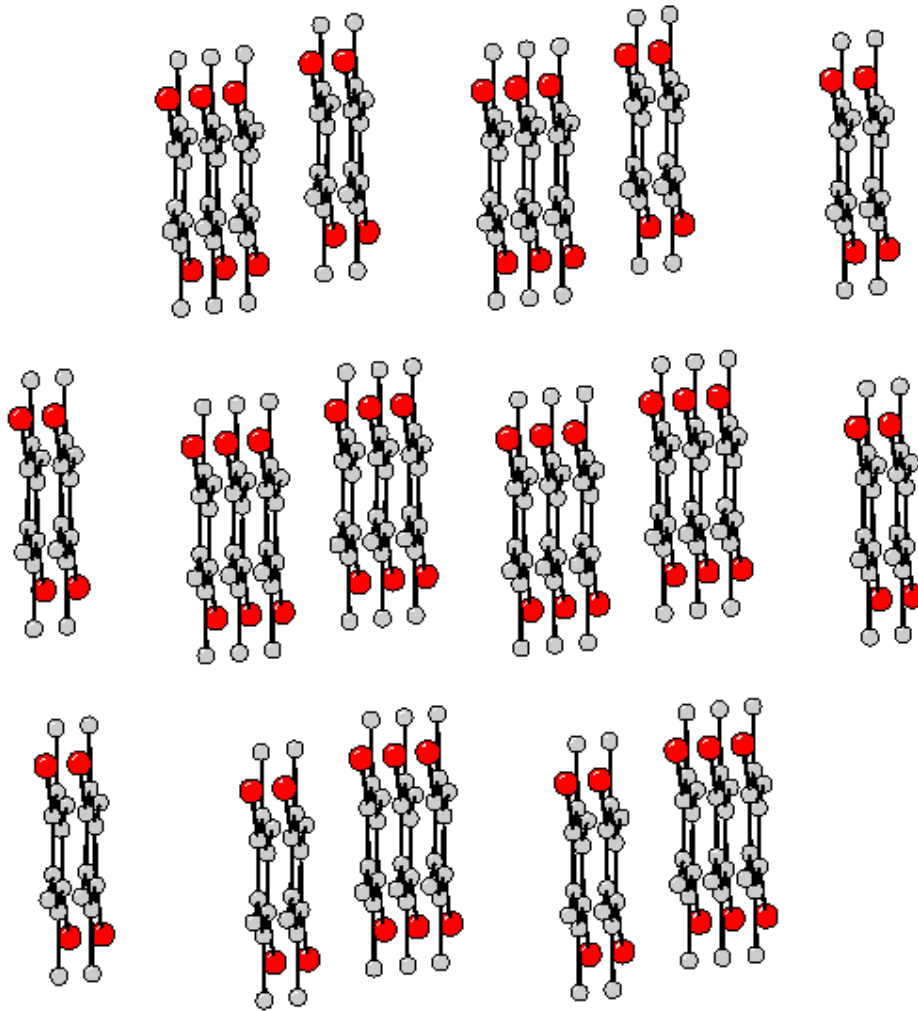


Figure VI-10- a: Empilement de la structure moléculaire du DBD selon la direction [100] à 293K.

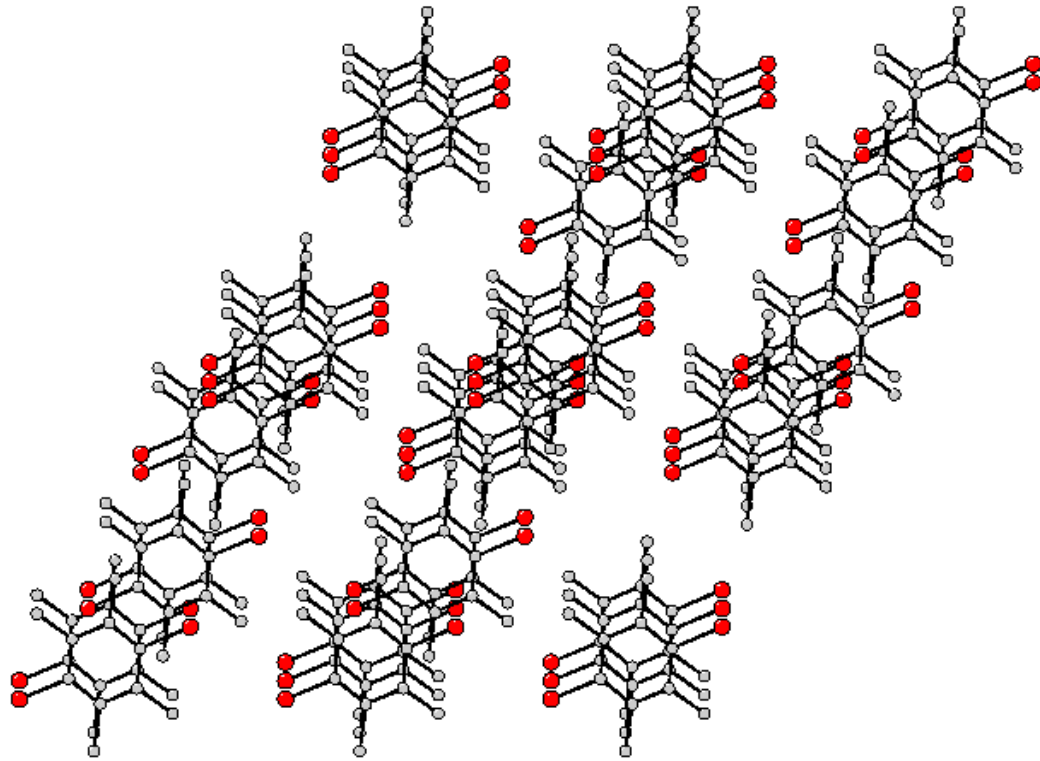


Figure VI-10-b: Empilement de la structure moléculaire du DBD selon la direction [010] à 293K.

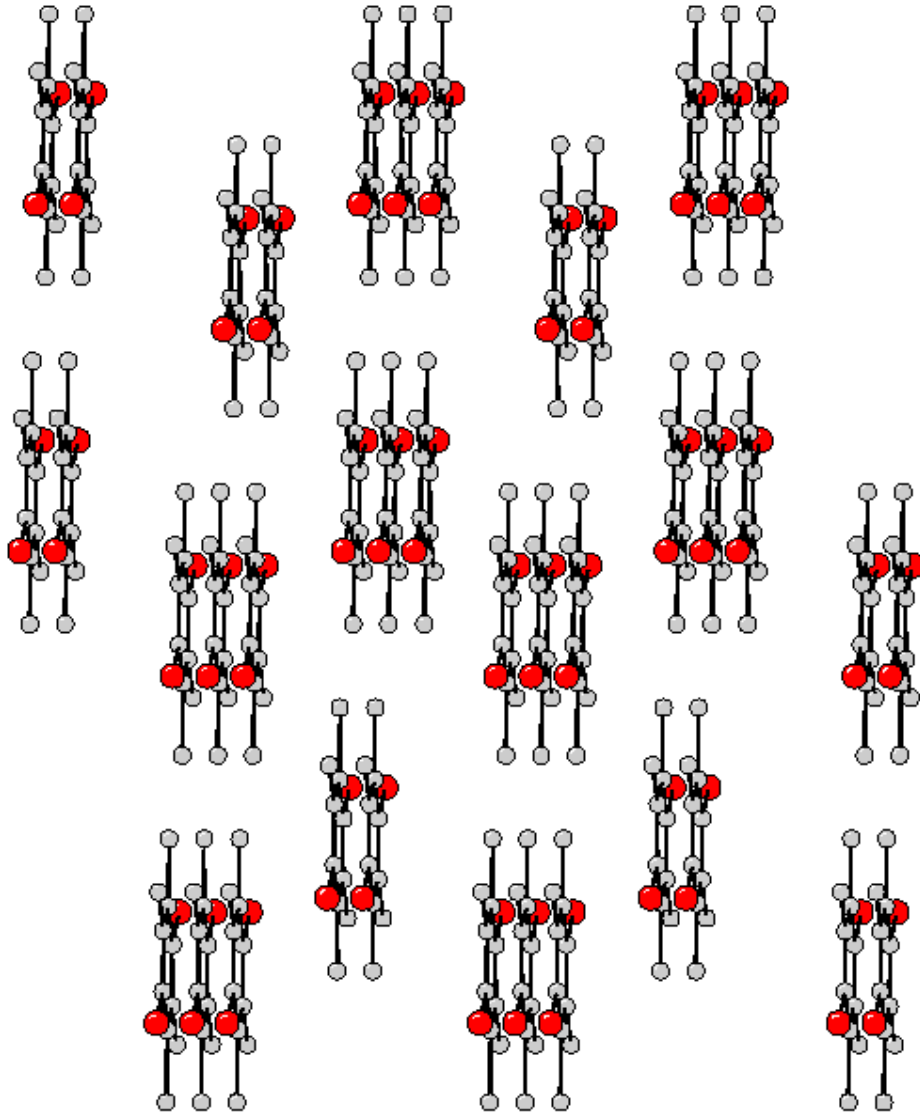


Figure VI-10 -c: Empilement de la structure moléculaire du DBD selon la direction [001] à 293K.

En prenant une molécule entourée par six proches voisines (figure IV-11), il apparaît que les plus courtes distances sont : 4.155Å pour Br-Br, 3.669Å pour C_m-Br et 3.937Å pour C_m-C_m. La valeur (4.155Å) de la distance du plus proche contact Br-Br suivant la direction [010] est significativement supérieure à la distance (3.70 Å) de Van der Waals séparant ces deux atomes. Cette plus courte distance de contact observée entre les atomes de bromes pour une distance de Van der Waals de (3.70 Å) conforte la cohésion du cristal suivant cette couche. En moyenne, l'angle C_{ar}-C_{ar}-C_{ar} est 124.3 (3) ° pour les atomes face aux halogènes et 117.9 (3)° pour les atomes face aux méthyles. Les angles exocycliques sont : 17.7 (3)° et 117.5 (3)° pour C_{ar}-C_{ar}-Br et 121.0(3)°, 121.1(3)°, 121.2(3)° pour C_{ar}-C_{ar}-C_m (figure IV-4 et IV-5) (tableau IV- 11 et IV-12).

Tableau IV-11 : Distances de liaison Inter-atomique en (Å) avec les taux d'occupation affinés pour Br et C_m dans le cas de la molécule faisant une rotation de 2π/3 : modèle 2

BR331	C33	1.855(17)
BR661	C66	1.87 (4)
C221	C22	1.65 (3)
C551	C55	1.550(18)
C111	C11	1.51 (4)
C441	C44	1.51 (3)
C11	C22	1.40 (1)
C11	C66	1.394(11)
C22	C33	1.398(11)
C33	C44	1.387(11)
C44	C55	1.397(11)
C55	C66	1.392(11)

Tableau IV- 12: Angles de liaison en (°) avec les taux d'occupation affinés pour Br et C_m dans le cas de la molécule faisant une rotation de 2π/3 : modèle 2

BR661	C66	C55	117.7(3)
BR661	C66	C11	118.1(3)
C11	C66	C55	124.2(3)
BR331	C33	C44	117.5(3)
BR331	C33	C22	118.3(3)
C22	C33	C44	124.3(3)
C221	C22	C11	121.0 (3)
C221	C22	C33	121.2 (3)
C11	C22	C33	117.8(3)
C33	C44	C55	118.0 (3)
C551	C55	C66	121.1(3)
C551	C55	C44	121.0(3)
C44	C55	C66	117.9(3)
C441	C44	C55	121.0 (3)
C441	C44	C33	121.0 (3)
C111	C11	C22	121.1 (3)
C111	C11	C66	121.1 (3)
C22	C11	C66	117.9 (3)

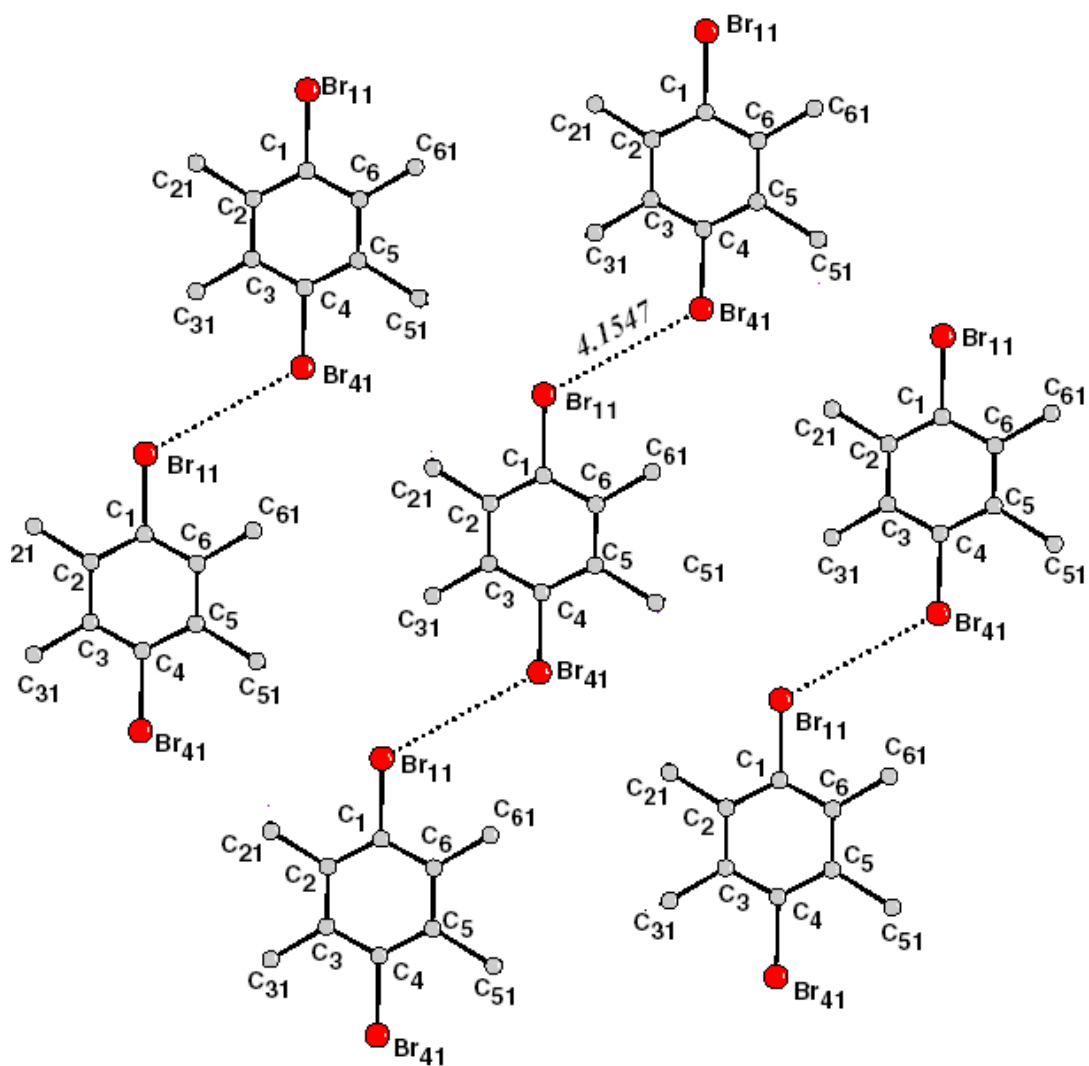


Figure IV-11: Vue d'une couche moléculaire dans le plan (010) à 293 K.

