

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE 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

**STRUCTURE, CONFORMATION ET SYMETRIE DU
DINITROMESITYLENE ($C_9H_{10}N_4O_2$)**

Par M^{elle} : *BRIHI OUARDA*

Soutenu-le : / / 2007

Devant le jury :

<u>Président :</u>	O. HALIMI	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
<u>Rapporteur :</u>	A. BOUDJADA	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
<u>Examineurs :</u>	A. BOUBERTAKH	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
	H. KARAALI	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
	C. BOUDAREN	M.C.	Univ. Mentouri. Constantine

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Cristallographie à l'Université Mentouri – Constantine en collaboration avec l'Université de Rennes 1 sous la direction de Monsieur A. BOUDJaDA.

En premier lieu, je tiens à remercier particulièrement Monsieur A. BOUDJaDA qui a su guider ce travail par ses conseils avisés et qui a bien voulu m'aider dans la préparation de ce mémoire. Je le remercie également pour ses encouragements et pour toutes les connaissances que j'ai acquis à ses côtés.

Je remercie sincèrement Mme O. HALIMI, Maître de conférences à l'université de Constantine, qui a accepté la présidence du jury de thèse.

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

Je remercie Monsieur A. KARAALI, Maître de conférences à l'université de Constantine qui a aimablement accepté de siéger à ce jury.

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

Nous remercions aussi le Professeur J. MEINNEL de l'Université de Rennes 1 de sa contribution dans la réalisation de ce travail par des conseils scientifiques très judicieux et son entière disponibilité. Que Monsieur O. HERNANDEZ maître de conférence de l'université de Rennes accepte tous nos remerciements pour sa contribution dans le travail de réalisation de ce mémoire de Magister.

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

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------	---

Chapitre I *Quelques notions théoriques sur la détermination de structure cristalline par les rayons x.*

I-1-Introduction	4
I-2-Conditions générales de diffraction	4
I-3-Mesures des intensité	7
I-3-1- Dispositif	7
I-3-2- La géométrie	7
I-3-3- Choix d'un monocristal	8
I-3-4- Recherche de la maille et collection des données	8
I-3-5- Conditions de mesures	9
I-4- Détermination de structure.	9
I-4- 1- Traitement des données	9
I-4- 2-Correction de lorentz-polarisation	10
I-4-3- Correction de température	11
I-4-4-- Correction d'absorption	12
I-4-5-Corrections d'extinction	14
I-4-5--a- Extinction primaire	14
I-4-5--b - Extinction secondaire	14
I-5-Méthodes de résolution	15
I-5-1-les méthodes directes	15
I-5-2- Méthode des moindres carrés	17
I-6-affinement des structures	18
I-6-1- Facteurs de fiabilité	18
I-6-2 - L'estimée d la variance (GooF)	19
I-7- Les programmes de détermination des structures	19

Chapitre II *Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).*

II-1-Introduction	20
II-2- La méthode de Hartree-Fock	20
II -2-1-Equation de Schrödinger	20
II -2-2-Approximation relativiste	22
II -2-3- Approximation de Born-Oppenheimer	22
II -2-4- Approximation orbitalaire	22
II -2-5- Approximation CLOA	25
II -2-6- Le choix de la base	27
II-2-6-a-Les fonction slater STO	27
II-2-6-b-Les fonction gaussian GTO	28

Sommaire

II -3- Le traitement de la corrélation électronique : les méthodes des post Hartree –Fok	30
II -4- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	31
II -4- 1- Fondements de la DFT	32
II-4-1-a-Première théorème	32
II-4-1-b-Deuxième théorème	34
II -4- 2- La méthodologie de Kohn-Sham	34
II-5- Générations de fonctionnelles	36
II-5-1- fonctionnelles LDA (approximation de la densité locale)	36
II-5-2- Fonctionnelles NLD (approximation de la densité non locale)	37
II-5-3-fonctionnelles hybrides	38
II-6- Succès et limites de la DFT	39

Chapitre III *Rappel bibliographiques sur les composés benzeniques et la spectroscopie infrarouge.*

III-1-Introduction	40
III-2-Présentation	40
III-3-Substitution électrophile aromatique	41
III-3-1-Mécanisme général	41
III-3-2-Les différentes substitutions	42
III-3-3-Polysubstitution: les règles de Hollema	42
III-3-4-Effet d'un groupement -Z donneur	43
III-3-5-Effet d'un groupement -Z accepteur	44
III-3-6-Réactivité de benzènes substitués	44
III-3-7-Groupement halogènes	44
III-4-Description de quelques carbures aromatiques nitrés	45
III-4-1-Propriétés physiques	46
III -5-Spectroscopie Infrarouge	47
III-5-1-Généralité	47
III-5-2-Quelques exemples de mode de vibration avec les fréquences correspondantes	48
III-5-3-La simulation du spectre théorique	49
III-5-3-1-La définition des degrés de liberté	49
III-5-3-2-La loi de Hook	50
III-5-3-3-La loi de Planck	51
III-5-3-4-Calcul analytique des spectres IR	51
III-5-4-Les informations utiles	52

Chapitre IV *Détermination de la structure de 2,6-dinitro-1,3,5-triméthyle-benzène (C₉H₁₀N₂O₄) ou (DNM) à 293K.*

VI-1- Introduction	53
VI-2- Détermination de structure du Dinitromésitylène (DNM) à 293	57
VI-2-1-Etude expérimentale	57
VI-2-2- Affinement de la structure	58
VI-2- 3- Description et discussion de la structure moléculaire	60
VI-2- 4- Description et discussion de la structure cristalline	69
VI-3-Conclusions	75

Sommaire

Chapitre V *Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).*

V-1-Introduction	77
V-2-Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT du Dinitromésithylène	77
V-2-1-Fonctionnelle B3LYP	77
V-2-2-FonctionnelleMPW1PW91	82
V-2-3-Comparison des résultats calculée à partir de la DFT avec les résultats expérimentaux	87
V-2-4-Modes internes calculée à partir de la DFT de la molécule de Dinitromésithylène	91
V-3- Spectroscopie infrarouge	94
VI-3-1-Dispositif expérimental utilisé	95
VI-3-2-Spectroscopie infrarouge de Dinitrprésithylène à 293 k	96
V-4- Conclusions générale	108
Conclusion générale	110

Introduction générale

Introduction générale

Le travail présenté dans ce mémoire est une partie d'une étude incomplète portant sur une série de produits benzéniques halogénométhylés non seulement pour déterminer leurs conformations moléculaires avec précision par la diffraction des rayons X, mais aussi une meilleure compréhension de leurs propriétés dynamique en particulier celle impliquant le groupement méthyle.

Cette classe de composés halogéno-méthyle-benzènes (HMB) qui associe les halogènes et/ou les dérivés méthylés a fait l'objet d'une étude intensive ces dernières décennies depuis que les pionniers ont déterminé pour la première fois à partir de la diffraction des rayons X la structure cristalline de l'hexaméthylebenzène. L'hexaméthylebenzène est un cristal moléculaire où les propriétés dynamiques et thermodynamiques sont d'un intérêt considérable. Cette structure déterminée à température ambiante à partir des rayons X avec les positions des hydrogènes négligées cristallise dans le système triclinique, dans le groupe d'espace P-1 avec une seule molécule par maille. A l'exception de ce dernier composé (HMB) (groupe d'espace P-1) aussi bien pour les produits présentant la symétrie 3 comme le 1,3,5-trichloro-2,4,6-trifluorobenzène (P₆/m) et les trihalogénomésitylènes (P-1), presque tous les autres composés de cette famille cristallise dans le système monoclinique, avec deux molécules par maille dans l'unité asymétrique, localisées dans un centre de symétrie cristallographique, même si la molécule isolée n'est pas centrosymétrique.

Parmi les composés di-substitués de dihalogénomésitylène déjà étudiés par le groupe de Rennes dirigé par le Professeur J. Meinel, la structure du dibromomésitylène a été résolue par la diffraction des neutrons à 120 et 14K en 2003. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace P₂₁/n avec quatre molécules par maille. Des études similaires toujours par ce même groupe, dont nous faisons partie, sont en cours sur des produits isotypes tels que le diiodomésitylène et le dichloromésitylène. Le diiodomésitylène cristallise dans le groupe d'espace P₂₁/n avec Z=4 et présente plusieurs phases.

Le travail qui est présenté dans ce mémoire complétera les études déjà entamées par ce groupe sur les dihalogénomésitylène et concernera une étude théorique et

Introduction générale

cristallographique du dinitromésithylène (DNM) à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante

A la différence des produits isotypes connus dans la littérature, le diiodomésithylène et le dibromomésithylène, qui appartiennent chacun au groupe d'espace $P2_1/n$ avec $Z=4$ le dinitromésithylène cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ ou D_2 avec quatre molécules par maille élémentaire ($Z = 4$)

Dans ce mémoire nous avons choisi d'étudier le 2,6 dinitro-1,3,5-triméthylbenzène ($C_9H_{10}N_2O_4$) appelé le dinitromésithylène (DNM). Pour analyser l'effet de la substitution en position méta des groupements NO_2 très accepteurs par rapport aux groupements très donneurs $(CH_3)_3$ sur la structure cristalline et la conjugaison moléculaire nous avons déterminé à partir de la diffraction des rayons X en utilisant des techniques d'investigation différentes et récentes (WINGX, CRYSTALS, SRR97, SIR92crystals, sir97) la structure cristalline du DNM à la température ambiante. **Nous avons comparé ces résultats expérimentaux à ceux obtenus à partir des calculs théoriques pour une molécule isolée. Les deux fonctionnelles de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisées (B3LYP et MPW1PW91) les mieux indiquées pour les produits organiques avec les jeux de base les plus appropriés ont trouvé des résultats très proche de l'expérience.**

La première partie de notre travail se rapporte aux méthodes théoriques utilisées, relatives à la résolution de la structure à partir de la diffraction des rayons X. Nous utilisons ces techniques d'investigation dans le chapitre IV avec la résolution structurale du dinitromésithylène qui fera l'objet d'une partie de notre travail de ce mémoire.

Dans le Chapitre II nous présentons un aperçu théorique général sur les méthodes de chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour une molécule isolée. Nous avons utilisé la chaîne des programmes Gaussian(03) pour exécuter les calculs de la DFT avec les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les jeux de bases les plus appropriés conduisant aux plus faibles énergies de formation.

Dans le Chapitre III nous présentons un rappel bibliographique sur les composés benzéniques relatifs à quelques produits isotypes au dinitromésithylène.

Introduction générale

Nous terminons cette partie du travail par un bref rappel relatif à la spectroscopie IR.

Dans le Chapitre IV nous présentons les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X relatifs à la résolution structurale du dinitromésithylène à la température ambiante. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec 4 molécules par maille. Les rayons X donnent une structure plane dans le cristal.

Enfin, l'étude du dinitromésithylène à partir de la chimie quantique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et la comparaison de ces résultats théoriques avec l'expérience constitue le Chapitre V. Les résultats obtenus pour la molécule isolée confirment la planéité de la molécule déjà trouvée dans l'expérience.

I-1-Introduction

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés

Nous verrons plus loin que, l'analyse des cristaux aux rayons X fournit des cartes de la densité électronique, dans ces cristaux. Toutefois, ce n'est que très exceptionnellement que ces cartes ont une précision suffisante pour renseigner valablement sur les déformations de ces densités, consécutives à l'établissement des liens de valence : elles font apparaître les atomes de la structure comme des sphères de densité, un peu déformées par les mouvements atomiques; c'est en grande partie ces déformations provenant des mouvements qui masquent celles que doivent donner les sphères, qui sont les emplacements des noyaux, peuvent être trouvés avec des précisions mesurées par des écarts-type de l'ordre de 0,001 à 0,01 Å dans les analyses actuelles, sauf pour ce qui est de la position des noyaux d'hydrogène ou la précision est nettement moins bonne, à partir des positions atomiques, on calcule aisément :

- Les distances inter atomiques.
- Les angles de valence entre liaisons.
- Les angles de torsion définissant la conformation de la molécule.

I-2-Conditions générales de diffraction

Considérons un réseau dont les nœuds sont occupés par des atomes et envoyons sur ce cristal une onde (dans notre cas un faisceau de rayon X) dont la direction de propagation est donnée par le vecteur d'onde \mathbf{k} et dont la longueur d'onde est λ . Ce faisceau va exciter les électrons de chaque atome qui, en retombant dans leur état initial, vont émettre une onde secondaire qui est le vecteur d'onde \mathbf{k}' .

Loi de Bragg.

Toutes les réflexions de rayons X envisageables sont déterminées par l'ensemble des vecteurs \mathbf{G} du réseau réciproque. Sur la figure ci-dessous, la différence de phase entre les rayons diffusés par des volumes élémentaires situées à l'origine et en \mathbf{r} est égale à :

$$e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}}$$

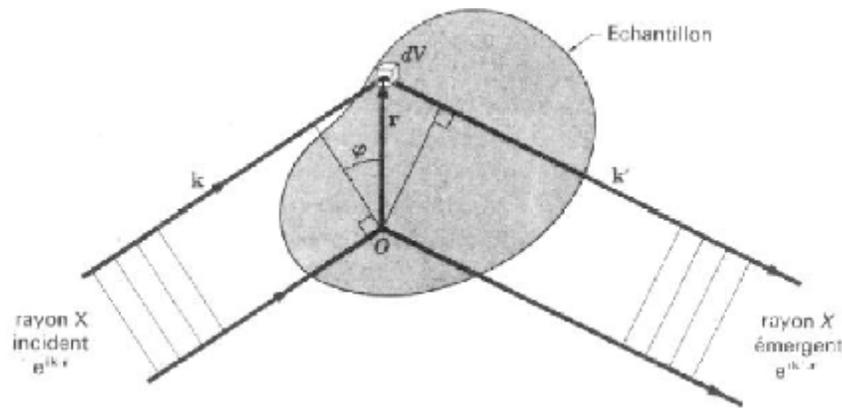


Figure I.1. condition général de diffraction

L'amplitude de l'onde diffusée par un élément de volume est proportionnelle à la densité électronique local $n(\mathbf{r})$. Or, vu que cette dernière est une fonction périodique, on peut la développer en une série de Fourier comme mentionné précédemment. L'amplitude de l'onde diffusée dans la direction \mathbf{k}' est proportionnelle à l'intégrale étendue à tout le cristal de la quantité $n(\mathbf{r})dV \cdot$ multiplié par le facteur de phase. On obtient donc :

$$F = \int dv.n(\mathbf{r})e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} = \int dv.n(\mathbf{r}).e^{-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} \int dv.n_{\mathbf{G}}e^{-i(\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \quad (1.1)$$

F est appelée amplitude diffusée. Cette intégrale n'est différente de zéro que si :

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G} \quad (1.2)$$

Donc uniquement lorsque le vecteur de diffusion $\Delta\mathbf{k}$ appartient au réseau réciproque. Lors d'une diffusion élastique l'énergie du photon est conservée, la fréquence reste inchangée ($E=h\nu$). Par conséquent le vecteur d'onde du rayon incident et du rayon diffracté

(k et k') ont des amplitudes égales.

On obtient donc le système de deux équations suivant:

$$1. \Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \Rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}'$$

$$2. |\mathbf{k}|^2 = |\mathbf{k}'|^2 \Rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2 \Rightarrow 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0 \quad (1.3)$$

C'est le résultat central de la théorie de diffusion élastique par un réseau périodique.

Remarquons que si \mathbf{G} appartient au réseau réciproque, $-\mathbf{G}$ fait également partie de ce même

réseau. Par conséquent, on peut écrire l'expression ci-dessus sous la forme suivante :

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2 \quad (1.4)$$

Avec $K = \frac{2p}{l}$ et $d = \frac{2p}{|\mathbf{G}|}$ on peut maintenant aisément reconstruire la loi de Bragg.

$$2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{2\pi}{d} \cdot \sin(\theta) = \left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 \Rightarrow 2d \cdot \sin(\theta) = \lambda$$

où θ est l'angle entre le faisceau incident et le plan du cristal. On peut généraliser l'expression

ci-dessus en considérant le facteur entier n qui définit le vecteur G_r . La loi de Bragg prend

alors sa forme habituelle :

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (1.5)$$

C'est le résultat central de la théorie de diffusion élastique par un réseau périodique.

Remarquons que si \mathbf{G} appartient au réseau réciproque, $-\mathbf{G}$ fait également partie de ce même

réseau.

I-3-Mesures des intensités

I-3-1- Dispositif.

L'enregistrement des intensités diffractées s'effectue à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4 cercles lequel comprend :

- 1- Une source de rayons X : générateur haut tension, tube de rayons X monochromateur.
- 2- Un goniomètre : composé d'un parti mécanique, les 4 cercles et leurs moteurs correspondants.
- 3- Un système de détection.
- 4- Un ordinateur de contrôle et de pilotage du diffractomètre.
- 5- Un logiciel.

I-3-2- La géométrie

Un diffractomètre à 4 cercles type ENRAF-NONIUS CAD4 , Le terme quatre cercles est attribué au nombre des axes de rotations appelés φ , ω , χ et 2θ . Les trois premiers angles sont relatifs à l'orientation du cristal, tandis que le dernier permet le positionnement du détecteur.

Les rotations φ , ω et χ ont pour tâche d'amener chaque nœud du réseau réciproque dans le plan équatorial de la sphère d'Ewald. Le cercle 2θ centré sur le cristal, fait tourner le compteur dans un plan horizontal pour intercepter le rayon diffracté, ainsi il recueille chaque rayon, sauf si le cercle χ s'interpose entre le cristal et le compteur.

Afin de remédier à cet inconvénient la géométrie précédente dite Eulérienne est remplacée par la géométrie Kappa : l'axe de rotation Kappa passe par le cristal et fait l'angle par exemple de $\alpha=50^\circ$ avec l'axe ω [1].

En géométrie Eulérienne une rotation χ est équivalente à une rotation d'angle du Cercle ω , suivie de la même rotation δ du cercle φ et d'une rotation k .

Le passage d'une géométrie à l'autre se fait par l'intermédiaire de deux relations [2]

$$\text{Tg } \delta = \text{tg } k/2 \cdot \cos 50$$

$$\text{Sin } \chi = \text{sink}/2 \cdot \sin 50$$

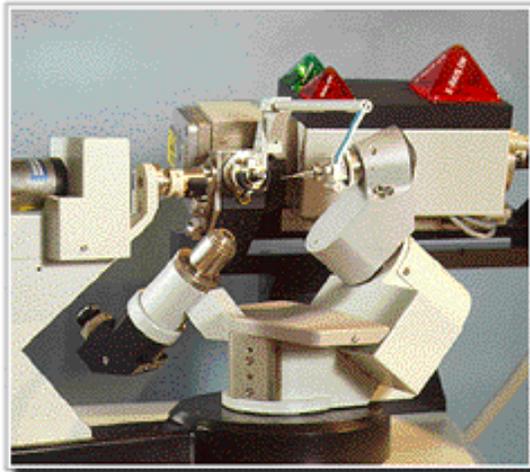


Figure I.2: Représentation du diffractomètre automatique à 4-Cercles

I-3-3- Choix d'un monocristal

C'est le monocristal qui constitue l'élément de base pour la résolution des structures. Il permet en effet d'obtenir, sans ambiguïté, un grand nombre de réflexions et de les mesurer. La meilleure façon de s'assurer du caractère monocristallin du cristal choisi consiste à l'examiner au microscope polarisant. Il doit être suffisamment gros pour que les intensités diffractées soient convenablement mesurées et suffisamment petit pour que l'absorption soit négligeable. Si l'on dispose des cristaux groupés en agrégats, on tentera d'en isoler un à l'aide d'une lame de rasoir ou d'une baguette de verre effilée. Donc un monocristal est choisi en fonction de sa dimension et de sa morphologie, il doit être relativement brillant et présente une forme régulière.

I-3-4- Recherche de la maille et collection des données

La démarche suivie lors de l'étude d'un monocristal avec le diffractomètre automatique à quatre cercles comporte les étapes suivantes :

- Montage de l'échantillon sur la tête goniométrique du diffractomètre et centrage optique dans le faisceau.
- Contrôle des intensités et du profil des raies; plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus la qualité du cristal est meilleure.
- Recherche automatique de la maille et détermination de la matrice d'orientation à partir des 25 réflexions de base.

- Affinement des paramètres de la maille.
- Après la détermination d'une maille acceptable l'utilisateur du CAD4

L'enregistrement.

Les résultats de l'enregistrement (paramètres de la maille, matrice d'orientation et les intensités pour chaque réflexion (hkl)) sont stockés dans un fichier «CAD4.DAT» [3].

I-3-5- Conditions de mesures

La collection des intensités diffractées s'effectue selon les conditions générales suivantes dans un CAD4 de type Enraf Nonius:

- Appareil : diffractomètre automatique à 4 cercles.
- Anticathode généralement utilisée: molybdène.
- Radiation utilisée : MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).
- Monochromateur : lame de graphite.
- Mode de balayage : $\omega/2\theta$.
- Angle de balayage ($^\circ$) : $a + b \tan \theta$.
- Ouverture de balayage (mm) ; $c + d \tan \theta$.
(a,b,c et d sont des constantes de l'enregistrement).
- Température : ambiante.

Il est à rappeler que l'équipement sur lequel a été fait notre enregistrement est un diffractomètre Nonius KappaCCD de l'université de Rennes 1.

I-4- Détermination de structure

La détermination de structures cristallines aux rayons X nécessite deux grandes étapes. La première concerne le traitement des données cristallographiques et la deuxième étape est relative à la résolution et à l'affinement des structures.

II-4-1-Traitement des données

Les intensités diffractées constituent la matière brute de laquelle dérive la structure cristalline. En effet, elles sont liées aux facteurs de structure observés par la relation :

$$I_{hkl} = |F_{\text{obs } hkl}|^2$$

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont affectées de plusieurs erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction θ ; elles conduisent à deux types de corrections à savoir la correction de Lorentz et la correction de polarisation. Les autres sont liées à des propriétés physiques et à la nature du cristal qui se résument à :

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

I-4-2-Correction de Lorentz-Polarisation [4]

Puisque l'intensité brute du faisceau diffracté est influencée par la polarisation partielle des rayons X incidents et que la vitesse de traversée de la sphère d'Ewald par les différents nœuds n'est pas la même, une correction systématique est réalisée. Elle se fait à l'aide du programme «XCAD4» [5] lequel utilise une correction combinée Lorentz-Polarisation donné par l'expression :

$$l_p = \frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 2q_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos^2 2q_m} + \frac{1 + \cos 2q_m + \cos^2 2q_c}{1 + \cos 2q_m} \right] \cdot \frac{1}{\sin 2\theta_c}$$

où :

θ_m : est l'angle de diffraction de Bragg sur le monochromateur $2\theta_m=12,2^\circ$ pour la radiation k_α du Mo.

θ_c : est l'angle de Bragg de réflexion considérée.

L'expression de ce facteur L_p dépend [6] :

- 1- Des positions relatives du monochromateur et du tube.
- 2- Du degré de mosaïcité du cristal de graphite.
- 3- Du diffractomètre utilisé.

Une fois la correction de Lorentz-Polarisation effectuée, les intensités diffractées sont transformées en facteurs de structure par la relation :

$$F_{obs}^2 = \frac{I_{raw}}{Lp}$$

Avec :

$$I_{raw} = \frac{A.(C - R.B)}{Npi}$$

où :

A : coefficient d'atténuation (ATN), ATN dépend du filtre du compteur.

R : rapport du temps de comptage de la tâche avec le temps de comptage du fond continu (souvent pris égal à 2).

B : Nombre de comptage total sur fond continu.

Npi : vitesse de balayage.

I-4-3- Correction de température [7]

Les atomes d'un cristal ne sont pas immobiles ; ils sont animés de vibration autour de leur position d'équilibre ; vibration dont l'amplitude croît avec la température de façon variable suivant les éléments ; c'est le phénomène d'agitation thermique. A cause de leurs déplacements, la densité électronique de chaque atome va être répartie dans un volume supérieur à son volume au repos, ainsi son facteur de diffusion atomique va diminuer.

D'après l'approximation de Debye-Waller [8], l'agitation thermique conduit l'atome à occuper une sphère, et le facteur de diffusion de cet atome est donné par la relation [9]

$$f = f_o \exp \frac{-b \sin^2 q}{l^2}$$

La correction de température associée est :

$$T = \exp \frac{-b \sin^2 q}{l^2}$$

où :

f_o : le facteur de diffusion de l'atome au repos.

B : le facteur de température isotrope que peut s'exprimer par la relation [10] :

$$B = 8 p^2 \langle U^2 \rangle$$

$\langle U^2 \rangle$ est l'amplitude quadratique moyenne de la vibration de l'atome suivant la direction normale au plan réflecteur.

Dans le cas général d'une agitation thermique anisotrope des atomes (B est un tenseur symétrique de rang 2) l'expression du facteur de température est donnée par :

$$T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^*\cos\gamma + 2B_{13}hla^*c^*\cos\beta + 2B_{23}klb^*c^*\cos\alpha)]$$

où :

B_{ij} : sont les paramètres thermiques exprimés dans les mêmes unités que le paramètre B en (\AA^2), ils déterminent un ellipsoïde quelconque.

$a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ sont les paramètres et les angles de la maille du réseau réciproque Le facteur thermique équivalent est défini comme :

$$b_{eq} = 4/3[\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}abc\cos\gamma + 2\beta_{13}accos\beta + 2\beta_{23}bccos\alpha]$$

Avec :

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ sont les paramètres et les angles de la maille du réseau direct.

Le facteur B_{eq} correspond à une vibration isotrope caractérisée par une sphère dont le volume serait le même que celui de l'ellipsoïde.

I-4-4-- Correction d'absorption [11]

Quand le rayonnement X traverse un cristal, une partie de ce rayonnement est absorbée et se traduit par une diminution de son intensité.

L'intensité diffusée est donnée par la formule de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\mu L)$$

où :

I_0 : Intensité incidente.

I : Intensité transmise après traversée d'une épaisseur L.

μ : Coefficient d'absorption.

L'épaisseur L admet deux composantes (figure,2) l'une l_1 avant diffraction par l'élément de volume dV du cristal et l'autre l_2 après diffraction.

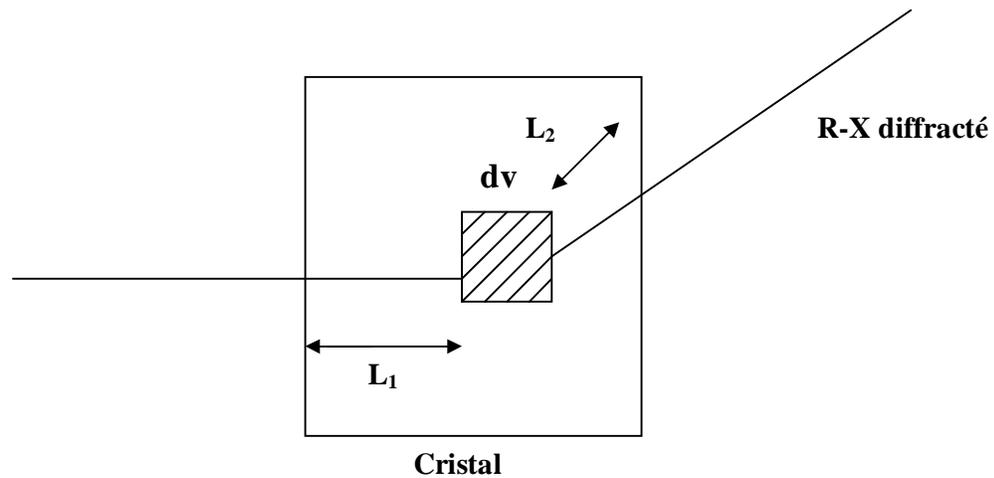


Figure 3: Trajet des rayons X dans le cristal

Pour évaluer l'absorption de l'ensemble du cristal, on calculera le facteur de transmission T défini par :

$$T = \frac{1}{V} \int \exp - \mu(I_1 + I_2) dV$$

V : le volume du cristal (qui doit baigner entièrement dans les rayons X).

T : Facteur de transmission, il évalue la fraction d'intensité transmise par le cristal. C'est un nombre inférieur à l'unité.

La correction d'absorption consiste à diviser par T l'intensité mesurée. On obtient une intensité diffractée évidemment plus élevée que l'intensité mesurée. Tout le problème est dans la connaissance de T. De nombreuses méthodes ont été élaborées afin de résoudre ce problème. Trois méthodes de correction d'absorption sont généralement utilisées. A savoir :

- 1- Les corrections numériques : analytique [12], Gaussienne [13], sphérique et cylindrique.
- 2- Les corrections semi-empiriques : Psi-Scans [14], CAMEL-JOCKEY [15] et Multiscan [16]
- 3- Les corrections affinées : DIFABS [17], XABS2 [18] et SHELXA [19]

I-4-5-Corrections d'extinction [20]

L'extinction est une réduction de l'intensité diffractée due au volume du cristal.

Il existe deux types d'extinction :

- Extinction primaire.
- Extinction secondaire.

I-4-5--a- Extinction primaire [21]

Les réflexions multiples à travers les différents plans réticulaires d'une même famille (figure 3) font que les rayons 1 et 3 peuvent être en opposition de phase. Ce qui entraîne une diminution de l'intensité diffractée dans la direction S_1 . Ce phénomène constitue l'extinction primaire.

En général, la réflexion d'ordre n se trouve en opposition de phase avec la réflexion d'ordre $n=2$. Ce type d'extinction est souvent négligé.

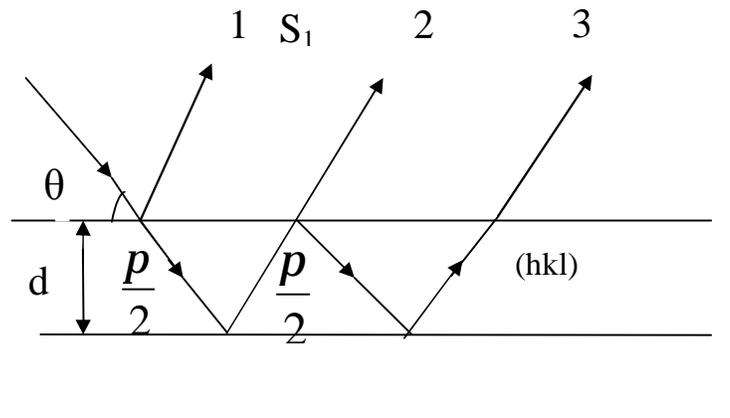


Figure. 4 : Extinction primaire

I-4-5--b - Extinction secondaire [22]

L'effet de cette extinction se manifeste surtout pour les faibles valeurs de $\sin \theta/\lambda$ où les intensités sont fortes.

L'intensité des rayons X incidents s'atténue au fur et à mesure qu'en pénétrant dans le volume du cristal en raison du phénomène d'absorption, et des réflexions successives par les plans réticulaires rencontrés (extinction primaire). Les premiers

plans réticulaires diffractent davantage les rayons X au détriment des plans ultérieurs. L'intensité diffractée est atténuée : c'est le phénomène d'extinction secondaire.

L'extinction secondaire peut se corriger. L'expression liant le facteur de structure calculé au facteur de structure observé s'écrit :

$$F_{\text{cal}} = F_{\text{obs}} (1 + g \cdot I_{\text{cal}})$$

où g : coefficient d'extinction secondaire.

La valeur de g est de 10^{-7} à 10^{-5} et peut être affinée par moindre carré comme n'importe quel autre paramètre.