(La molécule du DBD est entourée de six proches voisines avec les plus courtes distances Br-Br, C_m-Br et C_m-C_m)

Avec le même programme CRYSTALS (Watkin et al.1996) [10] nous avons réalisé une analyse TLS (translation, libration et vis (Screw)). Les tenseurs de mouvement de corps rigide global T, L, S (Schomakeret & Trueblood, 1968) [59] ont été obtenus par affinement des moindres carrés sur les paramètres de déplacement anisotropes individuels.

En considérant la molécule entière de DBD sans les atomes d'hydrogène comme un corps rigide, dans un premier temps, nous associons seulement les six carbones du cycle dans le traitement du corps rigide. Les facteurs de reliabilité obtenus augmentent significativement : $R = 20.13 \%$ et $R_w = 25.80 \%$. Les éléments des tenseurs translation T et vis S sont clairement négligeables, le mouvement du cycle est donc essentiellement d'origine librationnelle. Les valeurs diagonales par rapport aux axes principaux du tenseur librationnel L sont $L_{11} = 29.17^{\circ 2}$, $L_{22} = 52.26^{\circ 2}$ et $L_{33} = 114.56^{\circ 2}$. Le centre de libration est proche du centre de gravité de la molécule (figure IV-12(a)).

Dans une seconde étape de l'analyse TLS, nous avons rajouté au corps rigide les deux atomes d'halogène aux carbones du cycle. Les facteurs d'accord croissent nettement: $R = 29.38 \%$ à $R_w = 26.68\%$, indiquant une contribution due au mouvement propre de la liaison C-Br. Les amplitudes de libration sont $L_{11} = 61.71^{\circ 2}$, $L_{22} = 63.79^{\circ 2}$ et $L_{33} = 123.07^{\circ 2}$ (figure IV-12(b)). Dans les deux cas, l'axe 1 est presque perpendiculaire au plan moléculaire. Finalement, si les carbones du groupe méthyle sont pris en compte dans le corps rigide, il y a une grande augmentation du facteur de reliabilité : $R = 44.65\%$ et $R_w = 47.49 \%$ (figure IV-12(c)). Ceci indique que les modes de déformation moléculaires de basse fréquence en particulier ceux des groupes méthyles, doivent être pris en compte en plus des modes de réseau pour comprendre le terme dit « agitation thermique ».

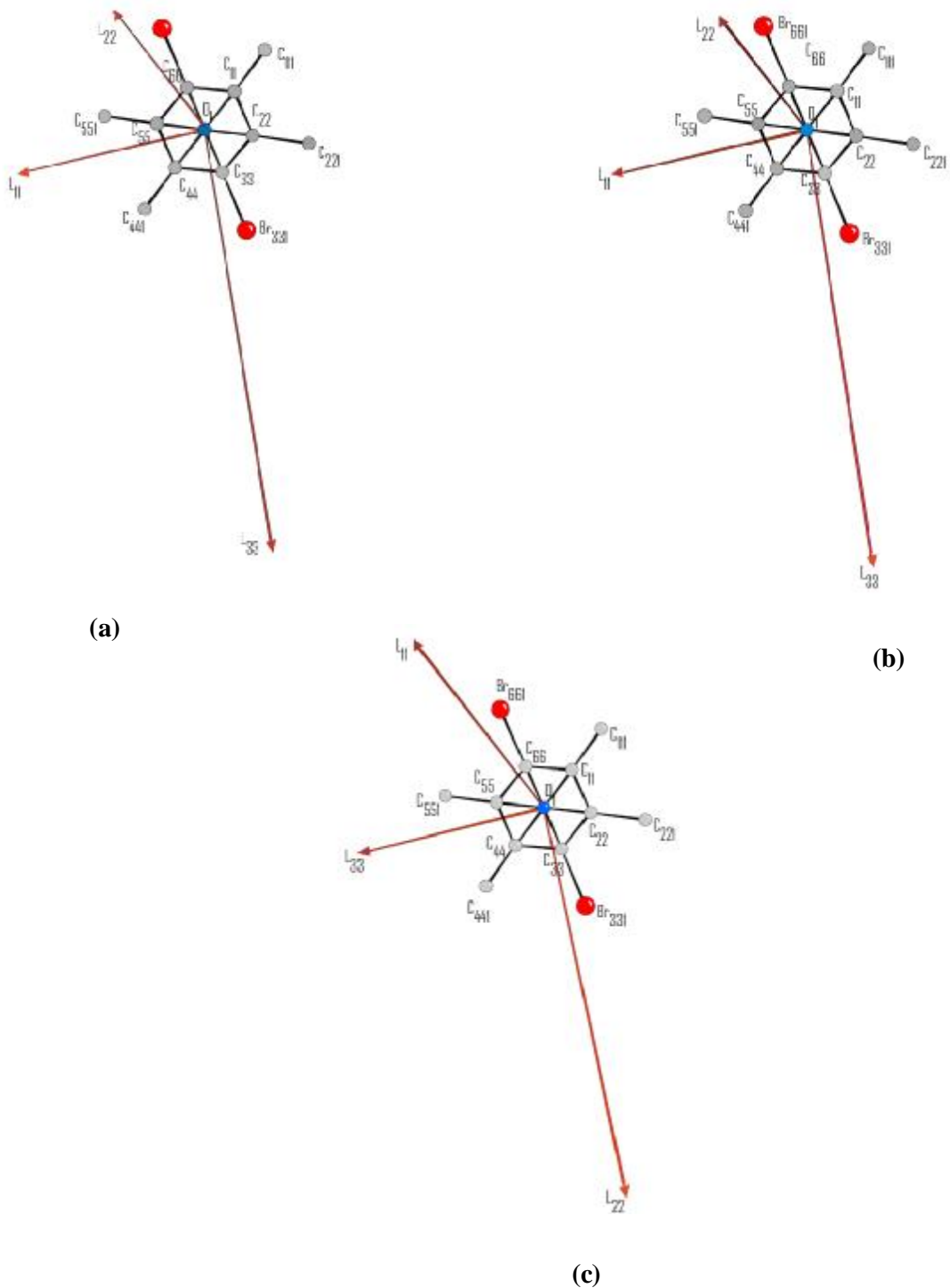


Figure IV-12 : Représentation des axes de libration L_{11} , L_{22} et L_{33} : (a): En considérant le cycle aromatique comme corps rigide; (b): Le cycle aromatique de la molécule avec les atomes d'halogène; (c): Les carbones du groupe méthyle sont pris en compte avec le cycle aromatique.

IV-4- CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons déterminé la structure du DBD à l'aide de la diffraction des rayons X à la température ambiante.

- ◆ La structure cristalline du DBD appartient au groupe d'espace $P2_1/m$ avec deux molécules par maille.
- ◆ A 293 K, il y a réorientation probable de la molécule autour d'un axe perpendiculaire au plan benzénique avec des sauts de $2\pi/3$ dans son plan moyen ce qui peut être dû à priori à un désordre d'origine dynamique.
- ◆ Le traitement de ce désordre moléculaire a fait l'objet de deux affinements différents :
- ◆ **Modèle1 : Affinement dans le groupe d'espace $P 2_1/m$ en affinant les taux d'occupation des atomes avec une seule molécule dans l'unité asymétrique*
- ◆ **Modèle2 : Affinement dans le groupe d'espace $P 2_1/m$ en considérant l'unité asymétrique assimilée à une double molécules avec des rotations de $2\pi/3$ dans son plan.*
- ◆ L'unité asymétrique est la superposition de deux molécules à l'aplomb l'une par rapport à l'autre.
- ◆ Les substituants sont affectés d'une forte agitation thermique à priori à cause du désordre d'origine dynamique.
- ◆ Les carbones méthyles présentent les paramètres de déplacement les plus importants
- ◆ L'empilement moléculaire se fait suivant l'axe cristallographique le plus court b comme déjà observé dans la plupart des benzènes hexasubstitués par des halogènes isotype au dibromodurène.
- ◆ La cohésion du cristal est assurée par les forces d'interaction halogène-halogène qui présentent les plus courtes distances de contact dans une même couche et dans l'empilement moléculaire.

- ◆ Les affinements de corps rigide (TLS) ont prouvé que les mouvements de la molécule sont d'origine librationnelle, où le mouvement de la molécule devient plus important quand on prend compte des méthyles.

- ◆ La difficulté observée lors des affinements dans la répartition de la densité électronique dans les taux d'occupation dans chacun des sites peut être résolue à partir d'autres mesures de diffraction des rayons X et/ ou de neutrons à basse température.

- ◆ Des mesures de résonance quadripolaire nucléaire à 293 K ou une analyse structurale à basse température par diffraction des rayons X ou des neutrons pourraient permettre de statuer sur la nature du désordre qui consiste en des sauts moléculaires de $2\pi/3$ dans le plan benzénique.

V-1- INTRODUCTION

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés.

Pour être utilement appliquée, l'équation de Schrödinger doit faire l'objet de simplifications mathématiques qui, pour de petits atomes, sont simples mais qui, au début des années soixante, étaient impossibles à réaliser pour des molécules. Le travail de John Pople consiste à développer des simplifications de cette équation la rendant aisément applicable à l'étude des molécules. Utilisant ces méthodes de calcul, John Pople développe, en 1970, un programme informatique, GAUSSIAN, qui permet de calculer la forme des molécules, la longueur des liaisons chimiques et l'angle entre ces dernières. Ce programme est ensuite amélioré progressivement et, en 1992, la théorie de Walter Kohn y est intégrée. Différentes approches de la chimie quantique ont été ajoutées depuis 1992 à ce programme, notamment celle des fonctions de densité de Walter Kohn.

Aujourd'hui utilisé dans le monde entier, ce programme a permis de faire entrer la chimie quantique dans les laboratoires de chimie, de biochimie, de physique ou de pharmacologie. Il a révolutionné les méthodes de travail en permettant aux chercheurs de prévoir et de visualiser par le calcul et avec des images virtuelles comment peut évoluer une réaction chimique sans passer par l'expérience.

Dans cette partie du travail, nous utiliserons les possibilités du programme GAUSSIAN 03 [12] et de calcul basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour connaître les conformations probables adoptées par la molécule isolée. Pour notre cas, le programme permet également d'obtenir en plus du calcul d'optimisation de prédire les modes normaux de vibrations internes dont ceux dits de « torsion » ou libration de la molécule du dibromodurène.

Il est bien connu que les techniques de la DFT utilisant les fonctionnelles d'échange corrélation et les jeux de base disponibles conduisent à des prédictions de la conformation moléculaire à partir de l'optimisation de la géométrie des longueurs et

angles de liaison [60], [61] avec des précisions très acceptables comparées aux résultats expérimentaux.

Notre groupe est particulièrement intéressé dans l'étude des spectres de vibration du groupement méthyles (Me), spécialement les modes de torsion des rotors (mouvement de rotation des méthyles) faiblement gênés qui sont fréquemment rencontrés dans les benzènes substitués. C'est principalement le cas des molécules benzéniques substituées dans lesquelles un groupement méthyle est entouré à la fois des deux cotés par des substituants similaires. Dans le cas de molécules avec des substituants des atomes lourds (I, Cl, Br, F,...), une difficulté spécifique apparaît dans l'attribution dans les fréquences torsionnelles du Me parce qu'elles apparaissent dans le même domaine de fréquences des modes de vibration de réseau et des modes internes. Néanmoins pour les rotors méthyles faiblement gênés les protons Me sont largement étalés autour de l'atome de carbone et par conséquent la validité et la précision des calculs théoriques (DFT) pour une molécule isolée sont basées sur l'approximation harmonique qui est sujet à caution. Dans l'état solide, le changement de la conformation du méthyle observé dans des molécules hautement symétriques peut être dû au champ cristallin qui modifiera les spectres de torsion du méthyle. Par conséquent, les fréquences de modes de torsion indiqueraient simultanément la conformation du méthyle et son potentiel gêné. Aussi les modes de torsion des méthyles qui appartiennent aux domaines des basses fréquences ($<200\text{ cm}^{-1}$), leur couplage avec les autres vibrations moléculaires rajoutent des difficultés dans leurs investigations.

Ce travail est une partie d'une étude systématique des molécules aromatiques substituées par des halogènes et des méthyles. A partir de la diffraction des rayons X il a été établi la structure cristalline du dibromodurène. Pour ce matériau, la phase cristalline est monoclinique, le groupe d'espace est $P2_1/m$ et la multiplicité est 2. Comme attendue, les calculs de la DFT ont trouvé que la conformation moléculaire la plus probable pour la molécule isolée respecte la symétrie C_s (Conformation moléculaire déjà trouvée dans la partie expérimentale).

Dans nos calculs de chimie quantique nous avons utilisé deux fonctionnelles d'échange corrélation « B3LYP » et « MPW1PW91 » dans la chaîne de programme GAUSSIAN03 et des bases suffisamment étendues pour déterminer les conformations

moléculaires de la molécule de dibromodurène (DBD). Nous présentons dans ce chapitre une comparaison des résultats théoriques avec la structure moléculaire expérimentale obtenue à température ambiante 293K, à partir de la diffraction des rayons X.

Nous présentons à la fin de ce travail une étude sur les modes internes du DBD et l'attribution de certains de ces modes de vibration en s'aidant des logiciels MOLEK [62] et GAUSSIAN03.

V-2- CONFORMATION MOLECULAIRE CALCULEE A PARTIRE DE LA DFT

V-2-1 Description de la conformation moléculaire du dibromodurène (DBD) obtenue à partir de la Fonctionnelle (B3LYP)

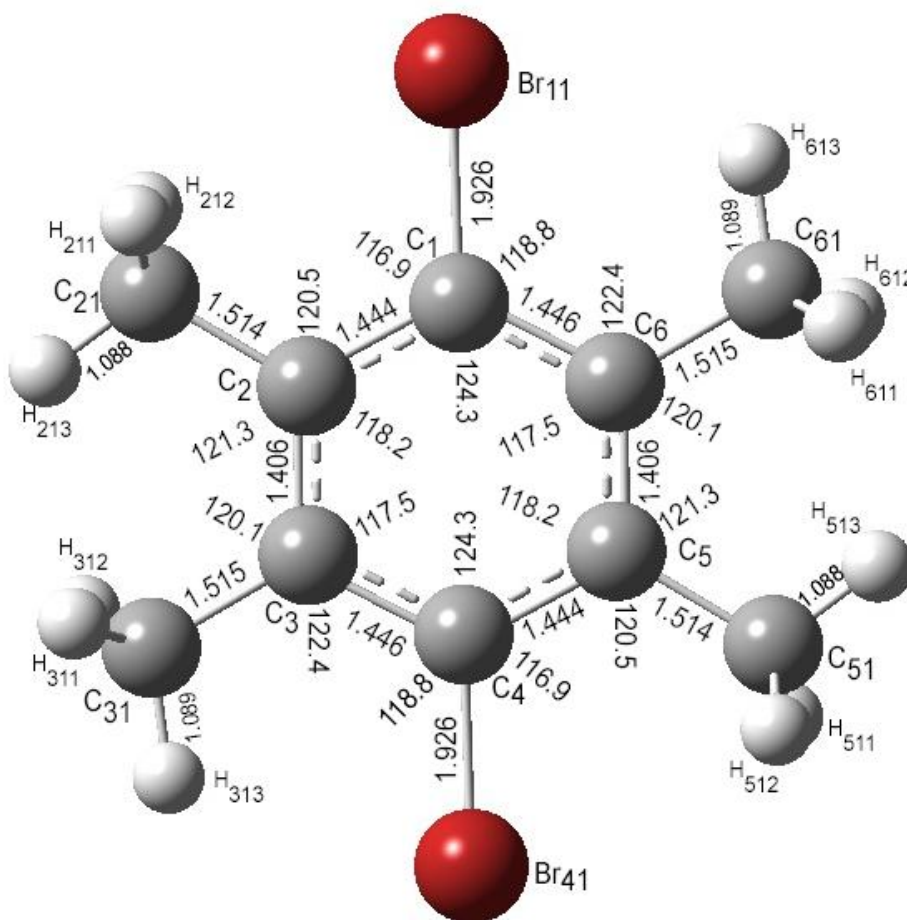


Figure V-1 : Conformation moléculaire du dibromodurène (symétrie C_{2h}) obtenue à partir des calculs de la DFT (B3LYP; Lanl2DZ).