I-5-Méthodes de résolution

Les considérations qui ont conduit aux méthodes de résolution reposent en fait sur une évidence. Le facteur de structure est la transformée de Fourier de la densité électronique selon l'expression [23] :

$$r(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

Si un facteur de structure peut être une grandeur complexe ou réelle, positive ou négative, la densité électronique par contre est toujours réelle et positive. Cependant une grandeur d'intensité ne peut donner la phase. Il n'est donc pas possible de calculer directement la densité électronique. Tout le problème réside dans l'obtention de la phase de chaque facteur de structure. La résolution de ce problème est la détermination des phases se font essentiellement grâce à deux méthodes différentes :

- A) La méthode de Patterson dite encore de l'atome lourd.
- B) Les méthodes directes.

I-5-1-les méthodes directes [24,25]

Ces méthodes ont été développés pour la première fois par les deux pionniers de la recherche dans ce domaine KARLE et HAUPTMAN [26] et sont bien adaptées pour les composés organiques. Elles sont également appelées les méthodes mathématiques car elles sont basées sur les calculs de statistique et de probabilités pour la

détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques.

Les méthodes directes font le plus souvent usage des grandeurs U et E liées directement aux facteurs de structures par :

$$U(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_{j=1}^n f_j}$$

$$|E(hkl)|^2 = \frac{F_{hkl}}{\sum_{j=1}^n f_j^2}$$

U : appelé le facteur de structure unitaire.

E : appelé le facteur de structure normalisé.

N : nombre d'atomes par maille.

f_j : facteur de diffusion de l'atome j .

Les deux méthodes de résolution (méthode de Patterson et les méthodes directes) permettent de localiser les atomes lourds ou relativement lourds. La synthèse de Fourier différence itérative donne les positions des atomes restants et est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l [|F_{obs}| - |F_{cal}| \exp(-2\pi i(hx + ky + lz))]$$

ρ_{cal} : est la densité électronique calculée à partir des positions déterminées lors de la résolution, c'est-à-dire à partir des facteurs de structure calculés F_{cal} .

ρ_{obs} : est la densité électronique calculée à partir des facteurs de structure observés F_{obs} .

Les facteurs de diffusion atomiques utilisés par les différents programmes dans notre travail sont ceux donnés dans 'International tables of X-Ray Crystallography.'

I-5-2- Méthode des moindres carrés.

Les méthodes d'affinement consistent à faire varier les paramètres (coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique) de chaque atome pour minimiser la fonction de reliabilité :

$$R = \sum_S w_S (|F_S^{Obs}| - k|F_S^{Cal}|)^2 = \sum_S w_S \cdot \Delta F_S^2$$

w_S est le poids attribué à la tache de diffraction de vecteur réciproque S et k un facteur d'échelle entre les facteurs calculés et observés.

$$R = R(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N)$$

Quand le minimum de R est atteint, toutes les dérivées $\frac{\partial R}{\partial x_i}$ sont nulles et:

$$\sum_S w_S \cdot \Delta F_S \frac{\partial \Delta F_S}{\partial x_i} = 0 \Rightarrow \sum_S w_S \Delta F_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial x_i} = 0$$

La détermination de la structure brute donne les valeurs approchées x_i' des paramètres. Il faut trouver l'ensemble des meilleurs $\Delta x_i = x_i - x_i'$.

Pour les valeurs initiales, on a:

$$\frac{\partial R}{\partial x_i} = \sum_S w_S \cdot \Delta F_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial x_i} \neq 0.$$

Au premier ordre, on peut écrire:

$$\Delta \left(\frac{\partial R}{\partial x_i} \right) = \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(- \sum_S w_S \cdot \Delta F_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial x_j} \right) \right] \cdot \Delta x_i$$

Les meilleurs x_i sont les solutions du système de N équation linéaires

$$\sum_i \Delta x_i \cdot \sum_S w_S \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial u_i} = \sum_S w_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial u_j}$$

En posant :

$$a_{ij} = \sum_s w_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_j}; y_j = \sum_s w_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_j}$$

Le système des équations normales s'écrit : $a_{ij} \cdot \Delta x_i = y_j$

La résolution de ce système suppose l'inversion de la matrice qui est symétrique :

$$\Delta x_i = (a_{ij})^{-1} \cdot y_j$$

Pour simplifier le problème, on peut remarquer que chaque élément de la matrice a_{ij} est une somme d'un produit de dérivées partielles dont les signes sont aléatoires.

I-6- Affinement des structures

Toutes les méthodes signalées précédemment conduisent à des hypothèses de structure plus ou moins proche de la réalité que l'on désire modifier pour rendre optimum l'accord entre les intensités mesurées et les intensités calculées.

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés la position atomique trouvée grossièrement par l'hypothèse de départ. Son évolution est vérifiée par les facteurs de reliabilité R_1 , ωR_2 ainsi que l'estimation du facteur de goodness GooF.

I-6-1- Facteurs de reliabilité

On peut suivre l'avancement de la résolution et surtout sa validité à l'aide des facteurs de religiosité R (facteur non pondéré) et ωR (facteur pondéré) définis par :

$$R = \frac{\sum \| |F_{obs}| - |F_{cal}| \|}{\sum |F_{obs}|}$$

$$\omega R = \left[\frac{\sum [w(F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2]}{\sum [w(F_{obs}^2)]} \right]^{1/2}$$

Avec :

F_{obs} : Facteur de structure observé.

F_{cal} : Facteur de structure calculé.

ω : est le facteur de pondération attaché à la mesure F_{obs} du facteur de structure donné par :

$$w = \frac{1}{[S^2(F_{obs}^2) + (ar)^2 + br]}$$

(a et b sont des constantes).

Où

$$r = \frac{2F_{cal}^2 + \text{Max}(F_{obs,o})}{3}$$

Plus la concordance entre les F_{obs} et les F_{cal} est meilleure plus les valeurs de R_1 et ωR_2 tendent vers zéro.

I-6-2 - L'estimation du facteur de variance de Goodness(GooF)

Afin de déterminer si l'affinement est significatif et de tester la pondération utilisée, le programme LSFM (least-Squares-Full-Matrix) se sert d'un autre moyen dans le même ordre d'idée que le facteur R, pour renseigner sur l'écart existant entre le modèle calculé et la structure réelle, qui est le facteur GooF (Goodness of fit) défini par :

$$GooF = S = \left[\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2}{n - p} \right]^{1/2}$$

Où :

n : nombre de réflexions considérés.

p : nombre de paramètres affinés.

I-7- Les programmes de détermination des structures.

Aujourd'hui, il existe des systèmes complets de détermination des structures. Ces logiciels modulaires permettent la recherche de la structure brute et son affinement, et parmi ce lot de programmes nous avons utilisé dans notre travail les logiciels WINGX [27], SIR92, SIR97 et CRYSTALS [28].

II-1-Introduction

Les calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires.

On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :

- Les méthodes issues du cadre de Hartree-Fock (HF), dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à n électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,n)$.
- La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), basée sur une approximation différente. Cette dernière approche, qui tient compte de la corrélation électronique, s'est imposée ces dernières années, comme outil de modélisation en chimie.

II-2- La méthode de Hartree-Fock

II -2-1-Equation de Schrödinger

L'état d'un système moléculaire à n électrons et m noyaux est décrit complètement en mécanique quantique par une fonction d'onde Ψ , solution de l'équation de Schrödinger [29] suivante :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \dots \dots \dots (1)$$

Où E est l'énergie totale de ce système, H est l'opérateur hamiltonien et s'écrit en $u.a$:

$$H = \sum_{i=1}^{i=n} -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{k=1}^{k=m} -\frac{\Delta_k}{2M_k} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} + \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=1}^{k=m} \frac{-Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \dots \dots \dots (2)$$

Les différents opérateurs concernés représentent :

$$\sum_{i=1}^{i=n} -\frac{\Delta_i}{2} \quad \text{l'énergie cinétique des électrons.}$$

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$\sum_{k=1}^{k=m} -\frac{\Delta_k}{2M_k} \text{ l'énergie cinétique des noyaux de masse } M_k.$$

$$\sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \text{ L'énergie de répulsion entre les noyaux.}$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=1}^{k=m} -\frac{Z_k}{r_{ik}} \text{ L'énergie d'attraction des électrons par les noyaux.}$$

$$\sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \text{ L'énergie de répulsion des électrons.}$$

Δ_i est l'opérateur Laplacien, relatif à l'électron i défini par :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Z_k et Z_l représentent les charges des noyaux K et L .

r_{kl} , r_{ik} et r_{ij} désignent respectivement la distance entre les noyaux K et L , la distance entre l'électron i et le noyau K et la distance entre les électrons i et j .

L'opérateur hamiltonien ainsi que la fonction d'onde du système dépendent des coordonnées électroniques et nucléaires. La résolution de l'équation (1), qui nécessite la séparation de ces coordonnées, se fait dans le cadre non relativiste et de l'approximation de Born Oppenheimer (BO) [30].

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II -2-2-Approximation relativiste

Cette approximation consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

II -2-3- Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born - Oppenheimer utilise le fait que les électrons, qui sont beaucoup plus légers que les noyaux, évoluent beaucoup plus rapidement que ces derniers, permettent de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux supposés fixes. Le problème se réduit alors à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(r, R) = E_{eff} \Psi_{el}(r, R) \dots \dots \dots (3)$$

La fonction d'onde nucléaire, décrivant la vibration des noyaux, est solution de l'équation de Schrödinger vibrationnelle.

L'hamiltonien du système polyélectronique s'écrit alors en *u.a* sous la forme :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^n \frac{-\Delta_i}{2} + \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=1}^{k=m} \frac{-Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \dots \dots \dots (4)$$

Le terme de répulsion des noyaux, qui devient constant pour une configuration donnée, est omis dans (28), mais est rajouté en fin de calcul de l'énergie électronique.

Le terme de répulsion électronique $\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$ empêche la séparation de l'équation à *n* électrons en *n* équations monoélectroniques. Aussi l'équation (1) n'est résolue exactement que dans le cas de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes, dans tous les autres cas nous avons recours à des solutions approchées .

II -2-4- Approximation orbitale

Le modèle de Hartree-Fock [31,32] introduit l'approximation orbitale consistant, pour un système donné, à développer la fonction polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,n)$ sous forme

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

d'un produit antisymétrisé de spin-orbitales monoélectroniques orthonormées, elles mêmes définies comme le produit d'une fonction d'espace par une fonction de spin (α ou β). En tenant compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe d'exclusion de Pauli [33], pour un système à n électrons répartis en m spin-orbitales, la fonction d'onde totale polyélectronique du système est construite, au moyen d'un déterminant de Slater [34] :

$$\Psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha(1) & \Phi_1(1)\beta(1) & \dots & \dots & \Phi_m(1)\alpha(1) & \Phi_m(1)\beta(1) \\ \Phi_1(2)\alpha(2) & \Phi_1(2)\beta(2) & \dots & \dots & \Phi_m(2)\alpha(2) & \Phi_m(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(n)\alpha(n) & \Phi_1(n)\beta(n) & \dots & \dots & \Phi_m(n)\alpha(n) & \Phi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (5)$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le coefficient de normalisation.

Notons que la fonction d'onde ne permet pas de rendre compte des effets de corrélation dus à l'interaction coulombienne instantanée des électrons.

L'énergie électronique associée à la fonction Ψ normée, se calcule par la relation :

$$E = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle \dots \dots \dots (6)$$

où H_{el} , opérateur hamiltonien électronique, est donné par l'équation (4).

La minimisation de l'énergie du système, par utilisation du principe variationnel [35] conduit à rechercher la meilleure énergie de l'état fondamental. En posant :

$$h^c(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{k=1}^{k=m} \frac{Z_k}{r_{ik}} \dots \dots \dots (6)$$

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

où $h^c(i)$ est un opérateur hamiltonien monoélectronique dit de cœur, décrivant le mouvement de l'électron i dans le seul champ des M noyaux. L'énergie totale E est alors donnée par :

h_{kk}^c , J_{ki} et K_{kl} , sont respectivement les intégrales monoélectroniques de cœur, coulombienne et d'échange définies comme suit :

$$h_{kk}^c = \langle f_k(i) | h^c | f_k(i) \rangle \dots \dots \dots (9)$$

$$J_{kl} = \langle f_k(i) f_l(i) | \frac{1}{r_{ij}} | f_k(j) f_l(j) \rangle \dots \dots \dots (10)$$

$$K_{kl} = \langle f_k(i) f_l(i) | \frac{1}{r_{ij}} | f_k(j) f_l(j) \rangle \dots \dots \dots (11)$$

La condition d'énergie minimale du système ($\delta E = 0$ et $\delta^2 E > 0$) doit être réalisée en imposant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde suivantes :

$$\langle f_k | f_l \rangle = d_{kl} \dots \dots \dots (12)$$

$$d_{KL} = 0 \quad \text{si } K \neq l \quad \text{et} \quad d_{kl} = 1 \quad \text{si } K = l$$

La résolution de ce problème au moyen des multiplicateurs de Lagrange, conduit aux OM ϕ_K qui satisfont aux équations de Hartree Fock :

$$F(i) \phi_K(i) = \epsilon_K \phi_K(i) \dots \dots \dots (13)$$

F étant l'opérateur de Fock défini par :

$$F(i) = h^c(i) + \sum_{i=1}^{i=m} (2J_l(i) - K_l(i)) \dots \dots \dots (14)$$

Où (J_{kl} est l'opérateur de Coulomb), (K_{kl} est l'opérateur d'échange, définis par leurs actions sur l'orbitale) (ϕ_k décrivant l'électron i de la manière suivante :

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$J(i)f_k(i) = \left[\int_{t_j} f_l^*(j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) f_l(j) dt \right] f_k(i) \dots \dots \dots (15)$$

$$K_l f_k(i) = \left\{ \int_{t_j} f_l^*(j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) f_k(j) dt_j \right\} f_l(i) \dots \dots \dots (16)$$

$h^c(i)$ est l'hamiltonien de cœur relatif à l'électron i qui est donné par la relation (7).

II -2-5- Approximation CLOA

L'approximation de Roothaan ou approximation CLOA [36], consistant à construire les orbitales moléculaires (OM) ϕ_k , comme combinaison linéaire d'un nombre fini d'orbitales atomiques (OA) notées ϕ_r donne :

$$f_k = \sum_{r=1}^n C_{rk} \phi_r \dots \dots \dots (17)$$

où n est la dimension de la base d'OA utilisée. L'introduction de l'approximation CLOA, dans les équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Roothaan données sous la forme matricielle par :

$$FC_k = e_k S C_k \dots \dots \dots (18)$$

Correspondant au système dit séculaire suivant :

$$\sum_{r=1}^n C_{rk} (F_{rs} - e_k S_{rs}) = 0 \dots \dots \dots (19)$$

S représente la matrice de recouvrement dont les éléments sont :

$$S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle \dots \dots \dots (20)$$

e_k est l'énergie de l'OM ϕ_k .

F est dite matrice de Fock dont les éléments sont donnés par la relation suivante :

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_l \sum_m P_{lm} \left[(rs/lm) - \frac{1}{2}(rl/sm) \right] \dots \dots \dots (21)$$

Les termes h_{rs}^c représentent les éléments matriciels de l'Hamiltonien monoélectronique incluant les énergies cinétiques et d'attraction nucléaire. Le second terme, noté G_{rs} correspond aux éléments matriciels du potentiel effectif dû aux interactions inter électroniques.

$$h_{rs}^c = \langle \mathbf{j}_r / h^c / \mathbf{j}_s \rangle \dots \dots \dots (22)$$

Où $h^c(i)$, donné par la relation (7)

$$(rs/tu) = \langle \mathbf{j}_r(i) \mathbf{j}_s \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \mathbf{j}_i(j) \mathbf{j}_u(j) \rangle \dots \dots \dots (23)$$

et

$$P_{lm} = 2 \sum_k^{occ} C_{lk} C_{mk} \dots \dots \dots (24)$$

La sommation sur k s'étend sur toutes les OM occupées. Dans la relation (24), les P_{lm} sont les éléments de la matrice densité, le facteur 2 indique que chaque OM est doublement occupée.

L'ensemble de ces approximations où tous les termes sont calculés analytiquement, constitue le cadre de Hartree-Fock-Roothan (HFR).

La résolution des équations de Hartree-Fock-Roothaan s'effectue de façon itérative (procédé SCF ou du champ autocohérent). La matrice des intégrales monoélectroniques peut être utilisée comme matrice de départ, l'équation (19), transformée en un problème aux valeurs propres, est alors résolue. On aboutit à l'expression de l'énergie totale E :

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$E = \sum_k^{occ} (e_k + h_{kk}^c) + \sum_{k>L} Z_k Z_{KL} \frac{1}{r_{KL}} \dots \dots \dots (25)$$

Les méthodes de chimie quantique peuvent être classées sur la base du traitement des intégrales de répulsion interélectronique [37] :

- Les calculs *ab initio* (non empiriques), dans lesquels les intégrales sont évaluées rigoureusement et tous les électrons sont pris en compte.
- Les méthodes semi-empiriques où une grande partie de ces intégrales est négligée, simplifiée ou paramétrées en corrélant les résultats avec des données expérimentales. De plus, une grande partie des intégrales est négligée, et généralement seuls les électrons de valence sont pris en compte dans les calculs.
- Les méthodes empiriques où seuls les électrons π sont impliqués dans ce type de calculs comme dans la méthode de Hückel. Notons que pour un développement HF, les calculs sont en n^4 , avec n représentant le nombre d'orbitales atomiques. Le nombre trop élevé des intégrales à calculer rend le travail très laborieux et très coûteux. Notons que le temps de calcul dépend de la nature et de la taille de la base utilisée.

II -2-6- Le choix de la base

Le choix de la base constituée par les orbitaux atomiques est fondamental. En effet, il influe sur la précision des résultats et sur les temps de calculs nécessaires. Nous pouvons distinguer deux types de bases d'orbitales atomiques utilisées dans le calcul *ab initio*.

- Les orbitales de Slater (STO) (Slater type orbital).
- Les orbitales Gaussiennes (GTO) (Gaussian type orbital).

a- Les fonctions de Slater STO

Les fonctions de Slater STO [38], s'écrivent dans leur forme générale:

$$c_{n',l,m}^s(r, \mathbf{q}, \mathbf{j}) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\xi r} \cdot Y(\mathbf{q}, \mathbf{j}) \dots \dots \dots (26)$$

n' , l et m sont les nombres quantiques principal effectif, secondaire et magnétique, r , θ et ϕ sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron, $Y(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques et ξ est l'exposant de Slater, donné par :

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$x = \frac{Z'}{n'a_0} \dots\dots\dots(27)$$

N représente le facteur de normalisation, qui a pour expression :

$$N = \frac{(2x)^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n'!}} \dots\dots\dots(28)$$

Les bases de Slater sont moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques. On résout pratiquement ces difficultés en utilisant le plus souvent des combinaisons linéaires de fonctions de Slater comme fonction de base atomique, qui permet d'obtenir des représentations précises des orbitales atomiques de Hartree-Fock-Roothaan. Il existe plusieurs types de bases STO :

- Bases dites simple zeta (SZ) dans lesquelles chaque orbitale de Hartree-Fock, est décrite par une seule fonction.
- Bases dites double zeta (DZ), triples zéta (TZ), quand elles sont représentées par 2, 3 STO.

Quand on utilise une seule STO pour représenter chaque orbitale interne et 2, 3,... STO pour représenter les orbitales de valence. La base de fonctions obtenue est dite Split valence (SV-DZ, SV-TZ,...).

b- Les fonctions gaussiennes GTO

Les fonctions gaussiennes GTO, ont été proposées par Boys [39], elles sont de la forme :

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$c_{ijk}^G(X, Y, Z) = N \cdot X^i \cdot Y^j \cdot Z^k \exp(-ar^2) \dots \dots \dots (29)$$

où i, j et k sont les nombres entiers simulant les nombres quantiques n, l et m .

la somme $i+j+k = l$ définit la symétrie de la GTO.

Si $l = 0$ ($i+j+k = 0$), la gaussienne est de symétrie s .

Si $l = 1$ ($i+j+k = 1$), la gaussienne est de symétrie p , etc...

α est une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. N est le facteur de normalisation, il est donné par :

$$N = \sqrt{\frac{2^{2n'}(n'-1)}{(2n'-1)!}} \sqrt{\frac{(2x)^{2n'+1}}{p}} \dots \dots \dots (30)$$

L'utilisation de ce type de base simplifie le calcul des intégrales biélectroniques. L'inconvénient des bases gaussiennes réside dans la description assez pauvre du comportement exact des orbitales atomique à l'origine et aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, des combinaisons linéaires de gaussiennes sont utilisées comme fonction de base. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées (CGTO : Contracted Gaussian Type Orbital). Ce type de base a été introduit par Dunning [40]. Ces gaussiennes ont pour expression :

$$g_c = \sum_{i=1}^{i=n} C_i g_p \dots \dots \dots (31)$$

C_i représente le coefficient de contraction.

g_p sont les fonctions primitives.

g_c sont les fonctions contractées.

Il existe un bon nombre de bases de gaussiennes. Les plus fréquemment utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs [41]. La base STO-3G, dite « base minimale » est la plus simple. 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

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de coeur. 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.

Les bases étendues sont obtenues par l'ajout d'un certain nombre d'orbitales situées au-delà de la couche de valence des différents atomes à la base DZ ; celles-ci sont appelées orbitales de polarisations dans lesquelles le nombre quantique « l » est supérieur à celui des orbitales atomiques occupées dans l'atome libre. (Pour l'hydrogène : 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz). 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**.

Pour améliorer la description du comportement asymptotique de la dissociation des états et mieux étudier les systèmes moléculaires chargés négativement, il est nécessaire d'enrichir les bases par des nouvelles fonctions dites fonctions diffuses [42]. Ces dernières sont caractérisées par exposants faibles et dans lesquelles, le nombre quantique est le même que celui des orbitales de valence. L'inclusion des orbitales diffuses dans une base est représentée par + pour les atomes lourds et ++ pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène.

II -3- Le traitement de la corrélation électronique : les méthodes post Hartree-Fock

L'énergie de Roothaan est égale à l'énergie de Hartree-Fock dans le cas où la base de fonction utilisée est infinie. Dans la théorie HF, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est EHF, c'est la limite HF. Là l'insuffisance majeure de la méthode Hartree-Fock réside dans le traitement du terme de répulsion interélectronique, c'est-à-dire qu'elle ne tient pas compte de la corrélation électronique. Les électrons de spins opposés

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

(particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant mêmes parties spatiales) exercent, en effet, les uns sur les autres des forces répulsives dépendant de leurs positions instantanées.

Or, dans le modèle des particules indépendantes de Hartree-Fock, cet effet est en partie négligé puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres. La contribution à l'énergie totale de cette interaction interélectronique d'origine quantique est faible, mais elle devient importante lorsque de petites différences d'énergie doivent être calculées. Cette méthode non corrélée peut être améliorée par des traitements de la corrélation appelés post-Hartree-Fock comme : l'interaction de configuration (IC) [43], la multi-configuration SCF (MC-SCF) et la théorie de perturbation (MPn), souvent appelée la théorie de perturbation à plusieurs corps « Many Body Perturbation Theory » [44]. Un traitement de la corrélation électronique plus poussé peut se révéler essentiel pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires. L'exposé des méthodes basées sur le modèle Hartree-Fock-Roothaan, montre que :

- La corrélation pour les électrons de spin anti-parallèles n'est pas prise en considération.
- Le terme d'échange non local n'a pas de sens physique.

Face à ces insuffisances, des solutions partielles existent telles : la méthode CI qui introduit la corrélation d'une part et la méthode $X\alpha$ qui corrige l'erreur introduite par le terme d'échange dans les équations de HF d'autre part. Cependant ces deux méthodes n'apportent pas des solutions complètes aux deux défauts simultanément. La théorie de la fonctionnelle de la densité permet de palier à ces deux insuffisances.

II -4- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Une fonctionnelle est une application qui associe un nombre à une fonction. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas [45] et Fermi [46] en 1927. Dans leur modèle, l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique homogène est exprimée en fonction de sa densité.

$$E_{TF} = C_F \int r^{5/3}(r)dr - Z \int \frac{r(r)}{r}dr + \frac{1}{2} \iint \frac{r(r)r(r_2)}{|r-r_2|} drdr_2 \dots \dots \dots (32)$$

- Le premier terme correspond à la fonctionnelle énergie cinétique évaluée à partir du modèle de gaz de Fermi.
- Le deuxième terme représente la fonctionnelle énergie d'attraction électron - noyau.

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

- Le troisième terme représente la fonctionnelle énergie coulombienne entre deux distributions de charge $J[\rho]$. Ce modèle a été amélioré par Dirac [47], en introduisant une fonctionnelle d'échange. L'insuffisance de ces deux approches réside dans le traitement des liaisons chimiques [48]. En effet, ces modèles prédisent que la molécule est moins stable que les atomes [49]. En se basant sur les travaux de Wigner [50], VonWeisacker [51] a proposé en 1935, d'ajouter à la fonctionnelle énergie cinétique, un terme non local dépendant du gradient de la densité électronique. L'inconvénient de cette fonctionnelle est qu'elle ne permet pas d'étudier des ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation électronique [52]. En 1951, Slater [53] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée où le potentiel d'échange et de corrélation est une fonction de la densité électronique. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou $X\alpha$ fut essentiellement utilisée en physique du solide.

II -4- 1- Fondements de la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Les méthodes issues du cadre de Hartree-Fock (HF) utilisent plutôt la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,n)$. Ainsi, en méthode DFT, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ dans les méthodes HF.

La DFT a véritablement débuté avec les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [54].

a- Premier théorème :

Dans un premier théorème, Hohenberg et Kohn, ont établi une relation fonctionnelle entre l'énergie totale $E[\rho(r)]$ d'un système à n électrons d'un état fondamental non dégénéré et sa densité $\rho(r)$, qui s'écrit pour un potentiel $(V(r))$:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \dots \dots \dots (33)$$

tel que :

$$\rho(r) = n \int \Psi^*(1,2,\dots,n) \Psi(1,2,\dots,n) dr_2 dr_n \dots \dots \dots (34)$$

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'énergie d'un système moléculaire peut alors être décomposée en une somme de fonctionnelles :

$T[\rho(r)]$ est la fonctionnelle énergie cinétique.

$E_{ne}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau.

$$E_{ne}[\rho(r)] = \int n(r)r(r)dr \dots \dots \dots (35)$$

Le terme $V_{ee}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron. Ce terme est lui-même décomposé en deux fonctionnelles :

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + \text{terme non classique} \dots \dots \dots (36)$$

où $J[\rho(r)]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron tel que :

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2)dr_1dr_2 \dots \dots \dots (37)$$

et le terme non classique représente l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui contient les interactions électron-électron non classiques. Ce terme s'écrit comme une somme de deux fonctionnelles : une fonctionnelle d'échange $E_x[\rho(r)]$ et une fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho(r)]$.

Remarquons que comme la méthode DFT utilise l'approximation de Born Oppenheimer, le terme de répulsion nucléaire V_{nn} , n'apparaît pas dans la relation (33) car il est constant. Cette relation peut se mettre sous la forme suivante:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int n(r)r(r)dr \dots \dots \dots (38)$$

Avec $F_{HK}[\rho(r)]$, qui représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, définie

par :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] \dots \dots \dots (39)$$

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

b- Second théorème :

Le concept du second théorème de Hohenberg et Kohn introduit le principe variationnel sur l'énergie. Il est alors démontré que pour un potentiel $V(r)$ donné, la densité électronique exacte d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de l'état fondamental $E_0[\rho(r)]$. Aussi toute autre densité ρ' , entraîne :

$$E_0[\rho'(r)] \geq E_0[\rho(r)] \dots \dots \dots (40)$$

L'énergie totale $E[\rho(r)]$ est déterminée par la minimisation de $F_{HK}[\rho(r)] + \int V(r)\rho(r)dr$ par rapport à la densité électronique.

$$E_n[\rho(r)] = \min_{\rho} F_{HK}[\rho(r)] + \int V(r)\rho(r)dr \dots \dots \dots (41)$$

L'indice v dans E_v indique que la minimisation d'énergie se fait en utilisant le principe variationnel. Pour un état fondamental non dégénéré, la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ correspond dans ce cas à celle de Hohenberg et Kohn.

$$F[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] \dots \dots \dots (42)$$

Il est évident que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. C'est à dire, qu'ils ne s'appliquent que pour les densités qui correspondent à un potentiel externe $V(r)$ au travers du premier théorème Hohenberg et Kohn. Ce problème, connu sous le nom de V -représentabilité [55, 56], limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Pour contourner ce problème, Levy [57], puis Lieb [58], ont étendu la validité du second théorème aux états dégénérés et aux densités dites N -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à N particules). Le formalisme des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn a permis d'exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction de sa densité électronique mais ne fournit pas d'information sur la manière de trouver la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$.

II -4- 2- La méthodologie de Kohn-Sham

Kohn et Sham [59], ont introduit des orbitales atomiques dans l'expression de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho, f_n(r)]$, en vue de calculer l'énergie cinétique $T_s[\rho, f_n(r)]$.

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$T_s[\mathbf{r}(r)] = \sum_i^N n_i \langle \Psi_i^* | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle \dots \dots \dots (43)$$

$$\mathbf{r}(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \dots \dots \dots (44)$$

Où les ψ_i sont les spinorbitales du système et n_i est leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition $0 \leq n_i \leq 1$.

Kohn et Sham ont réécrit la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ de la manière suivante :

$$F[\mathbf{r}(r)] = T_s[\mathbf{r}(r)] + J[\mathbf{r}(r)] + E_{xc}[\mathbf{r}(r)] \dots \dots \dots (45)$$

Avec :

$$E_{xc}[\mathbf{r}(r)] = T[\mathbf{r}(r)] - T_s[\mathbf{r}(r)] + V_{ee}[\mathbf{r}(r)] - J[\mathbf{r}(r)] \dots \dots \dots (46)$$

La quantité $E_{xc}[\rho]$ est appelée la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation.

Les calculs aboutissent à un système à n équations monoélectroniques semblables aux équations de Hartree-Fock (HF), dites équations de Kohn et Sham (KS) suivantes :

$$\hat{h}_{eff}^{ES} \mathbf{y}_i = \left[-\frac{1}{2} \Delta + \mathbf{n}_{eff}(r) \right] \mathbf{y}_i = \mathbf{e} \mathbf{y}_i, \quad i = 1 \dots \dots N \dots \dots \dots (47)$$

\hat{h}_{eff} est l'opérateur monoélectronique de Kohn et Sham, $\mathbf{n}_{eff}(r)$ est l'opérateur potentiel local. La résolution de ces équations se fait d'une manière itérative selon un processus SCF et aboutit à la connaissance de l'énergie électronique totale du système.