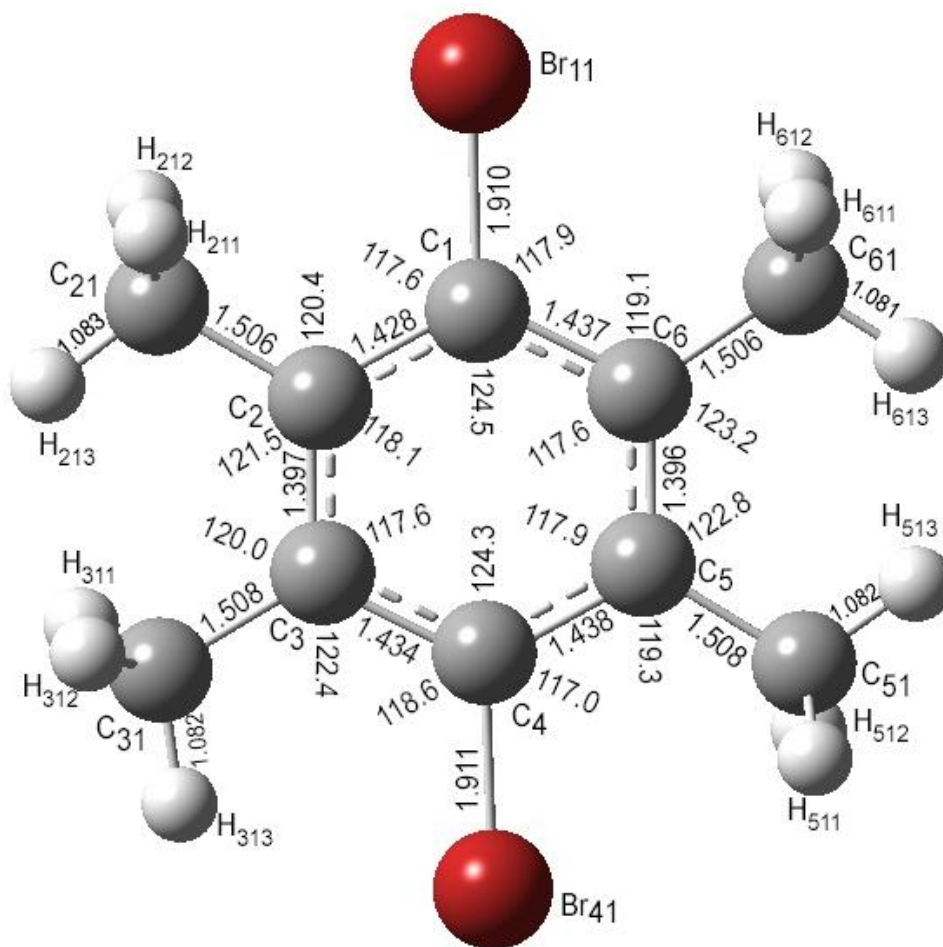


Figure V-2 : Conformation moléculaire du dibromodurène (**symétrie C_s**) comportant une seule liaison C - H éclipsée et orientée vers un halogène obtenu à partir des calculs de la DFT (B3LYP; 6-311).

Dans les tableaux (V-1) et (V-2) sont rassemblés les principaux résultats obtenus à partir de la méthode de calcul théorique B3LYP avec les deux jeux de base 6-311 et Lanl2DZ. La conformation moléculaire obtenue par les calculs du jeu de base Lanl2DZ donne une symétrie C_{2h} où chacun des groupements méthyle présente une liaison C-H éclipsée dans le plan du cycle aromatique et orienté dans le même sens (le sens inverse des aiguilles d'une montre). Deux des quatre liaisons C-H contenues dans le plan moyen de la molécule sont orientées vers les atomes d'halogène (figure V-1).

La deuxième conformation moléculaire calculée à partir de la base 6-311 présente une symétrie C_s . Une seule liaison C-H du groupement CH_3 contenue dans le plan du cycle aromatique est orientée vers un atome du brome. Deux liaisons C-H éclipsées dans le plan moyen moléculaire sont orientées l'une vers l'autre (figure V-2).

On observe un léger écart dans les valeurs des angles endocycliques et exocycliques du cycle benzénique pour un hexagone régulier (Figure V-1) et (FigureV-2) pour chacune des deux conformations obtenue à partir des deux jeux de base 6-311 et Lanl2DZ et la fonctionnelle B3LYP. Le plus grand angle endocyclique est 124.5° en face du carbone lié à l'atome du brome pour la conformation C_s . Dans chacune des deux conformations sont calculés des angles $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$ en face des méthyles très voisins avec un écart maximum de l'ordre 0.3°. Les périmètres du cycle aromatique pour chacune des deux conformations C_s et C_{2h} calculées sont respectivement de 8.53 Å et 8.59 Å.

La rotation de 180° de l'angle dièdre $C_1-C_6-C_{61}-H_{613}$ correspondant à la liaison $C_{61}-H_{613}$ éclipsée dans le groupe méthyle Me_6 de la conformation C_{2h} (énergie minimale de formation -414.263779221 u.a.) donne une autre conformation très stable C_s avec une énergie minimale de formation de -5536.18405440 u.a. et un accroissement de l'angle $C_5-C_6-C_{61}$ de 120.1° à 123.2° compensée par la diminution de l'angle adjacent $C_1-C_6-C_{61}$ de 122.4° à 119.1°. La très forte interaction d'origine répulsive des deux liaisons C-H éclipsées dans le plan moyen de la molécule et pointée l'une vers l'autre "explique" le plus grand écartement des angles $C_5-C_6-C_{61}$ (123.2°) et $C_4-C_5-C_{51}$ (122.8°) (figureV-2) comparés à d'autres angles exocycliques $C_{ar}-C_{ar}-C_m$ présentant une liaison C- $H_{écl}$.

La rotation de la liaison éclipsée $C_m-H_{écl}$ de 180° (pour notre cas la liaison $C_{61}-H_{613}$) n'a donné aucune variation des angles et longueurs de liaison sur le reste de la conformation moléculaire C_s obtenue à partir des calculs.

Les plus grands angles exocycliques $C_{ar}-C_m-H$ calculés correspondent aux $C_{ar}-C_m-H_{écl}$ avec des valeurs moyennes 112.7° pour chacune des conformations.

Les longueurs de liaison $C_m-H_{écl}$ sont légèrement plus courtes de 0.1 Å comparées aux mêmes liaisons $C_m-H_{déc}$ (liaisons C-H hors du plan).

Les valeurs moyennes des longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$, $C_{ar}-Br$ et $C_{ar}-C_m$ sont respectivement de 1.432 Å, 1.926 Å et 1.515 Å pour la conformation C_{2h} très proches des valeurs prévues dans la littérature. Ces mêmes valeurs sont légèrement supérieures à celles trouvées pour la conformation C_s (1.422 Å, 1.911 Å et 1.507Å).

Les deux plus courtes liaisons C_{ar}-C_{ar} pour chacune des deux conformations C_s et C_{2h} correspondent aux liaisons quiniéales C₂-C₃ et C₅-C₆ et valent respectivement 1.397 Å et 1.396 Å pour la C_s et 1.406 Å pour la C_{2h}.

Tableau V-1 : Angles de liaison (°) obtenus par la DFT avec la fonctionnelle (B3LYP ; 6-311G ; Lanl2DZ) pour la conformation moléculaire de DBD.

ANGLES (°)	B3LYP	
	6-311G C _s	Lanl2DZ C _{2h}
Br11-C1-C2	117.6	116.9
Br11-C1-C6	117.9	118.8
C2-C1-C6	124.5	124.3
C1-C2-C3	118.1	118.2
C1-C2-C21	120.4	120.5
C3-C2-C21	121.5	121.3
C2-C3-C4	117.6	117.5
C2-C3-C31	120.0	120.1
C4-C3-C31	122.4	122.4
Br41-C4-C3	118.6	118.8
Br41-C4-C5	117.0	116.9
C3-C4-C5	124.3	124.3
C4-C5-C6	117.9	118.2
C4-C5-C51	119.3	120.5
C6-C5-C51	122.8	121.3
C1-C6-C5	117.6	117.5
C1-C6-C61	119.1	122.4
C5-C6-C61	123.2	120.1
C2-C21-H213	112.3	112.2
C2-C21-H212	111.1	111.1
C2-C21-H211	111.1	111.1
C3-C31-H313	112.8	113.0
C3-C31-H312	110.0	111.0
C3-C31-H311	111.0	111.0
C5-C51-H513	112.8	112.2
C5-C51-H512	111.1	111.1
C5-C51-H511	111.1	111.1
C6-C61-H613	112.9	113.0
C6-C61-H612	111.0	111.0
C6-C61-H611	111.0	111.0

Tableau V-2: Longueurs de liaison (en Å) obtenues par la DFT avec la fonctionnelle (B3LYP ; 6-311G ; LAN12DZ) pour la conformation moléculaire de DBD.

DISTANCES (Å)	B3LYP	
	6-311G C _s	Lan12DZ C _{2h}
Br11- C1	1.910	1.926
Br41-C4	1.911	1.926
C1-C6	1.437	1.446
C1-C2	1.428	1.444
C2-C3	1.397	1.406
C3-C4	1.434	1.446
C4-C5	1.438	1.444
C5-C6	1.396	1.406
C2-C21	1.506	1.514
C3-C31	1.508	1.515
C5-C51	1.508	1.514
C6-C61	1.506	1.515
C21-H213	1.083	1.088
C21-H212	1.092	1.097
C21-H211	1.092	1.097
C31-H313	1.082	1.089
C31-H312	1.092	1.097
C31-H311	1.092	1.097
C51-H513	1.082	1.088
C51-H512	1.091	1.097
C51-H511	1.091	1.097
C61-H613	1.081	1.089
C61-H612	1.091	1.097
C61-H611	1.091	1.097

Dans la suite de ce travail nous reprenons ce calcul de la conformation moléculaire de dibromodurène avec la fonctionnelle MPW1PW91 (Lan12DZ, 6-311), pour évaluer le modèle de calcul précédent et puis faire une comparaison entre les résultats obtenus à partir de ces deux fonctionnelles.

V-2-2 Description de la conformation moléculaire du dibromodurène (DBD) obtenue à partir de la Fonctionnelle (MPW1PW91)

Les calculs théoriques de la chimie quantique à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 avec deux jeux de base différents la Lanl2DZ et la 6-311 ont donné deux conformations différentes. La géométrie C_{2h} correspondant à l'énergie minimale de formation $E = -414.20618022$ u.a est obtenue à partir de la MPW1PW91 (Lanl2DZ) et la deuxième conformation C_s avec cette même fonctionnelle mais la base 6-311 avec l'énergie de formation $E = -5536.412950145$ u.a.. La molécule de dibromodurène (DBD) avec les distances et les angles interatomiques est illustrée dans la figure (V-3) (C_{2h}) et la figure (V-4) (C_s).

Le périmètre 8.50 Å du cycle aromatique de la conformation C_s est augmenté sensiblement de 0.06 Å pour la symétrie C_{2h} . Ce périmètre calculé à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 est légèrement plus court de 0.03 Å par rapport à celui trouvé par la B3LYP.

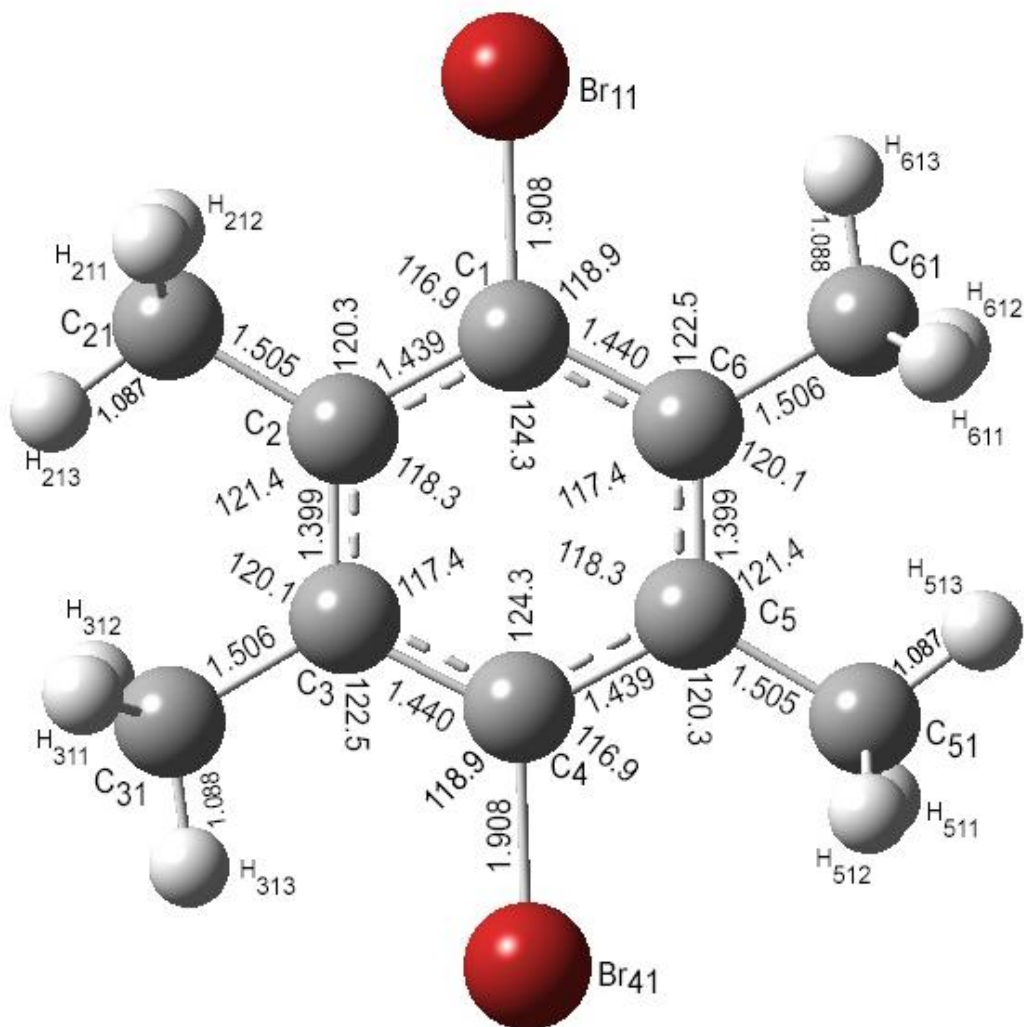


Figure V-3 : Conformation moléculaire du dibromurène présentant une symétrie C_{2h} obtenue à partir des calculs de la DFT (MPW1PW91 ; Lanl2DZ).