La résolution des équations de Kohn et Sham permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ soit déterminée exactement. Or, il n'existe pas une forme analytique pour cette fonctionnelle. Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été développées. On peut distinguer trois générations de fonctionnelles:

II-5- Générations de fonctionnelles

II-5-1- fonctionnelles LDA (approximation de la densité locale)

Pour mieux décrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation, une approximation locale de la densité dite LDA (Local Density Approximation) a été considérée. Elle consiste à supposer que la densité est localement uniforme. La fonctionnelle d'échange -corrélation est donnée par :

$$E_{xc}^{LDA}[r] = \int e_{xc}(r) dr \dots \dots \dots (48)$$

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

Et :

$$e_{xc}(r(r)) = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} r_{xc}^{LDA}(r_1, r_2) dr_2 \dots \dots \dots (49)$$

Dans laquelle, r_{xc}^{LDA} est la moyenne sphérique \bar{r}_{xc} . Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ϵ_x et énergie de corrélation ϵ_c), telle que :

$$e_{xc} = e_x + e_c \dots \dots \dots (50)$$

L'énergie d'échange proposée par Dirac, est utilisée comme approximation de ϵ_x :

$$e_x[r(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \int r(r)^{\frac{4}{3}} dr \dots \dots \dots (51)$$

Depuis 1970, plusieurs paramétrisations ont été proposées, pour exprimer l'énergie de corrélation, dont les plus élaborées sont celles de Perdew et Zunger [60], de Perdew et Wang [61] et de Vosko et collaborateurs (VWN) [62]. Cette dernière formulation, est la plus couramment utilisée de nos jours. Dans ce cas, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons (calculs de type Monte Carlo), effectués par Ceperley et Alder [63].

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les calculs, qui tiennent compte de la polarisation de spin et de l'approximation locale s'appellent LSDA (Local Spin Density Approximation) [63, 64]. L'approximation LDA, qui tient compte de la corrélation, est plus performante que les calculs Hartree-Fock. Notons, que cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et surestime les énergies de liaison. Toutefois, les fréquences de vibration obtenues dans ce cas, sont en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %).

Depuis 1985 de gros efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont introduit une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

I-5-2- Fonctionnelles NLD (approximation de la densité non locale)

Nous avons considéré dans la méthode LDA que la densité électronique est uniforme et trop localisée. Tandis que, pour un système polyélectronique, cette densité ne peut pas être uniforme, mais elle peut aussi varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe par exemple d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration apportée à la méthode LDA a consisté donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation, non pas seulement en fonction de la densité électronique, mais en fonction de son gradient également. Ces fonctionnelles sont dites non locales NLD (Non Local Density Approximation) [65]. Elles sont fréquemment utilisées comme terme correctif aux fonctions locales, c'est-à-dire que la fonction E_{xc} est décomposée en une contribution locale et une contribution non locale.

$$E_{xc}[\mathbf{r}] = E_x^{LDA}[\mathbf{r}] + E_c^{LDA} + E_x^{NLD} + E_c^{NLD}[\mathbf{r}] \dots \dots \dots (52)$$

Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (GEA). Elle donne des bons résultats dans le cas où la densité électronique ne varie pas lentement. Pour les systèmes chimiques, cette approximation conduit à des résultats moins bons que ceux obtenus au moyen de l'approximation LDA. Il a donc semblé utile de réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$E_{xc}^{GGA} = \int e_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}, \nabla_{\mathbf{r}}) d\mathbf{r} \dots \dots \dots 53$$

Où ε_{xc}

GGA est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside alors dans la recherche d'une expression analytique de e_{xc}^{GGA} .

Les fonctionnelles les plus connues et les plus couramment utilisées, sont les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [66], de Perdew, Wang (PW91) [61] et de Perdew- Wang modifiée par Adamo et Barone [67] (MPW). Les fonctionnelles de Perdew P86) [68] et de Lee, Yang et Parr (LYP) [69] et celle de Becke [70] notée B96, sont utilisées pour la corrélation, Toutes ces fonctionnelles ont visé l'amélioration de l'estimation des énergies de liaisons dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

II-5-3- fonctionnelles hybrides

La troisième génération des fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides basée sur la méthode de formalisme de la connexion adiabatique [65]. Les fonctionnelles hybrides contiennent à la fois un terme d'échange calculé en DFT et un terme d'échange exact (c'est-à-dire avec l'opérateur d'échange exact appliqué sur les orbitales Kohn-Sham). Ainsi, Becke a développé des fonctionnelles de la forme suivante [66] :

$$E_{xc}[\mathbf{r}] = aE_x^{HF}[\mathbf{r}] + bE_x^{LDA}[\mathbf{r}] + cE_x^{NLD}[\mathbf{r}] + dE_c^{LDA}[\mathbf{r}] + eE_c^{NLD}[\mathbf{r}] \dots \dots \dots (54)$$

Dans cette équation, les coefficients doivent satisfaire les conditions $a+b=1$ et $d=e$. Ces paramètres ont été ajustés par Becke de façon à reproduire au mieux les énergies de liaisons d'une série de molécules de référence. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. Plusieurs fonctionnelles hybrides sont connues, les plus utilisées actuellement sont: B3LYP [66,69], B3P86 [66, 68] et B3PW91 [71]. L'une des fonctionnelles les plus couramment utilisées aujourd'hui est B3LYP, elle s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0.2E_x^{HF} + 0.8E_{x^*}^{LDA} + 0.72E_x^{Becke} + E_c^{VWN} + 0.81E_c^{LYP} \dots \dots \dots (55)$$

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Notons que d'autres fonctionnelles sont en développement, parmi lesquelles les fonctionnelles dépendant de la densité, de son gradient et de son Laplacien [72, 73]. Une telle approche permet une meilleure description du système électronique mais avec un calcul nettement plus coûteux que les méthodes GGA.

II-6- Succès et limites de la DFT

Plusieurs travaux ont été effectués ces dernières années, en utilisant des calculs DFT et en donnant de bons résultats sur des systèmes chimiques de grande taille, avec la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, ...) sont bien reproduites. Toutefois, la méthode DFT souffre encore de plusieurs défauts, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires [74, 75].

Chapitre III

Rappel bibliographiques sur les composés benzéniques et la spectroscopie IR

III-1-Introduction

Les composés benzéniques ou arènes des hydrocarbures possèdent au moins un cycle benzénique, c'est-à-dire un cycle à six atomes de carbone et six électrons π délocalisés sur l'ensemble de cycle. Le plus simple des composés benzéniques est le benzène:

Les composés benzéniques sont un cas particulier des composés aromatiques (nom lié à odeur souvent prononcée). Les composés aromatiques sont des systèmes plans à $2\pi + 2$ électrons π délocalisés. Cette délocalisation confère à ces dérivés une très grande stabilité thermique.

o Structure cristalline de benzène

Le benzène cristallin cristallise dans le groupe spatial P_{bca} avec quatre molécules par maille élémentaire ($Z=4$). La détermination de sa structure par rayons (RX) a été faite par Cox 1932 puis affinée à 270K en 1958 (tableau 3.1). Pour le noyau carboné et malgré la forte agitation thermique, la conformation moléculaire est compatible avec la symétrie D_{6h} . Par la suite, avec les neutrons à 218K et à 138K, Bacon 1964 a affiné les longueurs de liaisons C-C et calculé les positions des hydrogènes qui sont toujours soumis à une forte agitation thermique (tableau 3.1)

Paramètre de maille	RX	Neutrons	
	270K	218K	138K
a	7.460	7.44	7.390
b	9.666	9.55	9.420
c	7.034	6.920	6.810
C-C _{moy}	1.37	1.39	1.393
C-H _{moy}	-	1.072	1.086
C-C-C	120	12	120
C-C-H	120	12	120

Tableau III.1: Paramètres de la maille (Å), longueurs de liaisons (Å) et angles de liaisons (°) du benzène à différentes températures

III-2-Présentation [76]

Les composés benzéniques possèdent des propriétés spectrales remarquables permettant de les identifier:

- ils absorbent dans l'UV aux alentours de 260nm
- les liaisons C-C du cycle donnent en spectroscopie infra rouge (IR) une bande absorption à environ 1500cm^{-1} (valeur comprise entre celle d'une liaison simple et celle d'une liaison double);
- en RMN, on observe un très fort déblindage des protons liés au cycle: ils ont un déplacement chimique autour de 7ppm.

La réactivité des cycles benzéniques diffère grandement de celle des alcènes: En effet, toute réaction qui supprimerait l'une des liaisons doubles du cycle ferait perdre le caractère aromatique du cycle (délocalisation des six électrons π sur l'ensemble du cycle). Le caractère aromatique conférant à la molécule une très grande stabilité, sa disparition n'est pas favorable.

Ainsi les réactions d'addition (addition électrophile, hydrogénation.....) sont très difficiles, par exemple l'hydrogénation du cycle nécessite une pression de 100 bars et une température de 180°C .

En revanche, les réactions de substitution qui conservent le caractère aromatique du cycle sont nombreuses et aisées.

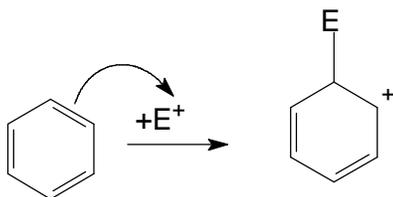
III-3-Substitution électrophile aromatique [76]

La substitution électrophile aromatique consiste à remplacer un pH du cycle par un autre substituant.

III-3-1-Mécanisme général

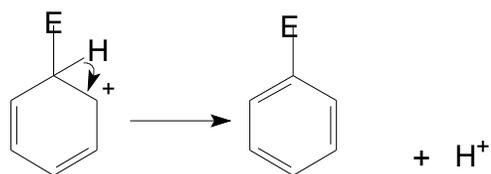
Le mécanisme est commun aux différentes substitutions électrophile aromatique:

- attaque de l'électrophile par un doublet d'électrons du cycle aromatique, formation d'un intermédiaire (intermédiaire de Welland);
- départ d'un H^+ qui permet de régénérer l'aromaticité du cycle.



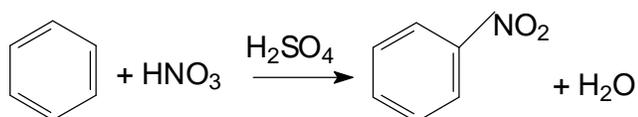
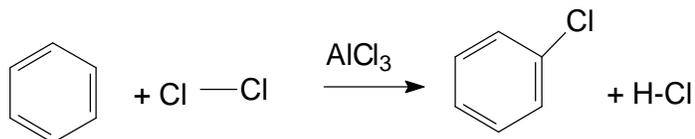
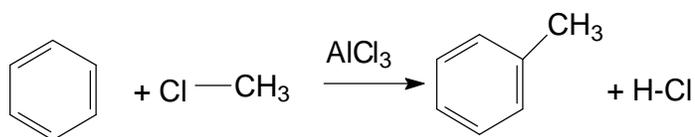
Chapitre III

Rappel bibliographiques sur les composés benzéniques et la spectroscopie IR



III-3-2-Les différentes substitutions

L'alkylation de Friedel et Craft permet d'introduire un groupe alkyle:

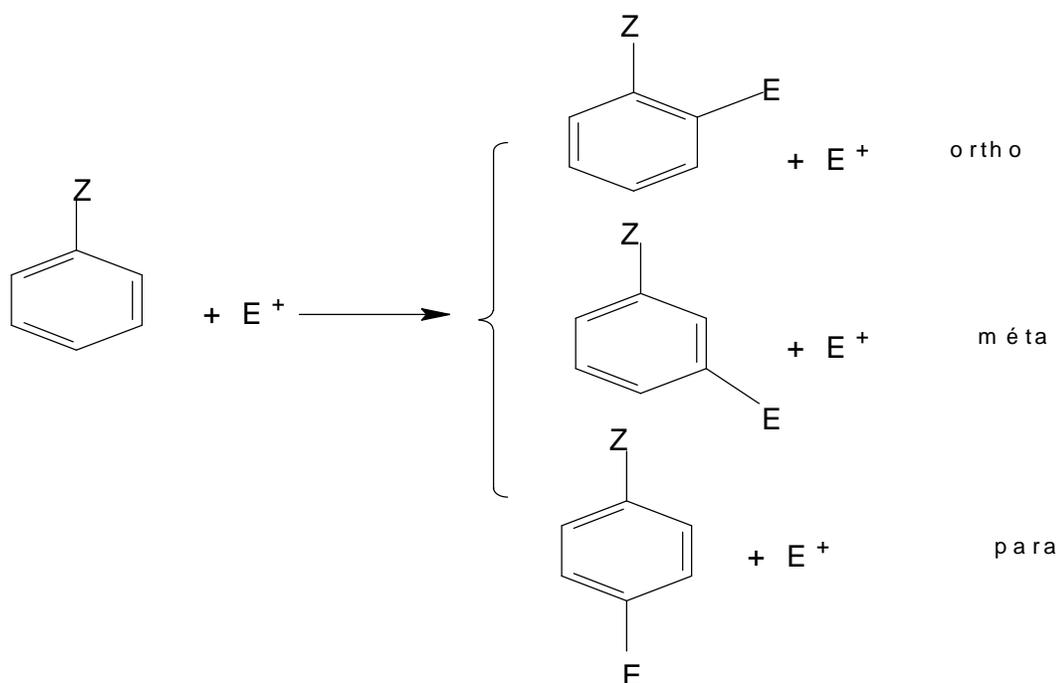


III-3-3-Polysubstitution: les règles de Holleman

Lorsque le composé qui subit la substitution électrophile aromatique possède déjà un substituant, il se pose un problème de régiosélectivité, la substitution pouvant en effet conduire à plusieurs isomères de position (ou régioisomères).

Chapitre III

Rappel bibliographiques sur les composés benzéniques et la spectroscopie IR



La substitution d'un benzène monosubstitué peut conduire à la formation des trois composés : le composé ortho, le composé méta, le composé para.

On dit qu'une réaction est régiosélective si elle conduit majoritairement à la formation d'un régioisomère parmi plusieurs à priori possibles.

III-3-4-Effet d'un groupement- Z donneur

On peut montrer (cf. formules mésomères limites) qu'un groupement- Z ayant un effet mésomère donneur, enrichit le cycle en électron, en position ortho et para.

Ces carbones plus riches en électrons que les carbones méta seront plus réactifs vis-à-vis de l'électrophile E⁺.

Les groupements mésomères donneurs -NH₂, -OH, -Cl... oriente la substitution en ortho, para: l'électrophile se place en ortho ou en para du groupement déjà présent.

Les groupements inductifs donneurs ont le même effet: les groupes alkyles (-CH₃, -C₃H₇....) orientent la substitution en ortho para.

Pour des raisons d'encombrement stérique, le composé para est généralement formé en plus grande quantité que le composé ortho.

Chapitre III

Rappel bibliographiques sur les composés benzéniques et la spectroscopie IR

III-3-5-Effet d'un groupement –Z accepteur

On peut aussi montrer qu'un groupement – Z ayant un effet mésomère accepteur appauvrit le cycle en électrons en position ortho et para.

Ces carbones plus pauvres en électrons que les carbones méta seront moins réactifs vis-à-vis de l'électrophile E^+ .

Les groupements mésomères accepteurs: $-NO_2$, $-COOH$, $-CHO$... orientent la substitution en méta: l'électrophile se place en méta du groupement déjà présent.

Les groupements inductifs accepteurs ont le même effet: ils orientent la substitution en méta

Ces règles d'orientation des substitutions successives sont connues sous le nom de règles de Holleman.

III-3-6-Réactivité de benzènes substitués

Lors de la substitution électrophile aromatique, le noyau benzénique réagit en tant que nucléophile: il donne ces électrons, il sera donc d'autant plus réactif que sa densité électronique sera grande.

Un groupement donneur (effet inductif ou mésomère) enrichit le cycle en électron: le cycle est donc plus réactif vis-à-vis de l'électrophile. On dit qu'un groupement donneur active le cycle.

Un groupement attracteur appauvrit le cycle en électrons: le cycle est donc moins réactif vis-à-vis de l'électrophile. On dit qu'un groupement attracteur désactive le cycle.

III-3-7-Groupement halogènes

Les groupements halogènes possèdent simultanément un effet mésomère donneur et un fort effet inductif attracteur.

En ce qui concerne l'orientation, c'est l'effet +M qui l'emporte: un groupement halogène oriente en ortho, para. Pour la réactivité, c'est l'effet –I qui l'emporte: un groupement halogène désactive le cycle.

Dans le tableau III-2 sont résumés quelques effets électroniques de certains groupements chimiques et leurs orientations.

Chapitre III

Rappel bibliographiques sur les composés benzéniques et la spectroscopie IR

Effet électronique	Exemple De groupement	Orientation (règle de Holleman)	activité
+M	-OH	Ortho, para	+
+I	-CH ₃	Ortho, para	+
-M	-CHO	Méta	-
-I+M	-Cl	Ortho, para	-

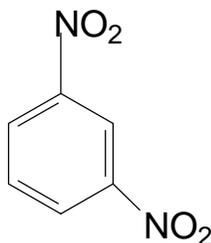
Tableau III-2 : Effet électronique de certains groupements et leurs orientations

III - 4 - Description de quelques carbures aromatiques nitrés

a- Nitrobenzène C₆H₅-NO₂

Le nitrobenzène est obtenu par nitration du benzène par le mélange sulfonitrique. Un entraînement à la vapeur d'eau permet de le séparer des dérivés plurinitrés. On le purifie par distillation. Dans son état liquide il est faiblement coloré en jaune et possède une odeur rappelant celle de l'essence d'amandes amères (essence de mirbane). T.E.= 210°C, T.F.=6,7°C. C'est un bon solvant mais toxique.

b-Méta -Dinitrobenzène



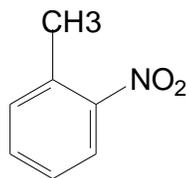
Ce produit est obtenu par nitration poussée du benzène ou par nitration du nitrobenzène par HNO₃ fumant +H₂SO₄ vers 95°C. Les cristaux ainsi obtenus sont de couleur jaunâtre, peu solubles dans l'eau, soluble dans l'alcool. Ils fondent à P.F.= 90°.fournit une coloration avec nombreuses cétones en milieu alcalin.

c-Mononitrotoluènes

Les isomères ortho et para sont les plus importants en raison de leur préparation facile par nitration du toluène. Leur séparation est possible par rectification

Chapitre III

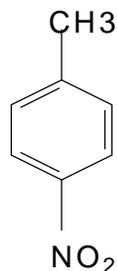
Rappel bibliographiques sur les composés benzéniques et la spectroscopie IR



P.E=222°

P.E= -9°

Ils servent à préparer les toluidines



P.E=238°

P.E= 52°

d-Trinitro-2-4-6 toluène

Encore appelé <tolite>, ce dérivé est obtenu par nitration du toluène. Solide, P.F.=81°.

C'est un explosif puissant (T.N.T) peu sensible au choc.

III-4-1-Propriétés physiques

Les dérivés nitrés sont liquides ou solides généralement et colorés en jaune. Ils sont souvent odorants, insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques. Les dérivés nitrés liquides sont d'excellents solvants, le (C₆H₅-NO₂ est utilisé comme solvant par exemple dans la synthèse de Friedel- Crafts). Ils sont toxiques. Certains dérivés solides possèdent un P.F caractéristique et sont distillables (nitrobenzène .P.E.210,nitrotoluène P.E.231). Certains dérivés nitrés et surtout les plurinitrés explosent par chauffage brusque.

III -5-Spectroscopie Infrarouge (IR)

III-5-1-Généralités

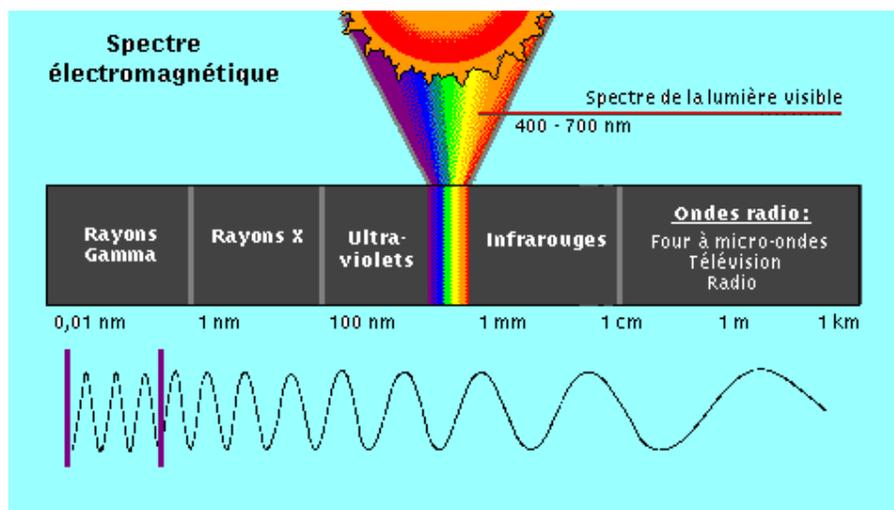


Figure-III-1-Domains de L'infrarouge

Dans notre travail l'utilisation de l'infrarouge (IR concerne) concerne l'attribution du nombre et du type de liaisons chimiques. Son domaine s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} .

Dans la figure 3.1 sont illustrées quelques fréquences relatives à des liaisons de quelques produits organiques.

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend du type d'atome et du type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges. Et donc les molécules qui n'absorbent pas dans l'IR sont celles qui n'ont pas de moment dipolaire permanent. Par ailleurs, dans la zone du proche infrarouge, les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais aux vibrations harmoniques et aux vibrations de combinaisons.

Chaque pic d'absorption est donc caractéristique d'un certain type de liaison et on distingue par exemple:

- les vibrations de stretching, généralement intenses de 4000-2000 cm^{-1}

Chapitre III

Rappel bibliographiques sur les composés benzéniques et la spectroscopie IR

- les vibrations de bending de 2000-1500 cm^{-1}
- la région de 1500-600 cm^{-1} étant en général qualifiée d'empreinte digitale.

Dans le tableau 3.3 sont rassemblées quelques valeurs de fréquences de modes de vibration correspondant au domaine 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1}

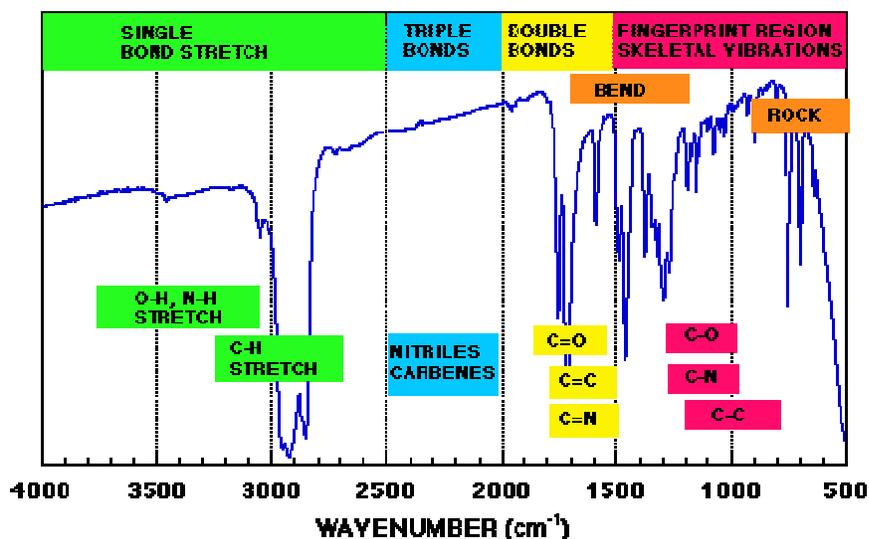


Figure III-2 : Spectre IR illustration la gamme de fréquences 4000 – 500 cm^{-1} de quelques liaisons de produits organiques

III-5-2-Quelques exemples de modes de vibrations avec les fréquences correspondantes

Les exemples de quelques modes de vibration notée dans le tableau si dessous

Mode de Vibration	Groupe Fonctionnel	Bande d'absorption(cm^{-1})
Stretching	O-H	3590-3650
Stretching	C-H	2850-3300
Stretching	C-O	900-1200
Stretching	C-Cl	700
Stretching	C-F	1100
Stretching	C=C	1600-1680
Stretching	C=O	1700-1750
Stretching	C=C	2000-2200
Stretching	C=N	2200-2300

Chapitre III

Rappel bibliographiques sur les composés benzéniques et la spectroscopie IR

Bending	-CH ₂	1300-1600
Bending	C=CH ₂	890
Bending	HC=CH _{cis}	690
Bending	HC=CH _{trans}	965
Bending	C=CH trisubstitué	790-840

Tableau III-3 : Quelques exemples de modes de vibrations avec les fréquences correspondantes.

La position de la bande d'absorption dépend de :

- la masse des atomes attachés à la liaison (plus les atomes sont gros plus faible est la fréquence).
- la force de cette liaison. (Plus forte est la constante et plus élevée est la fréquence). Il faut plus d'énergie pour étirer une liaison que de la déformer, donc les bandes dues au stretching ont lieu à des fréquences plus élevées que celles dues au "bending".

L'intensité de la bande dépend de l'existence de plusieurs groupes du même type la valeur du moment dipolaire du groupe fonctionnel la variation du moment dipolaire. Plus il y a de groupes du même type et plus la liaison est polarisée, plus forte sera l'intensité.

III-5-3-La simulation du spectre théorique

III-5-3-1-La définition des degrés de liberté

Ø *Translation (le mouvement de translation) :*

La molécule peut se translater dans l'espace.

L'énergie cinétique de translation est définie par

$$E_{ct} = mv^2/2$$

ou v est la vitesse du centre de masses de la molécule qui peut être décomposée dans les 3 directions x, y, z

$$E_{ct} = mv_x^2/2 + mv_y^2/2 + mv_z^2/2$$

ou v_x est la vitesse en x . et m est la masse de la molécule.

La molécule dispose donc de 3 degrés de liberté en translation (v_x, v_y, v_z).

Ø *Rotation (le mouvement de rotation) :*

Chapitre III

Rappel bibliographiques sur les composés benzéniques et la spectroscopie IR

La molécule peut également tourner autour de ses axes d'inertie. L'énergie cinétique de rotation de la molécule est définie par

$$E_{\text{rot}} = I_x \omega_x^2 / 2 + I_y \omega_y^2 / 2 + I_z \omega_z^2 / 2$$

ou I_x , I_y , and I_z sont les moments d'inertie suivant les axes x, y, et z et ω_x , ω_y , et ω_z sont les vitesses angulaires autour de ces axes. La molécule dispose donc de 3 degrés de liberté en rotation (v_x, v_y, v_z). (Sauf dans le cas d'une molécule linéaire ou l'un des axes se confond avec les liaisons et le moment d'inertie correspondant est nul)

Ø Vibration :

Le nombre de degrés de liberté est de $3N$ (N étant le nombre total d'atomes), donc, en règle général, le nombre de modes de vibration est de :

$3N - 6$ pour une molécule polyatomique non linéaire

$3N - 5$ pour une molécule polyatomique linéaire

Exemple :

La molécule d'eau n'est pas linéaire, elle présente 3 modes de vibrations.

le spectre observé donne, en effet trois bandes à 3756 cm^{-1} , 3652 cm^{-1} , et 1545 cm^{-1} .

(tableau III-4)

Vibration (cm^{-1})	N°1	N°2	N°3
Expérimentale	3756	3652	1545
Théorique(PM3)	3991	3870	1742

Tableau III-4 : Fréquences de vibration de la molécule d'eau expérimentales et théoriques (PM3)

III-5-3-2-La loi de Hooke

A l'équilibre, la fréquence ν est définie par la relation suivante:

$$\frac{1}{2pc} \sqrt{\frac{K}{m}}$$

c est la vitesse de la lumière(en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

K est la constante de force de la liaison (en $\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$)

m est la masse réduite définie comme suit:

Chapitre III

Rappel bibliographiques sur les composés benzéniques et la spectroscopie IR

$$m = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$$

ou m_1 et m_2 sont les masses des atomes attachés à la liaison de constante de force K

I , le moment d'inertie s'exprime comme suit:

$$I = [(m_1 m_2) / (m_1 + m_2)]. r^2$$

I , le moment d'inertie s'exprime alors simplement en fonction de la masse réduite par la relation $I = m.r^2$

$$\text{On peut donc dire que: } E_c = \frac{1}{2} I \omega^2 \text{ avec } I = m r^2$$

Plus la force de liaison est grande plus la fréquence d'absorption est élevée. Par exemple on s'attend à ce que la liaison acétylenique ($C \equiv C$) ait une fréquence plus élevée que la liaison double, celle-ci étant plus élevée que la liaison simple. On peut dire en première approximation que:

$$K_{s3} = 3.K_{s1}$$

$$K_{s2} = 2.K_{s1}$$

Plus les atomes attachés à la liaison sont gros, plus la fréquence de vibration est basse. Par exemple une liaison simple $C-H$ devrait avoir une fréquence plus élevée qu'une liaison $C-C$.

III-5-3-3-La loi de Planck

$$E = h\nu$$

$$h(\text{Cte de Planck}) = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ JHZ (ou } 6,626 \cdot 10^{-27} \text{ en erg.s CGS)}$$

$$c \text{ vitesse de la lumière} = 2.998 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$$

$$N(\text{nombre d'Avogadro}) = 6.022 \cdot 10^{23}$$

III-5-3-4-Calcul analytique des spectres IR

A partir d'une structure minimisée (Mécanique Moléculaire, Semi empirique ou Ab Initio), on calcule analytiquement la matrice des dérivées secondes (DE^2/Dx^2 , DE^2/Dy^2 ,

DE^2/Dz^2 ,... DE^2/Dxy , DE^2/Dxz ...) qui contient donc des sous-blocks de 3.3 éléments par atome. (Dés que le nombre d'atomes dans la molécule dépasse 50, le temps de calcul et l'espace mémoire deviennent prohibitifs.)

Chapitre III

Rappel bibliographiques sur les composés benzéniques et la spectroscopie IR

Chaque élément de la matrice est ensuite réduit de la masse réduite correspondante, puis le programme extrait les fonctions et vecteurs propres. Des fréquences négatives nous indiquent que la molécule est mal minimisée ou qu'elle se trouve dans un minimum local très éloigné de l'optimum global.

Calcul des constantes de force à partir d'un spectre expérimental. Dans le tableau III.5 sont données quelques valeurs relatives aux constantes de forces et les énergies de liaison correspondantes.

Ex : Pour la liaison C=O, on a

$$M_1 = 12 \quad M_2 = 16$$

Donc le poids de chaque atome en gramme est

$$m_1 = 12/N$$

$$m_2 = 16/N$$

$$\text{et } m = 1,03510^{-24} \text{ g}$$

$$r = 1,21 \text{ \AA} = 1,21 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$I = m \cdot r^2 = 1.515 \cdot 10^{-39} \text{ g.cm}^2$$

Molécule	C=O	N=O	HF	HCL	HBr	HI
Bande absorbée (cm ⁻¹)	2143	1876	2905	2886	2559	2230
C ^{te} de force (10 ⁵ dyne.cm ⁻¹)	18.4	15.3	9.7	4.8	4.1	3.2

Tableau III-5 : Quelques valeurs des énergies de liaison et les constantes de force correspondantes de certaines molécules.

III-5-4-Les informations utiles

A chaque molécule correspond un spectre IR différent qui peut être utilisé comme un descripteur moléculaire en QSAR. En prenant une précision de 2 cm⁻¹, notre descripteur sera composé de 1800 points (correspondants à des fréquences) et dont la valeur correspondra à l'intensité (et donc une grande partie aura des valeurs nulles). Vu le volume conséquent de données, il est nécessaire de réduire ces 1800 valeurs par une méthode de réduction des données (Acp, Afc, ondelettes..).

IV-1- Introduction

Des travaux sur des produits trihalogénomésitylènes (THM), tels que le tribromomésitylene, le trichloromésitylène et le triiodomésitylène [77][78][79] ont fait l'objet d'étude intensive par le groupe dirigé par le Professeur J. Meinel de l'université de Rennes 1 France pour mieux comprendre le comportement du radical CH₃ et l'effet de l'encombrement stérique qu'engendre cette substitution par des halogènes (I, Br, Cl). L'étude cristallographique des ces trois produits isotypes a montré qu'ils cristallisent dans le groupe d'espace P-1 avec Z=2. (Figure IV-3, IV-4 et IV-5).