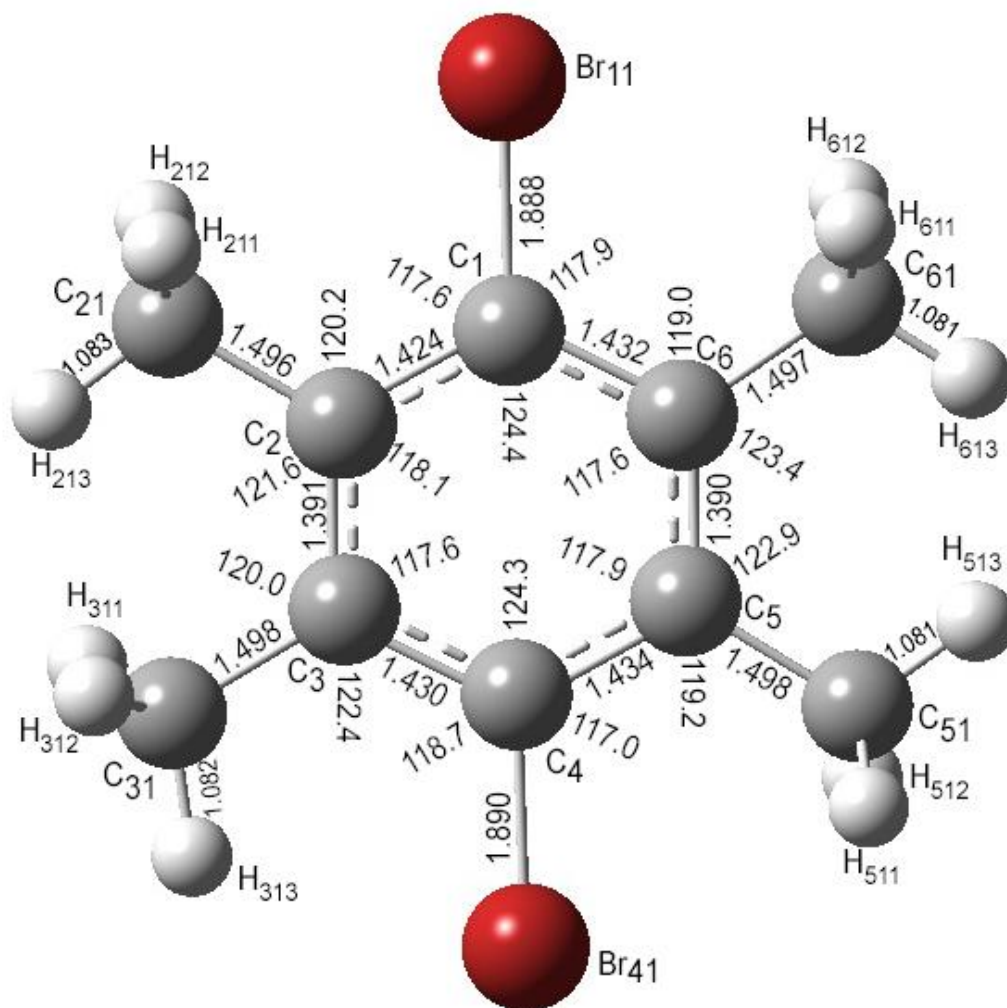


Figure V-4 : Conformation moléculaire du dibromodurène présentant une symétrie C_s comportant une liaison C- H éclipsée et orientée vers un halogène obtenue à partir des calculs de la DFT (MPW1PW91; 6-311).

Nous observons le bon agrément de calcul (B3LYP, MPW1PW91) entre les deux méthodes bien que les longueurs de liaison de la B3LYP soient systématiquement légèrement plus grandes que celles obtenues par la méthode MPW1PW91 (tableau V-7). Le plus important écart est observé dans la conformation C_{2h} concernant la longueur de liaison $C_{ar}-Br$, 1.926 Å pour la B3LYP et 1.908 Å pour la MPW1PW91. Dans le groupe méthyle, il est trouvé une petite mais significative différence entre les longueurs de liaison C-H éclipsées et déclinées, $C-H_{écl} = 1.089$ Å dans la B3LYP et 1.088 Å dans la MPW1PW91 et $C-H_{décl}$ est égale à 1.097 Å dans la B3LYP, 1.095 Å pour la fonctionnelle MPW1PW91. La seule différence significative (0.022 Å) dans le calcul des longueurs de

liaison de la conformation C_s est obtenue pour $C_{ar}-Br$ à partir des deux fonctionnelles. Par contre les angles de liaisons sont en bon accord (tableau V- 6).

Dans le calcul de la conformation de symétrie C_{2h} , donné par les deux fonctionnelles, on observe un léger écart de l'ordre de 0.1° dans les valeurs des angles endocycliques en face des méthyles et un écart maximum de l'ordre 0.2° dans les valeurs des angles exocycliques. Pour la deuxième conformation C_s , le plus grand angle endocyclique en face de l'halogène $C_2-C_1-C_6$ est 124.5° dans la B3LYP et 124.4° dans la MPW1PW91. Les autres angles endocycliques restent inchangés quand on fait une rotation de la liaison C_m-H dans son plan d'une valeur de 180° .

On trouve que la conformation de DBD, proche de la symétrie C_s obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base 6-311 correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable (tableauV-3). Cette conformation C_s sera prise en compte dans la suite de notre travail pour comparer les résultats de la géométrie optimisée avec ceux trouvés par la diffraction des rayons X.

Tableau V-3 : Energie de formation correspondant aux différentes fonctionnelles et jeux de bases utilisés dans les calculs de conformation moléculaire de DBD.

Fonctionnelles	B3LYP		MPW1PW91	
	Lan12DZ	6-311G	Lan12DZ	6-311G
Jeu de base	Lan12DZ	6-311G	Lan12DZ	6-311G
Symétrie	C_{2h}	C_s	C_{2h}	C_s
Energie de formation (u.a.)	- 414.263779221	-5536.18405440	-414.20618022	-5536.412950145

Tableau V-4 : Angles de liaison (°) obtenus par la DFT avec la fonctionnelle (MPW1PW91 ; 6-311G et LANI2DZ) pour la conformation moléculaire de DBD.

ANGLES (°)	MPW1PW91	
	6-311G C _s	LanI2DZ C _{2h}
Br11-C1-C2	117.6	116.9
Br11-C1-C6	117.9	118.9
C2-C1-C6	124.4	124.3
C1-C2-C3	118.1	118.3
C1-C2-C21	120.2	120.3
C3-C2-C21	121.6	121.4
C2-C3-C4	117.6	117.4
C2-C3-C31	120.0	120.1
C4-C3-C31	122.4	122.5
Br41-C4-C3	118.7	118.9
Br41-C4-C5	117.0	116.9
C3-C4-C5	124.3	124.3
C4-C5-C6	117.9	118.3
C4-C5-C51	119.2	120.3
C6-C5-C51	122.9	121.4
C1-C6-C5	117.6	117.4
C1-C6-C61	119.0	122.5
C5-C6-C61	123.4	120.1
C2-C21-H213	112.2	112.2
C2-C21-H212	111.1	111.1
C2-C21-H211	111.1	111.1
C3-C31-H313	112.8	113.0
C3-C31-H312	111.0	111.0
C3-C31-H311	111.0	111.0
C5-C51-H513	112.8	112.2
C5-C51-H512	111.0	111.1
C5-C51-H511	111.0	111.1
C6-C61-H613	112.9	113.0
C6-C61-H612	111.0	111.0
C6-C61-H611	111.0	111.0

Tableau V-5: Longueurs de liaison (Å) obtenues par la DFT avec la fonctionnelle (MPW1PW91 ; 6-311G ; LANI2DZ) pour la conformation moléculaire de DBD.

DISTANCES (Å)	MPW1PW91	
	6-311G C _s	LanI2DZ C _{2h}
Br11-C1	1.888	1.908
Br41-C4	1.890	1.908
C1-C6	1.432	1.440
C1-C2	1.424	1.439
C2-C3	1.391	1.399
C3-C4	1.430	1.440
C4-C5	1.434	1.439
C5-C6	1.390	1.399
C2-C21	1.496	1.505
C3-C31	1.498	1.506
C5-C51	1.498	1.505
C6-C61	1.497	1.506
C21-H213	1.083	1.087
C21-H212	1.091	1.095
C21-H211	1.091	1.095
C31-H313	1.082	1.088
C31-H312	1.091	1.095
C31-H311	1.091	1.095
C51-H513	1.081	1.087
C51-H512	1.091	1.095
C51-H511	1.091	1.095
C61-H613	1.081	1.088
C61-H612	1.091	1.095
C61-H611	1.091	1.095

V-2-3 Comparaison des deux conformations calculées avec la conformation expérimentale obtenue à 293 K.

Dans cette partie du travail, nous comparons les résultats théoriques (conformations trouvées C_s et C_{2h} par la (DFT)) en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 avec ceux obtenus à partir de la diffraction des rayons X. Les résultats calculés et expérimentaux sont rassemblés dans les tableaux (V-6) et (V-7).

Comme déjà mentionné dans le paragraphe précédent, parmi les deux conformations C_s prédites par les calculs de la mécanique quantique, la conformation qui donne des résultats très proches de ceux obtenus à partir de l'expérience est la conformation obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base 6-311. Cette conformation fera l'objet dans la suite d'une comparaison avec la structure expérimentale.

Dans le cycle benzénique les longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ égales à 1.438 Å avec la base 6-311G et 1.446 Å avec la base Lanl2DZG, ces valeurs sont légèrement supérieures à celles trouvées expérimentalement 1.401 Å. La valeur moyenne des longueurs de liaison $C_{ar}-Br$ et $C_{ar}-C_m$ est respectivement de 1.9105 Å et 1.515 Å. La longueur de liaison C_6-C_{61} expérimentale 1.65 (3) Å est significativement plus longue par rapport à celle prédite par les calculs théoriques de 0.153 Å.

Les plus grands écarts des calculs par rapport aux résultats expérimentaux dans les angles de liaison sont observés dans les $C_{ar}-C_{ar}-C_m$. La plus grande différence 2.4° est trouvée pour l'angle $C_5-C_6-C_{61}$.

Les légers écarts qui existent entre les valeurs expérimentales moyennes et celles obtenues à partir de la mécanique quantique (MQ) peuvent être attribués aux interactions intermoléculaires dans le champ cristallin.

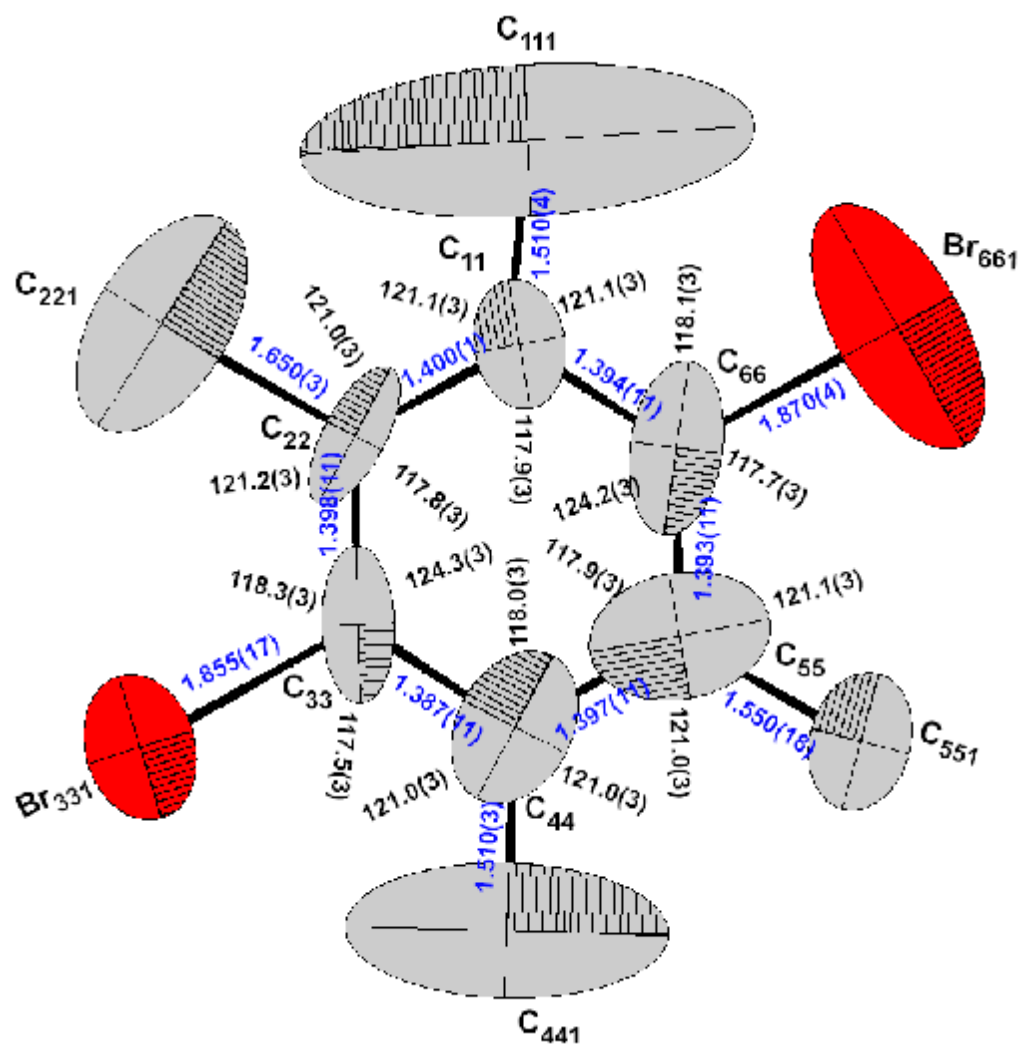


Figure V-5 : Géométrie moléculaire de la molécule du dibromodurène à 293K modèle2.

Tableau V-6 : Angles de liaison (°) obtenus par la DFT avec les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les résultats de la diffraction des rayons X à 293K.