Parmi les composés di-substitués de dihalogénomésitylène déjà étudiés par ce groupe de Rennes, la structure du dibromomésitylène a été résolue par la diffraction des neutrons à 120 et 14K en 2003 [80]. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace P2₁/n avec quatre molécules par maille. Les résultats concernant les longueurs et angles liaison de cette structure sont portés dans la figure IV-2. Des études similaires toujours par ce même groupe, dont nous faisons partie, sont en cours sur des produits isotypes tels que le diiodomésitylène et le dichloromésitylène. Le diiodomésitylene cristallise dans le groupe d'espace P2₁/n avec Z=4 et présente plusieurs phases.

Le travail qui est présenté dans ce chapitre complétera les études déjà entamées par ce groupe et concernera une étude cristallographique du dinitromésitylène (DNM) à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante.

A la différence des produits isotypes connus dans la littérature, le diiodomésitylene et le dibromomésitylene [80], qui appartiennent chacun au groupe d'espace P2₁/n avec Z=4 le dinitromésitylène cristallise dans le groupe d'espace P2₁2₁2₁ ou D₂ avec quatre molécules par maille élémentaire (Z = 4) (Figure IV-1).

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
($C_7H_8N_4O_2$) ou (DNM) à 293k

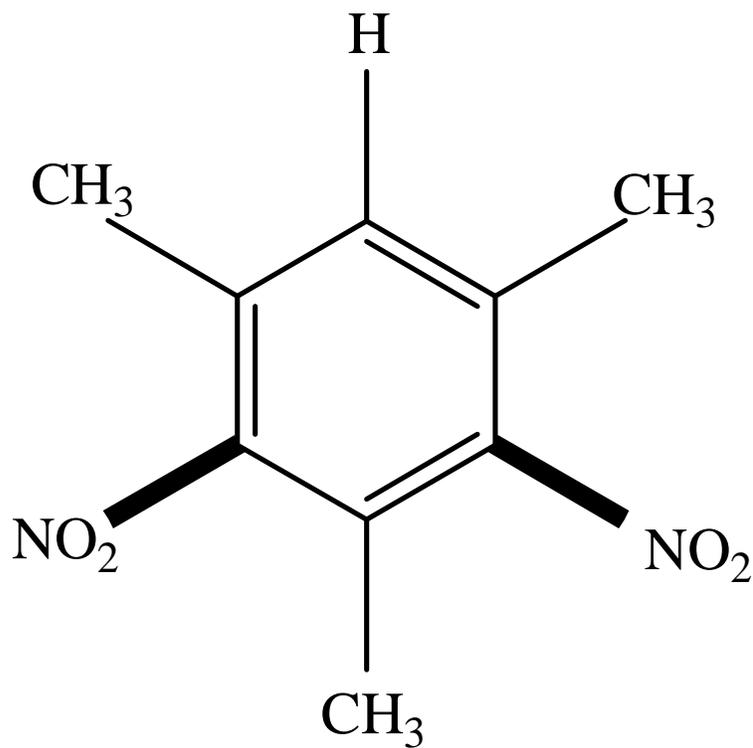


Figure IV-1 : Vue globale de la molécule du Dinitromésithylène (DNM)

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

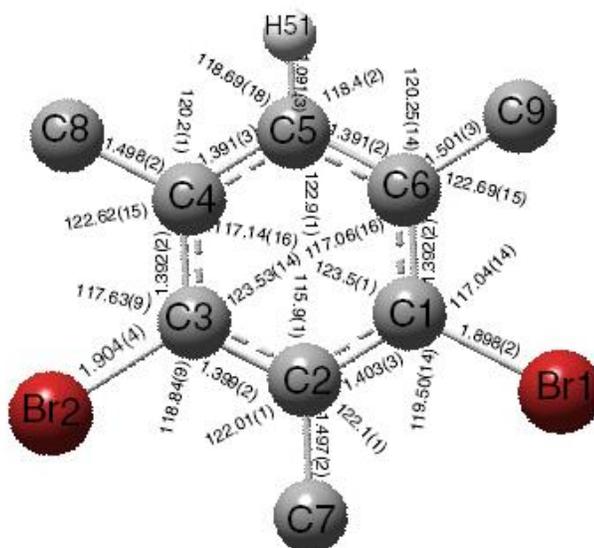


Figure IV-2 : Structure moléculaire du Dibromomésitylène [DBM] (120K), ellipsoïdes de déplacement sont représentés à 50% de probabilité [80]

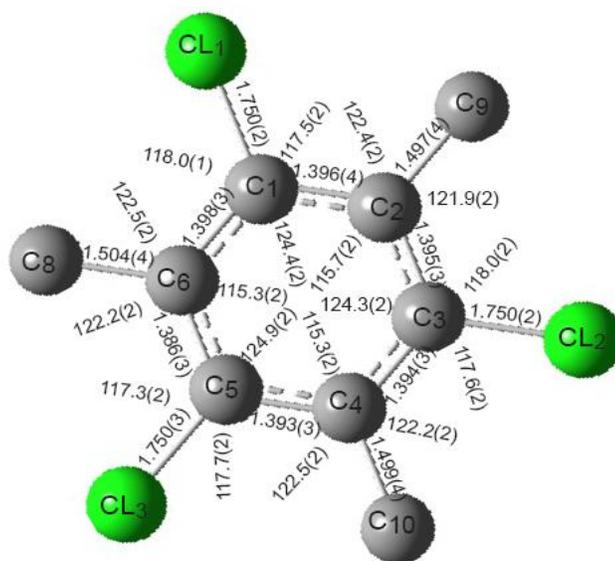


Figure IV-3 : Projection de la molécule du trichloromésitylène suivant α indiquant les distances et angles de liaison intramoléculaire à T= 148K [78]

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

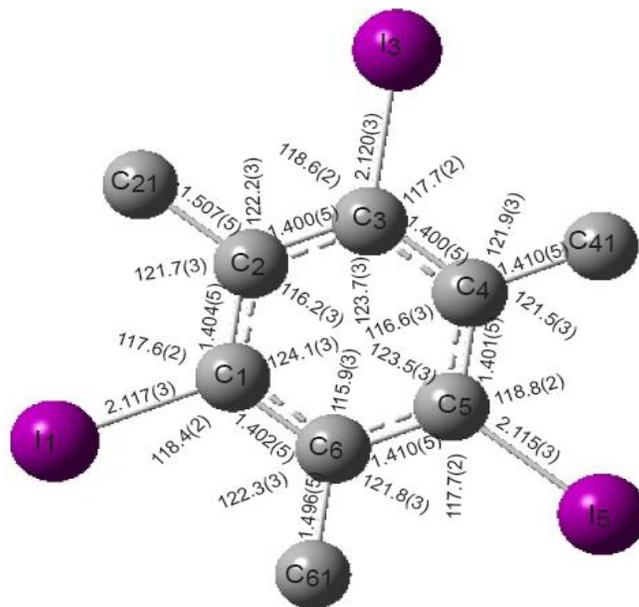


Figure IV-4 : Structure moléculaire du triiodomésithylène à partir de la diffraction des rayons x à 293K[79] .

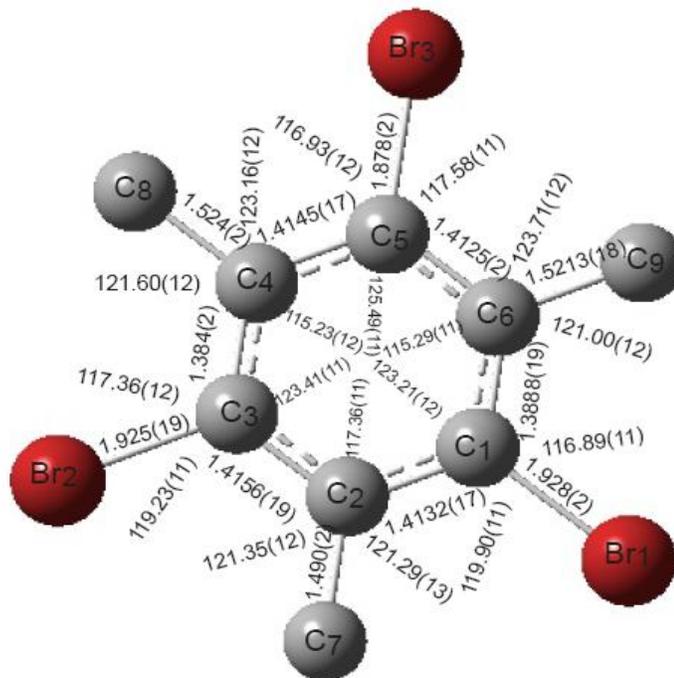


Figure IV-5 :Structure moléculaire du tribromomésithylène obtenue à partir de la diffraction des neutrons à 295 K [77]

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

IV-2- Détermination de la structure du Dinitromésithylène (DNM) à 293 K

IV-2-1-Etude expérimentale

L'enregistrement des intensités diffractées à été effectué sur un monocristal avec $I(MoK\alpha)=0.71073 \text{ \AA}$ et monochromateur de graphite. Le mode de balayage est

$$\frac{w}{2q} \cdot$$

Les données cristallines sont les suivantes :

<i>Température ambiante</i>	
Données du cristal	
Formule chimique	C₉H₁₀N₄O₂
Masse molaire	110g/mol
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P 2₁ 2₁ 2₁
a(Å)	4.136(5) Å
b(Å)	13.916(5)
c(Å)	17.194(5)Å
V(Å³)	989.6 (13)
Z	4
Nombre de réflexions pour la	2196
Forme du cristal	Bâtonnet
Taille du cristal (mm)	0.10 x 0.3 x 0.2
Couleur du cristal	Blanche
Densité calculée (g/cm³)	1.41
F(000)	440.000
μ(mm⁻¹)	0.113
<i>Collecte des données</i>	
Radiation utilisée	Mo Kα
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Nonius KappaCCD
Méthode de collection des données	CCD
Correction d'absorption	Multi- scan SADABS (sheldrick, 2002)
Nombre de réflexions mesurées	2196
Nombre de réflexions indépendantes	1339
R_{int}	0.0003
θ_{min} (°)	4.551
θ_{max} (°)	27.4535
h	-5 ≤ h ≤ 5
k	-17 ≤ k ≤ 17
l	-21 ≤ l ≤ 22
<i>Données de l'affinement</i>	

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

Méthode de détermination de la	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	678
Nombre de paramètres affinés	137
Critères sur les réflexions utilisées	$I \geq 3\sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »
Facteur d'affinement R	0.0410
Facteur d'affinement pondéré R _w	0.0370
S	0.915
(Δ/σ)min	0.088
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par
$Dr_{max}(e\text{\AA}^{-3})$	0.101
$Dr_{min}(e\text{\AA}^{-3})$	-0.118
Collection des données	COLLECT (Nonius BV, 1997-200)
Affinement de la maille	DIRAX (Duisenberg & al., 2000)
Réduction des données	EVALCCD (Duisenberg & al., 2000)

La résolution de la structure à été menée grâce au programmes WINGX et SIR92 [27] [81]. Les positions des 14 atomes de l'unité asymétrique à l'exception des atomes d'hydrogène ont été déduites du jeu de phase le plus probable à partir d'un ensemble de caractéristiques calculées par ce programme.

VI-2-2- Affinement de la structure

L'affinement des positions et des paramètres de déplacement de l'ensemble des atomes d'une manière isotrope, puis anisotrope avec 137 paramètres par moindres carrés a été exécuté avec le programme CRYSTALS [28].

Le nombre de paramètres correspondant à 15 atomes est, chacun avec 3 coordonnées, plus six (6) termes d'agitations thermiques, plus un facteur d'extinction secondaire en plus d'un facteur d'échelle.

Les 678 réflexions observées dont les intensités satisfont à $I \geq 3\sigma(I)$ ont été conservées pour les affinements et affectées d'un poids unitaire $w=1$ au début de l'affinement et d'un poids $w = 1/(1+wF_0)$. En fin d'affinement nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev avec cinq paramètres [82] pour aboutir au facteur de reliabilité $R = 6.77\%$ et un facteur d'accord pondéré $R_w = 7.88\%$.

Une fois tous les atomes non hydrogène connus et leurs positions améliorées, on introduit dans l'affinement les coordonnées des atomes d'hydrogène générées géométriquement par le programme PER HYDRO et leurs positions fixées en utilisant la liste 12 :

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

List 12

BLOCK SCALE X'S, U'S

CONT EXTPARAM

RIDE C (4, X'S) H (41, X'S)

RIDE C (11, X'S) H (111, X'S) H (112, X'S) H (113, X'S)

RIDE C (31, X'S) H (311, X'S) H (312, X'S) H (313, X'S)

RIDE C (51, X'S) H (511, X'S) H (512, X'S) H (513, X'S)

L'affinement des atomes d'hydrogène a été fait en Riding

Un dernier cycle d'affinement des coordonnées des 25 atomes de l'unité asymétrique, les paramètres de déplacement anisotrope des atomes de carbone, azote et oxygène et des paramètres de déplacement isotrope des atomes d'hydrogènes en tenant compte de l'extinction secondaire, le calcul du facteur de structure a conduit aux facteurs d'accord finaux suivants :

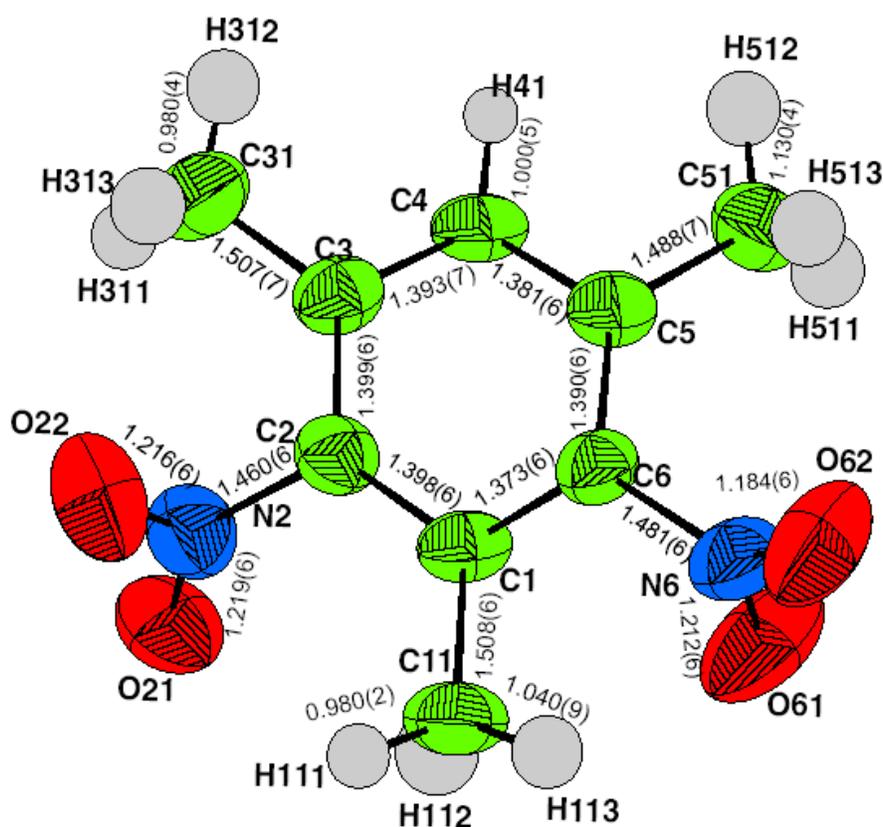
$R = 4.1 \%$ et $R_w = 3.70 \%$ et le facteur de Goodness $S = 0.915$

Ainsi l'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant, et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\min} = -0.118 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\max} = 0.101 \text{ e } \text{Å}^{-3}$).