ANGLES (°)	PARTIE THEORIQUE (DFT)				PARTIE EXPERIMENTALE	
	MPW1PW91		B3LYP		Modele1 R=5.9% R _w =5.9%	Modele2 R=4.2% R _w =4.1%
	6-311G C _s	Lanl2DZ C _{2h}	6-311G C _s	Lanl2DZ C _{2h}		
Br11-C1-C2	117.6	116.9	117.6	116.9	119.0 (7)	117.5 (3)
Br11-C1-C6	117.9	118.9	117.9	118.8	119.2 (7)	118.3 (3)
C2-C1-C6	124.4	124.3	124.5	124.3	121.9 (9)	124.3 (3)
C1-C2-C3	118.1	118.3	118.1	118.2	119.5 (8)	118.0 (3)
C1-C2-C21	120.2	120.3	120.4	120.5	119.2 (9)	121.0 (3)
C3-C2-C21	121.6	121.4	121.5	121.3	121.4 (8)	121.0 (3)
C2-C3-C4	117.6	117.4	117.6	117.5	118.0 (8)	117.9 (3)
C2-C3-C31	120.0	120.1	120.0	120.1	123.1 (1)	121.0 (3)
C4-C3-C31	122.4	122.5	122.4	122.4	118.9 (1)	121.1 (3)
Br41-C4-C3	118.7	118.9	118.6	118.8	116.7 (7)	117.7 (3)
Br41-C4-C5	117.0	116.9	117.0	116.9	121.1 (8)	118.1 (3)
C3-C4-C5	124.3	124.3	124.3	124.3	122.3 (9)	124.2 (3)
C4-C5-C6	117.9	118.3	117.9	118.2	119.7 (8)	117.9 (3)
C4-C5-C51	119.2	120.3	119.3	120.5	119.7 (9)	121.1 (3)
C6-C5-C51	122.9	121.4	122.8	121.3	120.6 (8)	121.1 (3)
C1-C6-C5	117.6	117.4	117.6	117.5	118.8 (8)	117.8 (3)
C1-C6-C61	119.0	122.5	119.1	122.4	119.3 (9)	121.2 (3)
C5-C6-C61	123.4	120.1	123.2	120.1	121.9 (8)	121.0 (3)
C2-C21-H213	112.2	112.2	112.3	112.2		
C2-C21-H212	111.1	111.1	111.1	111.1		
C2-C21-H211	111.1	111.1	111.1	111.1		
C3-C31-H313	112.8	113.0	112.8	113.0		
C3-C31-H312	111.0	111.0	110.0	111.0		
C3-C31-H311	111.0	111.0	111.0	111.0		
C5-C51-H513	112.8	112.2	112.8	112.2		
C5-C51-H512	111.0	111.1	111.1	111.1		
C5-C51-H511	111.0	111.1	111.1	111.1		
C6-C61-H613	112.9	113.0	112.9	113.0		
C6-C61-H612	111.0	111.0	111.0	111.0		
C6-C61-H611	111.0	111.0	111.0	111.0		

Tableau V-7 : Longueurs de liaison (Å) calculées par la DFT avec les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les résultats de la diffraction des rayons X (293K).

DISTANC- ES (Å)	PARTIE THEORIQUE (DFT)				PARTIE EXPERIMENTALES	
	MPW1PW91		B3LYP		Modele1 R=5.9% R _w =5.9%	Modele2 R=4.2% R _w =4.1%
	6-311G C _s	Lanl2DZ C _{2h}	6-311G C _s	Lanl2DZ C _{2h}		
Br11- C1	1.888	1.908	1.910	1.926	1.94(1)	1.855(17)
Br41-C4	1.890	1.908	1.911	1.926	1.841(9)	1.870(4)
C1-C6	1.432	1.440	1.437	1.446	1.377(12)	1.398(11)
C1-C2	1.424	1.439	1.428	1.444	1.400(12)	1.387(11)
C2-C3	1.391	1.399	1.397	1.406	1.387(12)	1.397(11)
C3-C4	1.430	1.440	1.434	1.446	1.399(12)	1.393(11)
C4-C5	1.434	1.439	1.438	1.444	1.374(12)	1.394(11)
C5-C6	1.390	1.399	1.396	1.406	1.390(12)	1.400(1)
C2-C21	1.496	1.505	1.506	1.514	1.66(1)	1.510(3)
C3-C31	1.498	1.506	1.508	1.515	1.77(1)	1.550(18)
C5-C51	1.498	1.505	1.508	1.514	1.62(1)	1.510(4)
C6-C61	1.497	1.506	1.506	1.515	1.65(1)	1.650(3)
C21-H213	1.083	1.087	1.083	1.088		
C21-H212	1.091	1.095	1.092	1.097		
C21-H211	1.091	1.095	1.092	1.097		
C31-H313	1.082	1.088	1.082	1.089		
C31-H312	1.091	1.095	1.092	1.097		
C31-H311	1.091	1.095	1.092	1.097		
C51-H513	1.081	1.087	1.082	1.088		
C51-H512	1.091	1.095	1.091	1.097		
C51-H511	1.091	1.095	1.091	1.097		
C61-H613	1.081	1.088	1.081	1.089		
C61-H612	1.091	1.095	1.091	1.097		
C61-H611	1.091	1.095	1.091	1.097		

V-3 - Modes internes calculés à partir de la DFT

La conformation de la molécule du DBM dans le cristal est connue avec précision (les atomes d'hydrogène non déterminés), il a été montré qu'elle correspond à un cycle benzénique hexagonal distordu et des groupes méthyles à 'première vue inéquivalents'. Pour comprendre les conséquences de ces distorsions nous présentons ici les résultats de la spectroscopie calculés à partir de la DFT en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base 6-311G. Nous rappelons que le choix de cette fonctionnelle n'est pas 'fortuit', c'est la fonctionnelle qui présente l'énergie de formation la plus basse et qui donne la conformation moléculaire calculée la plus proche de la structure cristalline expérimentale.

Après la détermination de la conformation moléculaire (optimisation) on fait vibrer la molécule, c'est-à-dire en calculant les modes internes relatifs aux différents états de stabilité de cette dernière. Les valeurs relatives aux fréquences Raman et Infrarouge sont le résultat de ces calculs.

Nos calculs sur le DBD ont montré que la théorie de la fonctionnelle de la densité permet de faire une bonne suggestion sur le domaine de fréquences avec des intensités raisonnables IR et Raman.

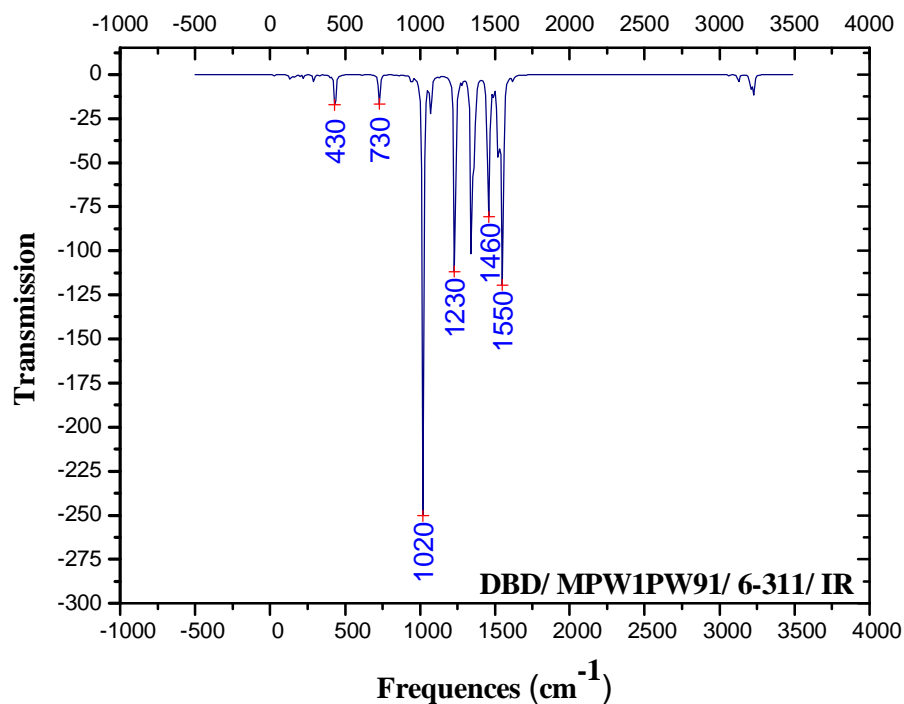
Nous attendons 30 modes de vibrations internes pour un système cyclique $C_6(X_2; Y_4)$ et 6Z modes de réseau localisés au-dessous de 200cm^{-1} , Z étant le nombre de molécules dans l'unité asymétrique. Les modes de réseau correspondent au domaine de fréquences acoustiques (phonons) et de libration de la molécule. Si Y est un groupe méthyle alors 36 nouveaux modes sont alors attendus, 30 modes sont localisés dans le domaine de fréquence supérieur à 247cm^{-1} , plus un groupe de 6 fréquences correspondant aux modes de torsion des méthyles au dessous de 200cm^{-1} . Parmi ces six modes de torsion, il y a une fréquence imaginaire -28cm^{-1} qui peut traduire un état métastable de la molécule.

Les modes internes (rocking, bending, et stretching) des groupements méthyle montrent une bonne stabilité à travers la série des produits haxaméthylé-halogéno-benzène déjà étudiés et connus dans la littérature. C'est la raison pour laquelle nous présentons séparément ces 36 modes de groupements méthyles et puis les 30 autres modes du squelette de la molécule et ses six substituants, X et/ou Y sont des atomes de Br ou des groupes méthyle CH_3 traités comme des entités uniques. A ces 30 modes nous rajoutons les modes de torsion des groupements méthyles.

Parmi toutes les valeurs de ces fréquences calculées obtenues à partir des deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et la base 6-311 trois fréquences sont imaginaires, même leurs intensités sont très faibles. Une fréquence imaginaire -28 cm^{-1} est trouvée à partir de la fonctionnelle MPW1PW91, les deux autres -43 cm^{-1} et -30 cm^{-1} par la B3LYP (Tableau V-14). Ces modes correspondant aux fréquences négatives traduisent l'état métastable ou "excité" de la molécule. Les modes de vibration dans le plan sont spécifiés par des symétries A_g , c'est-à-dire les mouvements tangentiels et d'étirement (mouvements contenus dans le plan moyen de la molécule) et les modes de vibration hors du plan par A'' . Le (tableau V-14) liste les modes de vibrations du DBD et les types de vibrations qui leur correspondent.

Parmi les $3n-6$ modes de vibration de la molécule c'est-à-dire les 66 fréquences vibrationnelles de la molécule du DBD, 35 modes sont actifs dans IR et Raman, 7 sont actifs uniquement dans IR, les 24 autres sont actifs uniquement dans Raman.

Les spectres obtenus sont reproduits en partie dans les figures V.6a et V.6b. Dans l'ensemble, les vibrations internes se divisent en trois catégories: La première correspond aux vibrations des déformations planes des angles et les déformations des angles de torsion, la deuxième correspond aux vibrations d'élongation (étirement) ou de valence (variation des longueurs de liaison) et la dernière à celles des déformations hors du plan.



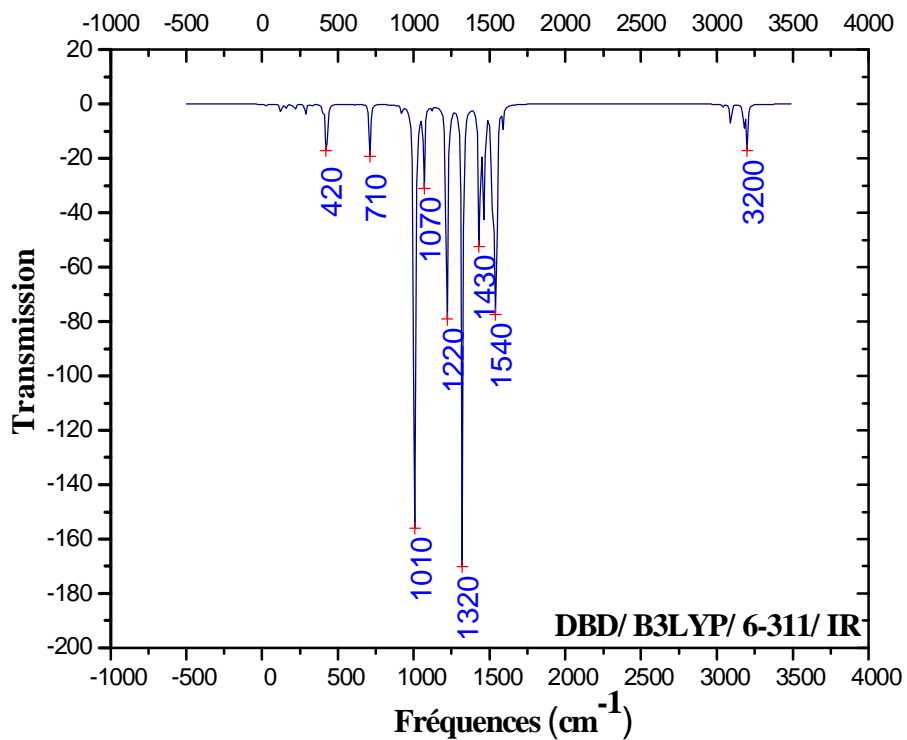
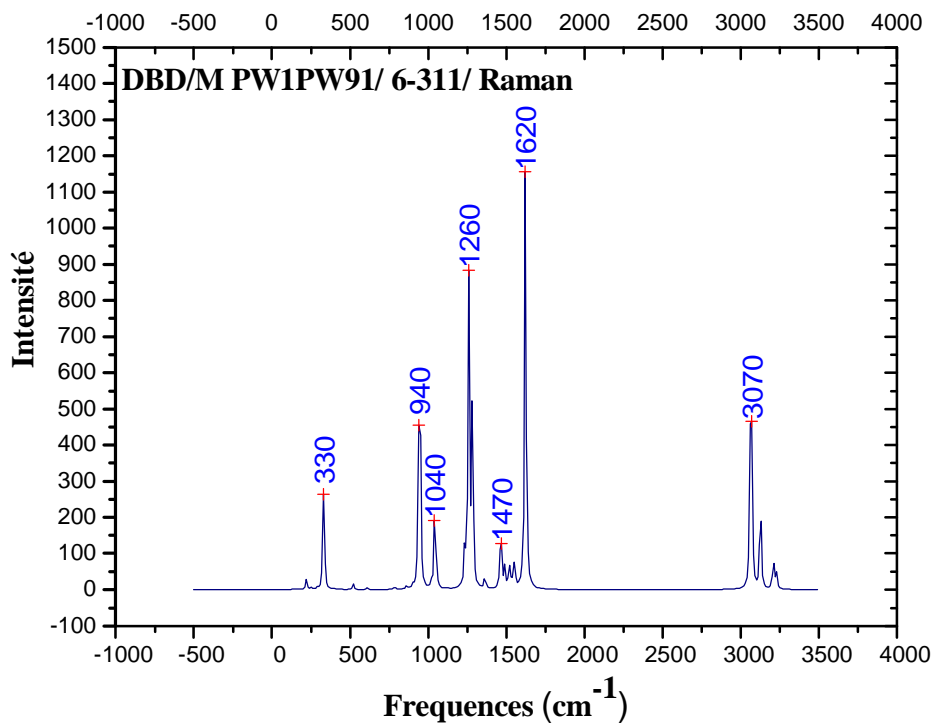


Figure V-6 : (a) Spectre IR du dibromodurène obtenu à partir des calculs de la DFT (MPW1PW91; B3LYP ; 6-311).



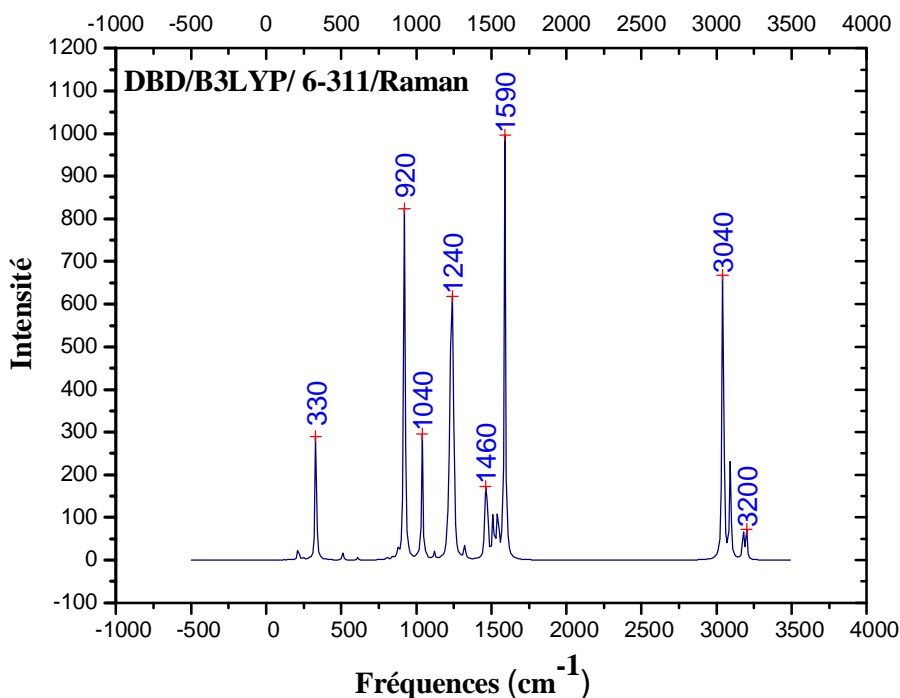


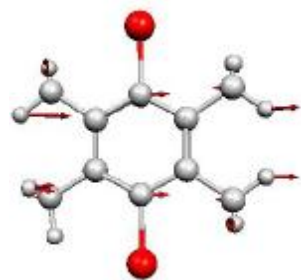
Figure V-6 : (b) Spectre Raman du dibromodurène obtenu à partir des calculs de la DFT (MPW1PW91; B3LYP ; 6-311).

- *Vibrations du groupement méthyle dans le plan (symétrie A') et hors du plan (symétrie A'') :*

Selon la littérature relative aux composés hexaméthyl-halogéno-benzène il est rapporté que le mouvement d'étirement (stretching) de la liaison C-H du groupement CH₃ se fait autour de 2900cm⁻¹, le mouvement anti-symétrique "rotation" (bending) 1445cm⁻¹ et celui symétrique aux environ de 1379 cm⁻¹, les mouvements de balancement (rocking) ont une fréquence voisine de 1064cm⁻¹ pour les modes dans le plan et voisine de 1000cm⁻¹ pour les modes hors du plan. Les fréquences du groupement méthyle indiquant les modes dans le plan de la molécule sont données dans le (tableau V-8) et celles hors du plan dans le (tableau V-9). L'illustration de ces deux types de modes (dans le plan et hors du plan) du groupement méthyle n'est faite que pour les fréquences IR ou Raman ayant des intensités significatives.

Tableau V-8 : Modes dans le plan : CH₃

Symétrie C _s	MPW1PW91/6-311			Nature
	Fréquences (cm ⁻¹)	IR C _s	Raman C _s	
A _g	1019.6598	250.9171	17.7837	CH3
A _g	1043.3737	1.8505	274.6355	CH3
A _g	1074.4880	24.6358	5.0256	CH3
A _g	1453.7328	52.8173	7.9874	CH3
A _g	1458.2251	28.0229	31.9546	CH3
A _g	1460.9405	29.7994	41.3346	CH3
A _g	1467.8841	17.7261	124.4507	CH3
A _g	1489.2577	6.4337	58.8217	CH3
A _g	1507.3536	4.2986	4.7334	CH3
A _g	1517.6075	7.9142	44.0717	CH3
A _g	1545.8539	25.4821	13.2467	CH3
A _g	1552.5193	124.3260	66.3852	CH3
A _g	3062.6713	0.6243	263.7291	CH3
A _g	3063.4011	0.1431	237.4838	CH3
A _g	3066.2586	0.1133	83.7102	CH3
A _g	3069.2269	0.1168	245.5529	CH3
A _g	3206.0684	2.9915	49.6299	CH3
A _g	3206.4419	3.7073	13.6673	CH3
A _g	3209.1456	2.8709	26.4322	CH3
A _g	3226.7422	15.9641	63.0467	CH3



A_g 1019.66(cm⁻¹)



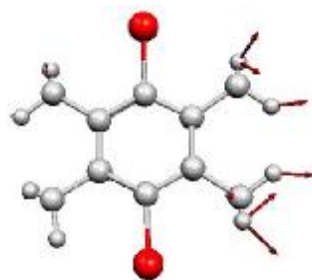
A_g 1043.3737(cm⁻¹)



A_g 1074.4880 (cm⁻¹)



A' 1453.7328 (cm⁻¹)



A' 1458.2251 (cm⁻¹)



A_g 1460.9405 (cm⁻¹)



A_g 1467.88(cm⁻¹)



A_g 1489.2577 (cm⁻¹)



A_g 1517.6075 (cm⁻¹)



A_g 1545.8539 (cm⁻¹)



A_g 1552.52(cm⁻¹)



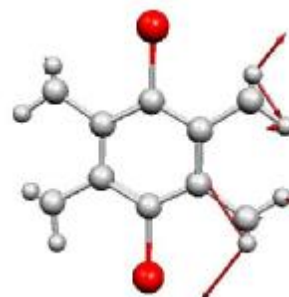
A_g 3062.67(cm⁻¹)



A \dot{C} 3063.40(cm⁻¹)



A \dot{C} 3066.2586(cm⁻¹)



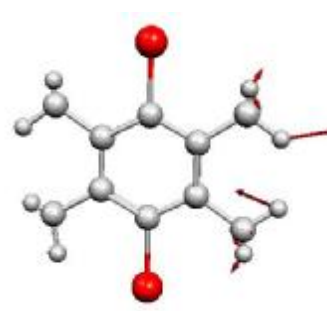
A \dot{C} 3069.23(cm⁻¹)



A \dot{C} 3206.0684 (cm⁻¹)



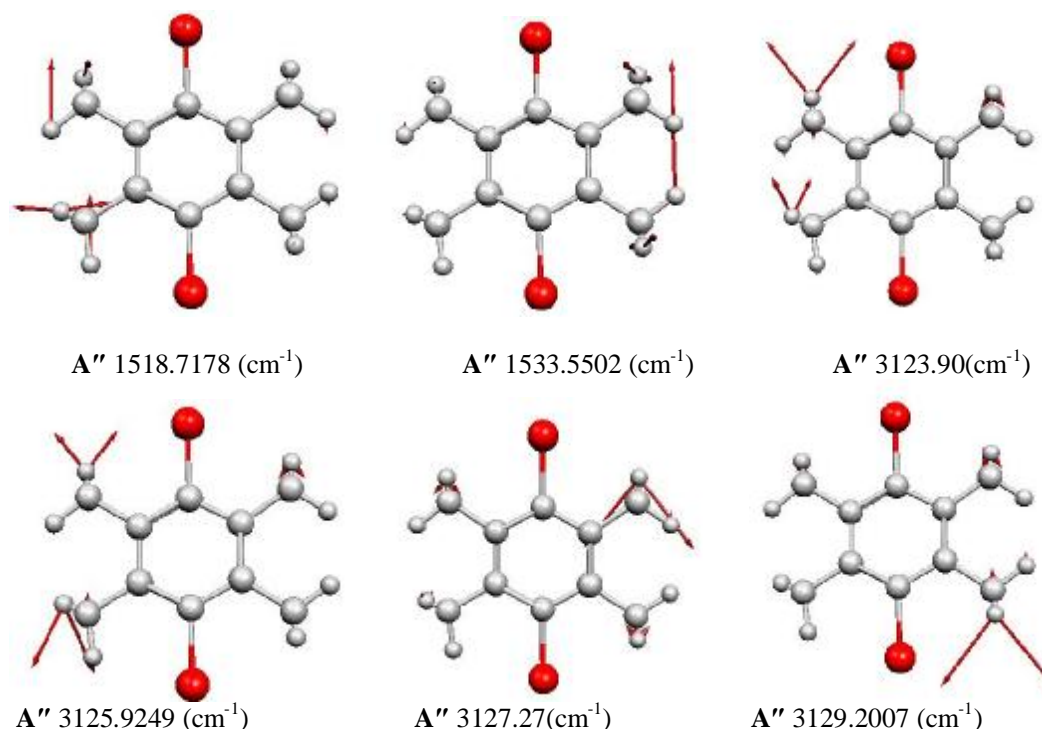
A \dot{C} 3209.1456 (cm⁻¹)



A \dot{C} 3226.74 (cm⁻¹)

Tableau V-9 : Modes hors du plan : CH₃

Symétrie C _s	MPW1PW91/6-311			Nature
	Fréquences (cm ⁻¹)	IR C _s	Raman C _s	
A''	1066.0766	9.2904	0.0014	CH3
A''	1056.5179	0.0508	0.1119	CH3
A''	1518.7178	31.7248	18.2169	CH3
A''	1523.7963	0.4280	2.3882	CH3
A''	1533.5502	39.6134	19.7568	CH3
A''	1547.3948	0.1867	6.0014	CH3
A''	3123.9033	2.1103	93.5284	CH3
A''	3125.9249	0.5050	40.9372	CH3
A''	3127.2699	1.3072	87.0848	CH3
A''	3129.2007	1.8441	56.6851	CH3



Ayant attribué les vibrations spécifiques aux groupements méthyles excepté les ‘modes de rotation’ qui apparaissent toujours aux basses fréquences, inférieures à 200cm^{-1} , il est aisé d’examiner les modes responsables des déformations du squelette comme les atomes ‘lourds’ Br et C. Ces mouvements se présentent sous deux formes différentes :

- **Mouvements hors du plan du squelette de la molécule : symétrie A''**

Les principales constantes de force déterminant la partie de l’énergie potentielle responsables des mouvements hors du plan sont associées aux variations des coordonnées des longueurs et angles des liaisons et les types de mouvement sont : $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$ (bending), $C_{\text{ar}}-C_{\text{m}}$ (bending), $C_{\text{ar}}-\text{Br}$ (bending), $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$ (puckering), le plissement et la rotation du méthyle (libration). Les calculs des fréquences des différents modes ainsi que l’attribution du type de mode de vibration pour chacune des fréquences sont rassemblés dans le (tableau V-10). Le résultat le moins attendu de ces calculs est le fait que les fréquences spécifiques aux radicaux méthyles sont présentes dans les domaines des basses fréquences (14 cm^{-1} , 125 cm^{-1} , 134 cm^{-1} , 148 cm^{-1} et 165 cm^{-1}) (tableau V-10). L’examen des figures qui illustrent ces modes hors du plan révèle que ces mouvements $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$ de plissement (puckering) sont fortement couplés avec les mouvements hors du plan de type $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$.

Tableau V-10 : Modes hors du plan du squelette de la molécule avec les CH₃

Symétrie C _s	MPW1PW91/6-311			Nature
	Fréquences (cm ⁻¹)	IR C _s	Raman C _s	
A''	14.1182	0.0338	0.0120	CH3
A''	28.7339	0.9690	0.0105	Cycle/CH3
A''	125.2736	0.4020	0.6380	CH3
A''	133.8033	3.7942	0.5387	CH3
A''	148.0440	0.5784	0.9963	CH3
A''	165.0803	2.1530	0.8255	CH3
A''	220.9764	2.1407	0.0225	CH3/cycle
A''	371.4873	0.0004	1.3013	Cycle/CH3
A''	375.4472	0.0129	0.6580	Cycle/CH3
A''	618.5989	0.1038	0.0628	Cycle/CH3
A''	784.3636	0.0325	7.8079	Cycle/CH3
A''	1066.0766	9.2904	0.0014	Cycle/CH3
A''	1101.6705	0.0040	0.1928	Cycle/CH3
A''	1108.8715	0.0020	1.0119	Cycle/CH3



A'' 784.3636 (cm⁻¹)



A'' 1066.0766 (cm⁻¹)

• *Mouvement radial dans le plan : symétrie A'*

Les forces principales responsables des vibrations dans le plan de la molécule sont associées aux variations des longueurs et angles de liaison. Ces types de mouvements sont de "rotation" (bending) $C_{ar}-C_{ar}$, de respiration (breathing) $C_{ar}-C_{ar}$, de bending $C_{ar}-Br$, de bending $C_{ar}-H$ et trigonal bending $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$.

• *Mouvement tangentiel dans le plan : symétrie A'*

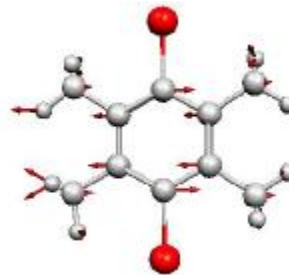
Les mouvements tangentiels dans le plan de la molécule sont de type trigonal et bending $C_{ar}-Br$ et bending et trigonal $C_{ar}-C_m$. Dans les tableaux (V-11, V-12 et V-13) sont rassemblés les types de mouvement et les fréquences correspondantes. Quelques modes tangentiels et radiaux sont représentés dans des figures avec les symétries A' et les fréquences correspondantes.

Tableau V-11 : Mouvement tangentiel et radial du cycle aromatique dans le plan de la molécule :

Symétrie C_s	MPW1PW91/6-311			Nature
	Fréquences (cm^{-1})	IR C_s	Raman C_s	
Aç	901.1036	0.3185	10.8744	Cycle
Aç	1127.2960	1.0485	0.8744	cycle
Aç	1233.0723	153.3431	133.1115	Cycle
Aç	1282.2671	3.7879	569.5311	Cycle
Aç	1622.3134	3.7220	1401.2196	cycle



Aç 901.1036 (cm^{-1})



Aç 1233.07(cm^{-1})



A ζ 1282.27(cm⁻¹)



A ζ 1622.31(cm⁻¹)

Tableau V-12 : Quelques mouvements tangentiels et radiaux : Cycle/ CH₃

Symétrie C _s	MPW1PW91/6-311			Nature
	Fréquences (cm ⁻¹)	IR C _s	Raman C _s	
A ζ	198.2339	0.8998	0.3857	CH3/cycle
A ζ	331.3390	0.6622	281.9949	Cycle/CH3
A ζ	519.5158	0.0036	15.8982	Cycle/CH3
A ζ	610.1959	0.2929	4.9709	Cycle/CH3
A ζ	727.5349	20.7034	0.5403	Cycle/CH3
A ζ	861.7086	0.5440	9.3108	Cycle/CH3
A ζ	944.8369	5.6090	878.5048	Cycle/CH3
A ζ	1258.6658	4.4271	911.5281	Cycle/CH3
A ζ	1343.2923	140.9605	1.9434	Cycle/CH3
A ζ	1363.4548	59.5156	37.2036	Cycle/CH3



A ζ 331.34 (cm⁻¹)



A ζ 519.5158 (cm⁻¹)



A ζ 727.53(cm⁻¹)

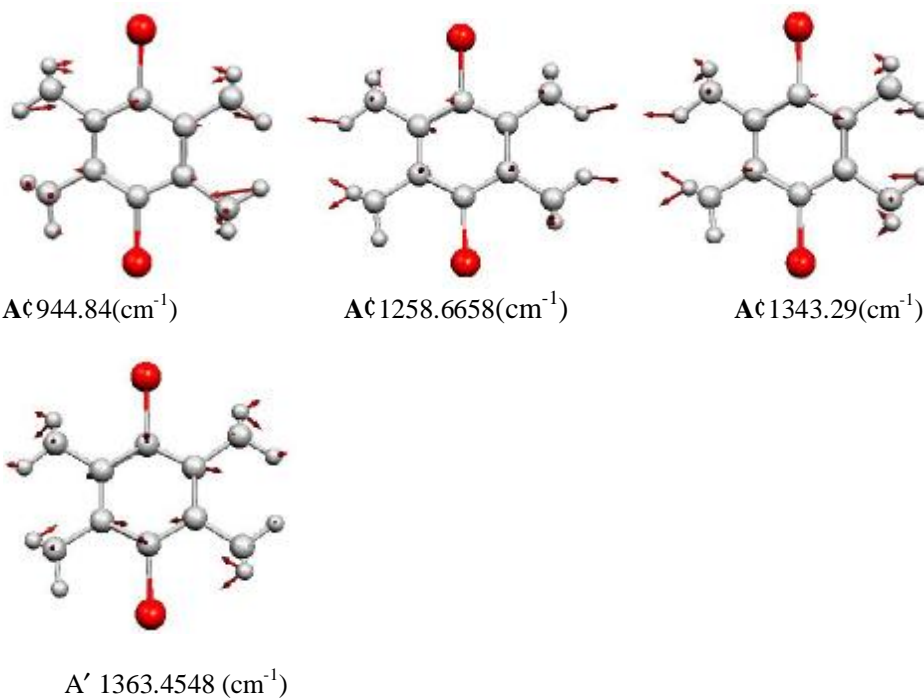


Tableau V-13 : Illustration de quelques Mouvements dans le plan de la molécule du cycle aromatiques et des atomes lourdes Br :

Symétrie C _s	MPW1PW91/6-311			Nature
	Fréquences (cm ⁻¹)	IR C _s	Raman C _s	
A _g	219.8683	0.0061	27.8827	C _{ar} -Br
A _g	434.7449	30.2267	0.8969	C _{ar} -Br

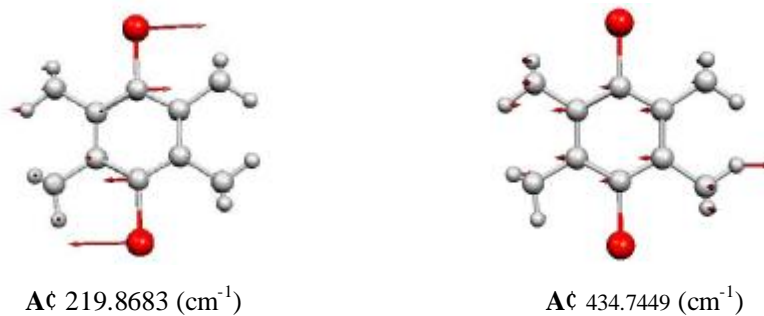


Tableau V-14 : Fréquences (Raman et IR) calculées (DFT) en (cm⁻¹) des modes internes

M o d e	Sym C _s	B3LYP/6-311			M o d e	Sym C _s	MPW1PW91/6-311			N a t u r e
		Fréquences (cm ⁻¹)	IR C _s	Raman C _s			Fréquences (cm ⁻¹)	IR C _s	Raman C _s	
1	A''	-42.9527	0.0021	0.2427	1	A''	-27.8941	0.0098	0.1796	CH3
2	A''	-30.4294	0.0170	0.0044	2	A''	14.1182	0.0338	0.0120	CH3
3	A''	26.4606	0.9146	0.0151	3	A''	28.7339	0.9690	0.0105	Cycle/CH3
4	A''	119.3673	0.0334	0.5547	4	A''	125.2736	0.4020	0.6380	CH3
5	A''	123.0619	3.5117	0.5742	5	A''	133.8033	3.7942	0.5387	CH3
6	A''	138.7389	0.3153	0.9667	6	A''	148.0440	0.5784	0.9963	CH3
7	A''	157.2120	1.9225	0.7925	7	A''	165.0803	2.1530	0.8255	CH3
8	A _g	195.9222	0.8865	0.3946	8	A _g	198.2339	0.8998	0.3857	CH3/cycle
9	A _g	213.6986	0.0055	34.0366	9	A _g	219.8683	0.0061	27.8827	C _{ar} -Br
10	A''	217.0933	2.3130	0.0165	10	A''	220.9764	2.1407	0.0225	CH3/cycle
11	A _g	246.5537	0.0183	6.3992	11	A _g	248.531	0.0236	5.0079	Cycle/CH3
12	A _g	286.8842	4.9611	3.5936	12	A _g	291.0382	4.1491	4.1446	Cycle/CH3
13	A _g	330.7889	0.5833	297.0515	13	A _g	331.3390	0.6622	281.9949	Cycle/CH3
14	A''	369.6512	0.0002	1.1712	14	A''	371.4873	0.0004	1.3013	Cycle/CH3
15	A''	373.7823	0.0122	0.7005	15	A''	375.4472	0.0129	0.6580	Cycle/CH3
16	A _g	401.7849	2.2321	1.6223	16	A _g	401.5201	1.2823	1.6411	CH3/xy
17	A _g	424.5170	30.7291	1.4162	17	A _g	432.9588	1.7399	0.6266	CH3/xy
18	A _g	432.8661	0.2930	0.4994	18	A _g	434.7449	30.2267	0.8969	C _{ar} -Br
19	A _g	510.9240	0.0034	16.3770	19	A _g	519.5158	0.0036	15.8982	Cycle/CH3
20	A _g	609.0946	0.2709	5.8856	20	A _g	610.1959	0.2929	4.9709	Cycle/CH3
21	A''	622.9099	0.0483	0.0439	21	A''	618.5989	0.1038	0.0628	Cycle/CH3
22	A''	633.7869	0.0510	0.0259	22	A''	625.8744	0.0733	0.0161	Cycle/CH3
23	A _g	711.7242	21.5805	0.3455	23	A _g	727.5349	20.7034	0.5403	Cycle/CH3
24	A''	805.8714	0.0288	7.5422	24	A''	784.3636	0.0325	7.8079	Cycle/CH3
25	A _g	843.6520	0.3610	7.3034	25	A _g	861.7086	0.5440	9.3108	Cycle/CH3
26	A _g	876.9390	0.1986	21.6672	26	A _g	901.1036	0.3185	10.8744	Cycle
27	A _g	921.8505	3.1015	936.1255	27	A _g	944.8369	5.6090	878.5048	Cycle/CH3
28	A _g	1006.1820	246.4792	10.4498	28	A _g	1019.6598	250.9171	17.7837	CH3
29	A _g	1038.8610	1.5339	308.0645	29	A _g	1043.3737	1.8505	274.6355	CH3
30	A''	1056.3177	0.0523	0.1172	30	A''	1056.5179	0.0508	0.1119	CH3

Chapitre V Conformation moléculaire du dibromodurène par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

31	A''	1066.4396	7.8236	0.0011	31	A''	1066.0766	9.2904	0.0014	CH3
32	Aç	1067.9480	28.2040	6.1493	32	Aç	1074.4880	24.6358	5.0256	CH3
33	A''	1100.8260	0.0005	0.1240	33	A''	1101.6705	0.0040	0.1928	Cycle/CH3
34	A''	1112.2682	0.0021	1.0956	34	A''	1108.8715	0.0020	1.0119	Cycle/CH3
35	Aç	1119.3392	1.2278	16.6839	35	Aç	1127.2960	1.0485	0.8744	cycle
36	Aç	1216.7363	110.7640	211.3780	36	Aç	1233.0723	153.3431	133.1115	Cycle
37	Aç	12.34.8220	7.6384	818.6996	37	Aç	1258.6658	4.4271	911.5281	Cycle/CH3
38	Aç	1245.3982	4.0176	463.4923	38	Aç	1282.2671	3.7879	569.5311	Cycle
39	Aç	1319.8474	125.7805	1.2904	39	Aç	1343.2923	140.9605	1.9434	Cycle/CH3
40	Aç	1323.0497	60.2440	36.5158	40	Aç	1363.4548	59.5156	37.2036	Cycle/CH3
41	Aç	1433.7061	77.6104	0.9711	41	Aç	1453.7328	52.8173	7.9874	CH3
42	Aç	1457.2968	20.9810	26.0372	42	Aç	1458.2251	28.0229	31.9546	CH3
43	Aç	1459.2268	16.9001	80.5993	43	Aç	1460.9405	29.7994	41.3346	CH3
44	Aç	1466.1733	13.9113	169.8169	44	Aç	1467.8841	17.7261	124.4507	CH3
45	Aç	1479.0938	5.7689	62.0038	45	Aç	1489.2577	6.4337	58.8217	CH3
46	Aç	1506.7026	3.2309	7.7488	46	Aç	1507.3536	4.2986	4.7334	CH3
47	Aç	1511.6021	6.8981	91.4312	47	Aç	1517.6075	7.9142	44.0717	CH3
48	A''	1518.1963	29.0870	19.0011	48	A''	1518.7178	31.7248	18.2169	CH3
49	A''	1523.1978	0.5559	2.5639	49	A''	1523.7963	0.4280	2.3882	CH3
50	A''	1532.4567	36.3217	20.3640	50	A''	1533.5502	39.6134	19.7568	CH3
51	Aç	1543.0410	46.5999	81.2124	51	Aç	1545.8539	25.4821	13.2467	CH3
52	Aç	1544.7278	56.5835	44.4231	52	A''	1547.3948	0.1867	6.0014	CH3
53	A''	1545.0139	0.2724	6.3122	53	Aç	1552.5193	124.3260	66.3852	CH3
54	Aç	1589.5826	7.3783	1000.6909	54	Aç	1622.3134	3.7220	1401.2196	cycle
55	Aç	3037.7028	0.2661	177.7741	55	Aç	3062.6713	0.6243	263.7291	CH3
56	Aç	3038.9981	0.5220	324.6737	56	Aç	3063.4011	0.1431	237.4838	CH3
57	Aç	3041.9344	0.0140	86.9818	57	Aç	3066.2586	0.1133	83.7102	CH3
58	Aç	3044.7996	0.1350	251.6109	58	Aç	3069.2269	0.1168	245.5529	CH3
59	A''	3087.5157	2.7561	83.6239	59	A''	3123.9033	2.1103	93.5284	CH3
60	A''	3091.3101	1.5851	64.5065	60	A''	3125.9249	0.5050	40.9372	CH3
61	A''	3092.8216	1.9934	82.3808	61	A''	3127.2699	1.3072	87.0848	CH3
62	A''	3094.5969	2.9833	59.6642	62	A''	3129.2007	1.8441	56.6851	CH3
63	Aç	3173.5563	0.0660	29.2958	63	Aç	3206.0684	2.9915	49.6299	CH3
64	Aç	3176.7481	6.9818	41.5028	64	Aç	3206.4419	3.7073	13.6673	CH3
65	Aç	3181.2369	2.8909	21.3252	65	Aç	3209.1456	2.8709	26.4322	CH3
66	Aç	3199.0309	17.1592	68.3183	66	Aç	3226.7422	15.9641	63.0467	CH3

V-4- CONCLUSION

Par des méthodes de calcul basées sur la chimie quantique (DFT), nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique de la conformation moléculaire du dibromodurène à partir de deux fonctionnelles différentes la B3LYP et la MPW1PW91 et des bases différentes.

- ◆ Les calculs de la DFT à partir de deux fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 avec les mêmes bases trouvent deux conformations possibles C_{2h} et C_s d'égale stabilité.
- ◆ Les résultats obtenus montrent que les longueurs de liaison calculées avec la fonctionnelle B3LYP sont légèrement plus longues comparées à celles obtenues par la fonctionnelle MPW1PW91.
- ◆ Les résultats de calcul obtenus à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base 6-311 (généralement bien adaptée aux produits organiques) ont donné des résultats très proches de l'expérience dans les longueurs et angles de liaison.
- ◆ L'étude structurale a confirmé pour ce matériau que la symétrie de la molécule isolée n'est pas significativement distordue que dans les calculs.
- ◆ Dans la fonctionnelle (MPW1PW91) on trouve que la conformation de DBD est proche de la symétrie C_s avec une énergie de formation très faible correspondant à la conformation la plus stable.
- ◆ La conformation moléculaire trouvée à partir des calculs de la DFT avec la symétrie C_s est la plus proche de la structure cristalline déterminée à partir de la diffraction des rayons X.
- ◆ L'objectif essentiel dans notre étude dans l'investigation des modes internes du dibromodurène est de localiser et d'attribuer les modes acoustiques et de libration, des groupements méthyles qui sont situés dans le domaine des basses fréquences (inférieurs à 200cm^{-1}).
- ◆ Les calculs théoriques à partir de la fonctionnelle de la densité donnent des résultats sur les modes normaux avec un écart de quelques cm^{-1} par rapport à l'expérience.

- ◆ **Les résultats de calcul de la DFT ont permis l'attribution des 66 modes internes de la molécule du DBD.**
- ◆ **Des mesures de spectroscopie IR et Raman à basse température sont prévues afin de mieux attribuer les modes fondamentaux obtenus à partir de la chimie quantique.**

Au départ, l'objectif de ce travail était d'accomplir une étude de la façon la plus claire possible de la conformation moléculaire d'un composé de la famille des molécules aromatiques méthylées et halogénées, d'une part à partir de la diffraction des rayons X en utilisant des techniques d'investigation très récentes de détermination de la structure et d'autre part grâce aux méthodes actuelles de calcul de la mécanique quantique. Dans le cadre des recherches entreprises au laboratoire de cristallographie de Constantine en collaboration avec l'université de Rennes 1 sur les halogénométhylebenzènes, nous avons concentré notre travail sur l'étude structurale du 1,4-dibromo-2,3,5,6-tétraméthylbenzène ou dibromodurène (DBD).

Le but de ce travail était de compléter des études entreprises sur des composés halogénométhylebenzènes afin de comprendre le comportement du radical méthyle soumis à des environnements différents.

Etude de la conformation moléculaire du DBM : Structure cristalline

Au cours de ce travail, nous avons déterminé d'une part la structure cristalline du dibromodurène (DBD) à l'aide de la diffraction des rayons X à température ambiante et d'autre part la conformation moléculaire de ce composé à partir des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

- La structure cristalline du DBD appartient au groupe d'espace $P2_1/m$ avec deux molécules par maille.
- A 293 K, il y a réorientation probable de la molécule autour d'un axe perpendiculaire au plan benzénique avec des sauts de $2\pi/3$ dans son plan moyen.
- L'unité asymétrique est la superposition de deux molécules à l'aplomb l'une par rapport à l'autre.
- Les substituants sont affectés d'une forte agitation thermique à priori à cause du désordre à priori d'origine dynamique.
- L'empilement moléculaire se fait suivant l'axe cristallographique le plus court b comme déjà observé dans la plupart des benzènes hexasubstitués par des halogènes iso type au dibromodurène.

- Le traitement de ce désordre moléculaire a fait l'objet de deux affinements différents :
- ** Modèle1 : Affinement dans le groupe d'espace $P 2_1/m$ en affinant les taux d'occupation des atomes avec une seule molécule dans l'unité asymétrique*
- ** Modèle2 : Affinement dans le groupe d'espace $P 2_1/m$ en considérant l'unité asymétrique assimilée à une double molécules avec des rotations de $2\pi/3$ dans son plan.*
- Les carbones méthyles présentent les paramètres de déplacement les plus importants
- La cohésion du cristal est assurée par les forces d'interaction halogène-halogène qui présentent les plus courtes distances de contact dans une même couche et selon l'empilement moléculaire.
- Les affinements de corps rigide (TLS) ont prouvé que les mouvements de la molécule sont d'origine librationnelle, où le mouvement de la molécule devient plus important quand on prend compte des méthyles.

Conformation moléculaire obtenue à partir de la DFT :

Par des méthodes de calcul basées sur la chimie quantique (DFT), nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique de la conformation moléculaire du dibromodurène à partir de deux fonctionnelles différentes la B3LYP et la MPW1PW91 et des bases différentes.

- Les calculs de la DFT à partir de deux fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 avec les mêmes bases trouvent deux conformations possibles C_{2h} et C_s d'égale stabilité.
- Les résultats obtenus montrent que les longueurs de liaison calculées avec la fonctionnelle B3 LYP sont légèrement plus longues comparées à celles obtenues par la fonctionnelle MPW1PW91.
- Dans la fonctionnelle (MPW1PW91) on trouve que la conformation de DBD est proche de la symétrie C_s avec une énergie de formation très faible correspondant à la conformation la plus stable.

- L'objectif essentiel de notre étude dans l'investigation des modes internes du dibromodurène est de localiser et d'attribuer les modes acoustiques et de librations des groupements méthyles qui sont situés dans le domaine des basses fréquences (inférieurs à 200 cm^{-1}).
- Les résultats de calcul de la DFT ont permis l'attribution des 66 modes internes de la molécule du DBD.

Différences et accords entre les résultats expérimentaux et théoriques.

- Les résultats de calcul obtenus à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base 6-311 (généralement bien adaptée aux produits organiques) ont donné des résultats très proches de l'expérience dans les longueurs et angles de liaison.
- L'étude structurale a confirmé pour ce matériau que la symétrie de la molécule isolée n'est pas significativement distordue comme trouvée dans les calculs.
- La conformation moléculaire trouvée à partir des calculs de la DFT avec la symétrie C_s est la plus proche de la structure cristalline déterminée à partir de la diffraction des rayons X.
- Les calculs théoriques à partir de la fonctionnelle de la densité donnent des résultats sur les modes normaux avec un écart de quelques cm^{-1} par rapport à l'expérience (littérature).

Perspectives :

- La difficulté observée lors des affinements dans la répartition de la densité électronique dans les taux d'occupation dans chacun des sites peut être résolue à partir d'autres mesures de diffraction des rayons X et/ ou de neutrons à basse température.
- Des mesures de résonance quadripolaire nucléaire à 293 K ou une analyse structurale à basse température par diffraction des rayons X ou des neutrons

pourraient permettre de statuer sur la nature du désordre qui consiste en des sauts moléculaires de $2\pi/3$ dans le plan benzénique.

- **Des mesures de spectroscopie IR et Raman à basse température sont prévues afin de mieux attribuer les modes fondamentaux obtenus à partir de la chimie quantique.**

- [1] M. Tazi, J. Meinel, M. Sanquer, M. Nusimovici, F. Tonnard, R. Carrie, *Acta Crystallogr., Sect. B* 51, 838 (1995).
- [2] J. Meinel, M. Mani, A. Cousson, F. Boudjada, W. Paulus, M. Jonshon, *Chem. Phys*, 261, 165 (2000)
- [3] A. Boudjada, Q. Hernandez, J. Meinel, M. Mani, and, W. Paulus, *Acta Cryst. C* 57, 1106 (2001).
- [4] A. Boudjada, J. J. Meinel, A. Boucekkine, O. Hernandez, M. T. Fernandez-Diaz, *J. Chem. Phys.*, 117, 10173 (2002)
- [5] J. C. Messenger, *J. Blot*, C. R. A. S. Paris, 272, 684 (1971)
- [6] D. Britton, W. B. Gleson, *Acta Cryst.*, C59, 0439 (2003)
- [7] L.J. Furrugia, *J. App. Cryst.* 32, 837 (1999)
- [8] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori, *Acta Cryst. A* 52, C-79 (1992).
- [9] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, *Acta Cryst. A* 52, C-79 (1996).
- [10] D. J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P. W. Betteridge, (CRYSTALS) Issue 11. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK (1996).
- [11] CAMERON - A Molecular Graphics Package. D. M. Watkin, L. Pearce, C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.
- [12] 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. Gonzalez, 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).
- [13] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O'Keefe, T. M. Sabine et B. T. M. Willis, 'International Tables for Crystallography', Vol. B, Kluwer Academic Publishers (1992).
- [14] [www.chez.com /deuns /sciences/fluo/fluo/html](http://www.chez.com/deuns/sciences/fluo/fluo/html).
- [15] http://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon_X.

- [16] www-drfmtc.cea.fr/sp2m/sgx/appareils/monocristaux/monocristaux.htm
- [17] B.T. M. Willis, A.W. Pryor, 'Thermal Vibrations in Crystallography', Cambridge University Press (1975).
- [18] G. J. McIntyre, R. F. D. Stansfield, *Acta Cryst.*, A44, 257-262 (1988).
- [19] R. Kahn, R. Fourme, A. Gadet, J. Janin, C. Dumas et D. André, *J. Appl. Cryst.*, 15, 330 (1982).
- [20] R. Ouahes, 'Eléments de Radiocristallographie', Office des publications universitaires, (1995).
- [21] C.T. Prewitt, 'Fortran IV Full-Matrix: Crystallographic Least-Squares Program, SFLS-5' (1966).
- [22] G. H. Stout, L. H. Jensen, 'X-ray Structure Determination', New York: MAC MILLAN (1968).
- [23] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Cryst.*, B24, 63 (1968).
- [24] J.D. Dunitz, V. Schomaker, N. Keneth, K. N. Trueblood; *J. Phys. Chem.*, 92, 856 (1988).
- [25] A. Boudjada, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Mentouri- Constantine (2002).
- [26] F. H. Moore, *Acta Cryst.*, 16, 1169 (1963).
- [27] M. Evain, 'Diffraction par les poudres', Faculté des sciences et des techniques de Nantes (1999-2000).
- [28] J. Protas, 'Diffraction des rayonnements : Introduction concepts et méthodes', Université Henri Poincaré-Nancy (1999).
- [29] A. Streitwieser, Jr. Clayton, H. Heathcock, 'Introduction à la chimie organique', Ellipses (1986).
- [30] W. Paulus, J. Meinel, 'Neutrons et matériaux', Trégastel, France (2003).
- [31] D. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Rev.*, 84, 457 (1927).
- [32] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos.*, 24, 89 (1928).

- [33] D. A. Devito, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Genève (2003).
- [34] A.Hinchcliff, 'Modeling Molecular Structure', Wiley & Sons, Chichester (1996).
- [35] W. Koch, M. C. Holthausen, 'A Chemist's Guide to Density Functional Theory', Wiley-VCH (2000).
- [36] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A, 140,1133 (1965)
- [37] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098 (1988).
- [38] J.P. Perdew, 'Electronic Structure of Solids', Akademie Verlag, Berlin (1991).
- [39] J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822 (1986).
- [40] C. Lee, W. Yang et Parr, R.G. Phys. Rev. B, 37, 785 (1988).
- [41] J. Harris, R.O. Jones, J. Phys., 4, 1170 (1974).
- [42] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 98, 1372 (1993).
- [43] W.J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys., 2657 (1969)
- [44] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre. J. Am. Chem. Soc., 102, 939 (1980).
- [45] M. Eveno, J. Meinnel, J. Chim. Phys., 1, 108 (1966)
- [46] M. Tazi, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Rennes 1, France (1990).
- [47] J.M. Robertson, Proc. Roy. Soc., A141, 594 (1933).
- [48] E. Prince, L.W. Schroeder et J.J Rush, Acta Cryst .,B29,184 (1973).
- [49] J.L. Baudour, M . Sanquer, Acta Cryst ., B30, 2371 (1974).
- [50] A. I. Kikaigorodsky, 'Organic Chemical Crystallography', New York: Consultants Bureau (1961).
- [51] A.Domenicano, A. Vaciago & C.Coulson, Acta Cryst., B31, 221 (1975).
- [52] D. Britton, W. B. Gleason, Acta Cryst, E58, o1375 (2002)
- [53] Collect, Denzo, Scalepack, SORTAV: KappaCCD Program Package, Nonius, B. V. Delft, The Netherlands. Nonius (1999).

- [54] R. H. Blessing, *Acta Cryst.* A51, 33 (1995).
- [55] A.C. Larson, 'Crystallographic Computing', Ed. Ahmed, F. R. Munksgaard, Copenhagen, 291 (1970).
- [56] J.R. Carruthers, D. Watkin, *Acta Cryst.*,A35, 698 (1979)
- [57] T. L. Kotchanova, T.A. Babushkina, G. K. Semin, *Zh. Strukt. Khim*, 152, 473, 636 (1967).
- [58] I. N. Strelcova, J.T. Stuchkov, *Isvest. Akad. Nauk. SSSR.*, 2, 250 (1961).
- [59] V. Schomaker, Trueblood, *Acta Cryst.*B24, 63-76. K. N. (1968).
- [60] M.J. Frisch, G.W. Trucks et J.R. Cheeseman, 'Recent developments and applications of modern density functional theory', J.M. Seminario editor, Elsevier Science, 679 (1996).
- [61] W. Koch, M.C. Holthausen, 'Chemist's guide to density functional theory', Wiley-VCH, 119 (2000).
- [62] S.PORTMAN, Copyright MOLEKEL,Version 3, Win32, (2002).

Résumé

SPECTROSCOPIE ET STRUCTURE CRISTALLINE DU DIBROMODURENE

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études des excitations structurales dans les cristaux moléculaires et particulièrement les benzènes hexasubstitués.

La structure cristalline du dibromodurène ou (1,4-dibromo-2,3,5,6-tétraméthylebenzène) $C_{10}Br_2H_{12}$ a été déterminée à 293K par la diffraction des rayons X. Elle est monoclinique ($P2_1/m$, $Z= 2$). Ces deux molécules composant l'unité asymétrique violent la suggestion de Kikaigorodsky qui prévoit que les centres de symétrie moléculaires sont liés au centre de symétrie cristallographique.

L'aspect structural original réside dans le désordre moléculaire qui se caractérise par des saut de $2\pi / 3$ dans le plans benzénique.

La conformation moléculaire du DBD a été ainsi calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec les fonctionnelles de la densité MPW1PW91 et B3LYP. Deux conformations ont quasiment la même énergie de formation, une a la symétrie C_{2h} , l'autre C_s . Expérimentalement la structure observée est beaucoup plus proche de C_s que de C_{2h} .

Généralement dans les produits benzéniques halogéno-méthyles, l'encombrement stérique entre les halogènes et les méthyles n'apparaît pas, car aucune déviation significative des atomes par rapport au plan moyen de la molécule n'est observée.

Mots clés : Structure Cristalline, Dibromodurène, Diffraction des rayons X, DFT

Abstract:

**SPECTROSCOPY AND CRYSTALLINE STRUCTURE OF
DIBROMODURENE**

This work is part of structural excitations on hexasubstituted benzen crystals. The crystalline structure of DBD is determined by X-rays diffraction at 293K. The structure is monoclinic (P21/m, Z= 2), these two molecules composing the asymmetric unit violate the suggestion of Kikaigorodsky which provides that the centres of symmetry molecular are related to the centre of symmetry crystallographic.

The originality of structural aspect is due to molecular disorder which is characterised by $2\pi/3$ jumps in the benzene plan. So, DBD molecular conformation is calculated by DFT technics using MPW1PW91 end B3LYP exchange correlation functionals. Two conformations have nearly the same formation energy, one presents C2h symmetry and the other Cs. Experimentally, the observed structure is nearest Cs symmetry than C2h one.

Generally in the product benzene halogéno-methyls, the steric obstruction between the halogens and methyls does not appear, because no significant deviation of the atoms compared to the average plan of the molecule is observed.

Key words: Crystalline Structure, Dibromodurene, X-rays diffraction, DFT

الملخص:

الطيفية و البنية البلورية لد ديروموديران

يدخل هذا العمل في إطار الدراسات المتعلقة بالإثارات البنيوية الموجودة في البلورات الجزيئية وبصفة خاصة مركبات البنزين ذات الإستبدال السداسي.

لقد تم تعيين البنية البلورية لـ (DBD) بواسطة إنعراج الأشعة السينية عند درجة الحرارة 293K، هذه الأخيرة أحادية الميل ($P2_1/m, Z=2$) و تشكل وحدة اللاتناظر والتي تعترض مع رأي Kikaigorodsky الذي يرى أن مراكز تناظر الجزيئات مرتبط بمركز تناظر البلورات. إن الهيئة البنيوية الأصلية لـ (DBD) تكمن في عدم الإنتظام الجزيئي إذ تتميز بقفزات تقدر بـ $(2\pi/3)$ في المستوي البنزيني.

لقد تم حساب الإمتثال الجزيئي لـ (DBD) بطريقة نظرية وظيفية الكثافة (DFT) و ذلك باستعمال وظائف الكثافة (B3LYP) و (MPW1PW91). الحسابات أعطت إمتثالين لهما طاقة تكوين متقاربة، إمتثال يملك تناظر C_{2h} والآخر يملك تناظر C_s . إن البنية الملاحظة تجريبيا أقرب بكثير إلى C_s منها إلى C_{2h} .

عموما في المواد البنزينية (هالوجينو - مثل)، التزاحم الستيريكي بين الهالوجينات والميثيل لا يظهر وذلك لعدم وجود إنحراف معين للذرات بالنسبة إلى المستوي المتوسط للجزيئة.

الكلمات المفتاحية: البنية البلورية ، ديروموديران، انعراج الأشعة السينية، نظرية وظيفية الكثافة.