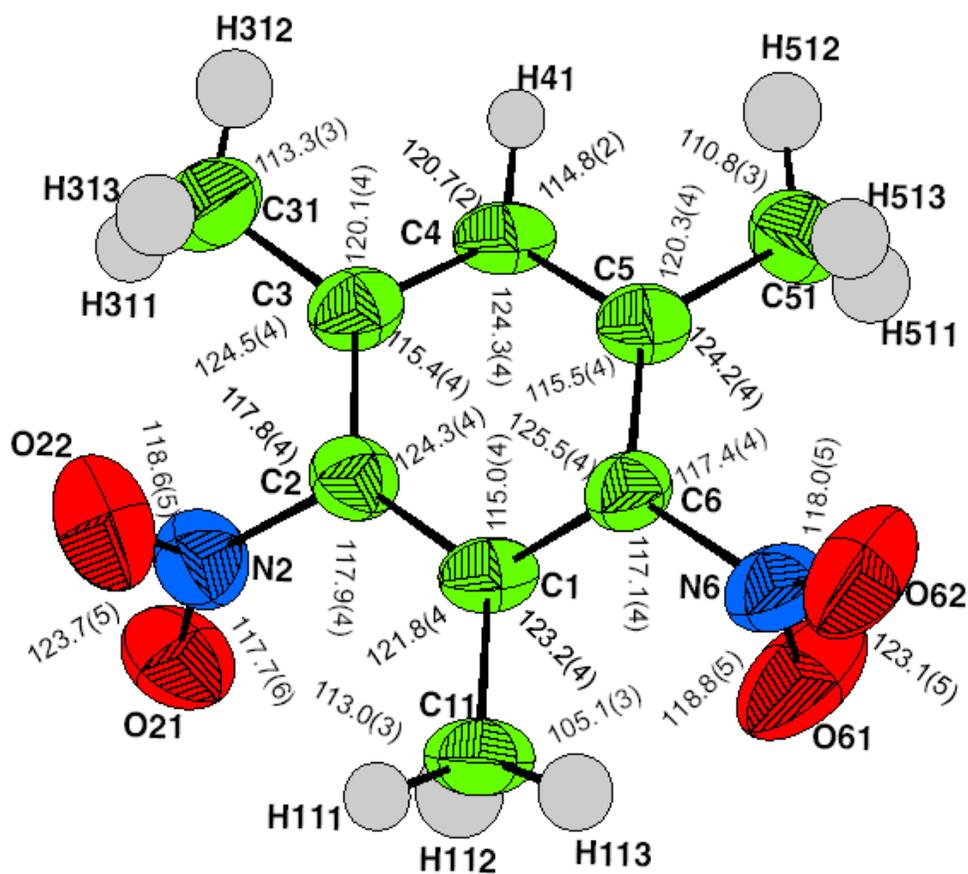
Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

VI-2- 3- Description et discussion de la structure moléculaire

La conformation moléculaire moyenne de symétrie P₂₁2₁2₁ du dinitromésitylène (DNM) obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 293K est représentée sur les figures IV-6 (a) et figure IV-6 (b) qui illustrent respectivement les longueurs de liaison intramoléculaire et les angles de valence :



Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₂O₂) ou (DNM) à 293k



(b)

Figure IV-6: Conformation moléculaire de la molécule du Dinitromésithylène à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité. (a) : Figure donnant les longueurs de la liaison intramoléculaire (Å) (b): Figure représentant les angles de liaison (°).

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

N6	O62	1.184(5)
N6	O61	1.212(5)
N6	C6	1.481(5)
N2	O21	1.219(5)
N2	O22	1.216(5)
N2	C2	1.460(6)
C1	C2	1.398(5)
C1	C6	1.373(6)
C1	C11	1.508(5)
C2	C3	1.399(5)
C3	C4	1.393(6)
C3	C31	1.507(5)
C4	C5	1.381(6)
C4	H41	1.000(5)
C5	C6	1.390(6)
C5	C51	1.488(6)
C11	H111	0.980(2)
C11	H112	0.980(9)
C11	H113	1.040(9)
C31	H311	1.050(7)
C31	H312	0.980(4)
C31	H313	1.110(6)
C51	H511	0.880(8)
C51	H512	1.130(4)
C51	H513	0.985(5)
N6	O62	1.184(5)
N6	O6	1.212(5)
N6	C6	1.481(5)
N2	O21	1.219(5)
N2	O22	1.216(5)
N2	C2	1.460(6)
C1	C2	1.398(5)
C1	C6	1.373(6)
C1	C11	1.508(5)
C2	C3	1.399(5)

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

C3	C4	1.393(6)
C3	C31	1.507(5)
C4	C5	1.381(6)
C4	H41	1.000(5)
C5	C6	1.390(6)
C5	C51	1.488(6)
C11	H111	0.980(2)
C11	H112	0.980(9)
C11	H113	1.040(9)
C31	H311	1.050(7)
C31	H312	0.980(4)
C31	H313	1.110(6)
C51	H511	0.880(8)
C51	H512	1.130(4)
C51	H513	0.985(5)

Tableau IV-1 : Distances intramoléculaires (Å) dans le Dinitromésithylène (DNM) à 293K.

O61	N6	O62	123.1 (5) °
O61	N6	C6	118.8 (5) °
O62	N6	C6	118.0 (5) °
O21	N2	O22	123.7 (5) °
O21	N2	C2	117.7 (5) °
O22	N2	C2	118.6 (5) °
C2	C1	C6	115.0 (4) °
C2	C1	C11	121.8 (4) °
C6	C1	C11	123.2 (4) °
N2	C2	C1	117.9 (4) °
N2	C2	C3	117.8 (4) °
C1	C2	C3	124.3 (4) °
C2	C3	C4	115.4 (4) °
C2	C3	C31	124.5 (4) °
C4	C3	C31	120.1 (4) °
C3	C4	C5	124.3 (4) °

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

C3	C4	H41	120.7 (2) °
C5	C4	H41	114.8 (2) °
C4	C5	C6	115.5 (4) °
C4	C5	C51	120.3 (4) °
C6	C5	C51	124.2 (4) °
N6	C6	C1	117.1 (4) °
N6	C6	C5	117.4 (4) °
C1	C6	C5	125.5 (4) °
C1	C11	H111	113.0 (3) °
C1	C11	H112	106.2 (3) °
H111	C11	H112	91.9 (9) °
C1	C11	H113	105.1 (3) °
H111	C11	H113	116.7 (9) °
H112	C11	H113	123.5 (5) °
C3	C31	H311	110.3 (3) °
C3	C31	H312	113.3 (3) °
H311	C31	H312	113.9 (9) °
C3	C31	H313	107.6 (3) °
H311	C31	H313	107.2 (3) °
H312	C31	H313	103.8 (3) °
C5	C51	H511	115.7 (3) °
C5	C51	H512	110.8 (3) °
H511	C51	H512	105.6 (4) °
C5	C51	H513	112.0 (3) °
H511	C51	H513	98.2 (1) °
H512	C51	H513	113.9 (8) °

Tableau IV-2 : Angles de valence (°) dans le dinitromésithylène (DNM) à 293K.

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

Atomes	x	y	z	U _{iso}	Occupation
N6	0.1341(14)	0.1571(3)	0.2185(3)	0.0726	1.0000
O61	-0.0195(13)	0.1437(3)	0.1614(2)	0.1088	1.0000
O62	0.3077(13)	0.2265(3)	0.2273(2)	0.1160	1.0000
N2	-0.1201(14)	0.0693(3)	0.4867(2)	0.0736	1.0000
O21	0.0109(12)	0.1367(2)	0.51927(19)	0.0947	1.0000
O22	-0.3368(13)	0.0222(3)	0.5156(2)	0.1036	1.0000
C1	0.0074(13)	0.1141(3)	0.3523(3)	0.0564	1.0000
C2	-0.0031(13)	0.0427(3)	0.4095(2)	0.0573	1.0000
C3	0.0964(14)	-0.0523(3)	0.3980(3)	0.0595	1.0000
C4	0.2200(14)	-0.0727(3)	0.3245(3)	0.0631	1.0000
C5	0.2390(14)	-0.0069(3)	0.2645(3)	0.0589	1.0000
C6	0.1232(14)	0.0845(3)	0.2814(2)	0.0546	1.0000
C11	-0.1132(17)	0.2146(3)	0.3675(3)	0.0789	1.0000
C31	0.0821(16)	-0.1300(3)	0.4590(3)	0.0827	1.0000
C51	0.3742(15)	-0.0357(3)	0.1877(3)	0.0748	1.0000
H41	0.3184(14)	-0.1364(3)	0.3130(3)	0.0584	1.0000
H111	-0.2552(17)	0.2188(3)	0.4129(3)	0.0782	1.0000
H112	0.0601(17)	0.2477(3)	0.3946(3)	0.1388	1.0000
H113	-0.2079(17)	0.2375(3)	0.3152(3)	0.1002	1.0000
H311	0.1742(16)	-0.1046(3)	0.5116(3)	0.0843	1.0000
H312	0.1770(16)	-0.1907(3)	0.4420(3)	0.1046	1.0000
H313	-0.1749(16)	-0.1477(3)	0.4687(3)	0.1129	1.0000
H511	0.4914(15)	0.0076(3)	0.1642(3)	0.1085	1.0000
H512	0.5347(15)	-0.1006(3)	0.1939(3)	0.1070	1.0000
H513	0.2053(15)	-0.0426(3)	0.1481(3)	0.1087	1.0000

Tableau IV-3 : Positions atomiques en fraction des paramètres de maille et facteur d'agitation thermique isotrope (A²).

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N6	0.095(4)	0.047(2)	0.075(3)	0.004(2)	-0.006(3)	-0.007(3)
O61	0.141(5)	0.094(3)	0.092(3)	0.029(2)	-0.040(3)	-0.036(3)

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

O62	0.145(5)	0.074(2)	0.129(3)	0.033(2)	-0.039(4)	-0.045(3)
N2	0.080(3)	0.077(3)	0.064(3)	-0.004(2)	-0.002(3)	0.008(3)
O21	0.129(4)	0.079(2)	0.077(2)	-0.030(2)	-0.014(3)	-0.003(3)
O22	0.095(4)	0.136(4)	0.079(3)	-0.014(3)	0.015(3)	-0.011(3)
C1	0.058(3)	0.041(2)	0.070(3)	-0.006(2)	-0.014(3)	0.002(2)
C2	0.066(3)	0.053(2)	0.053(3)	-0.009(2)	-0.008(3)	0.002(3)
C3	0.067(3)	0.047(2)	0.065(3)	-0.002(2)	-0.011(3)	-0.003(3)
C4	0.075(4)	0.036(2)	0.078(3)	-0.008(2)	-0.003(3)	0.001(3)
C5	0.065(3)	0.044(2)	0.067(3)	-0.006(2)	-0.002(3)	-0.003(3)
C6	0.067(3)	0.042(2)	0.055(3)	0.000(2)	-0.005(3)	-0.004(2)
C11	0.107(5)	0.050(2)	0.079(3)	-0.013(2)	-0.014(4)	0.019(3)
C31	0.113(5)	0.057(3)	0.078(3)	0.009(3)	-0.005(4)	0.000(4)
C51	0.088(4)	0.063(3)	0.074(3)	-0.010(2)	0.014(3)	-0.005(3)

Tableau IV-4 : Facteur d'agitation thermique anisotrope (Å²).

La conformation moyenne de la molécule dans le cristal du dinitromésithylène montre que, les atomes composant le cycle aromatique à six liaisons appartiennent tous au plan moyen de la molécule avec des écarts de ± 0.001 Å jusqu'à 0.021 Å par rapport à ce dernier ce qui signifie une légère déformation du cycle benzénique. Le carbone du cycle aromatique lié au méthyle qui est compris entre les deux dioxydes d'azote présente le plus grand écart [0.021 Å] par rapport à ce plan moyen. Le périmètre du cycle benzénique est 8.334 Å.

Les valeurs moyennes des longueurs de liaison C-C_{Me} et C-N correspondent approximativement aux valeurs répertoriées dans la littérature [C_{ar}-C_{Me}= $1.501(7)$ Å, C_{ar}-N= $1.470(5)$ Å]. Dans le plan moyen de la molécule la plus longue longueur de liaison C_{ar}-C_{Me} est C₁-C₁₁= $1.508(6)$ Å et correspond au méthyle compris entre les deux dioxydes d'azote. La plus courte distance C_{ar}-C_{ar} correspond à la longueur de liaison C₁-C₆ [1.373 Å] comparée à la valeur moyenne 1.389 Å. La plus courte liaison N-O est N₆ - O₆₂ [$1.184(6)$ Å] qui est légèrement plus courte à ce qui est répertoriée dans la littérature [1.22 Å]. Ce même dioxyde d'oxygène pend avec la plus longue longueur de liaison C_{ar}-N [1.481 Å] comparée à l'autre liaison C₂-N₂ [1.460 Å]. Pour ce qui est des angles endocycliques du cycle C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}, l'angle qui est en face du

Chapitre IV

Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène (C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

groupement NO₂ marque un accroissement moyen à 1.2 (4) ° par rapport au même angle endocyclique en position ortho de l'autre dioxyde d'azote, avec un rétrécissement des angles adjacents face aux méthyles : la valeur moyenne mesurée est de 115.3 (5) °. Mak et Alt (1965) ont montré que l'action conjuguée du NO₂ et celle du NH₂ ou du N(CH₃) favorisait une structure quinodique avec ouverture de l'angle C_{ar}-C_{ar}-C_{ar} près du groupe nitré et fermeture près du groupe aminé[83], dans le cas du dibromésithylène l'angle moyen mesuré C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}=123.51(1) ° face aux bromes. Aussi les plus importants angles exocycliques C_{ar}-C_{ar}-C_{Me} sont respectivement C₂-C₃-C₃₁ [124.5 (4) °] et C₆-C₅-C₅₁ [124.2 (4) °] et correspondent aux angles face aux dioxydes d'azotes, dû probablement à l'interaction des groupements NO₂ liés à C₂ et C₆. Le radical méthyle situé entre les deux dioxydes d'azote se trouve légèrement perturbé par les interactions des deux groupes NO₂ avec une différence de 1.4 (4)° des angles C_{ar}-C_{ar}-C_{Me} adjacents à la liaison C₁-C₁₁. Cette différence est négligeable (0.1(2)°) dans le cas du dibromolésitylène isotype du dinitromésitylène 1.4 (4)° où le même méthyle est cerné par des bromes toujours en position ortho [80]. Les atomes d'oxygène sont situés de part et d'autre du plan moyen de la molécule avec des écarts à ce plan compris entre 0.663 Å et -0.949 Å et 0.771 Å et -0.971 Å pour chacune des deux paires d'oxygène. Les autres angles exocycliques C_{ar}-C_{ar}-C_N sont identiques à ±0.2°. Les atomes d'oxygène présentent une dissymétrie par rapport aux liaisons C_{ar}-N qui sont respectivement de 33.6° et 34.79° pour la liaison C₂-N₂ et 18.47° et 20.1° pour la liaison C₆-N₆. L'analyse de la planéité de la molécule du dinitromésithylène confirme une légère distorsion du plan moyen de la molécule en utilisant le sous-programme CAMERON [84]. Le radical méthyle compris entre les dioxydes d'azote présente une liaison presque normale au plan moyen du cycle aromatique avec un angle de torsion C₆-C₁-C₁₁-H₁₁₂= 81.18° ce qui a été déjà observé dans le triiodomésityléné [79]. L'hydrogène méthyle H₃₁₂ est contenu dans le plan moyen de la molécule avec un angle de torsion de C₄-C₃-C₃₁-H₃₁₂ = 3.38° comparé à l'hydrogène H₅₁₂ de l'autre méthyle qui s'écarte de 22.27° de ce plan moyen [C₄-C₅-C₅₁-H₅₁₂= 22.27°]. La liaison C₃₁-H₃₁₂ contenue approximativement dans le plan moyen de la molécule peut être à l'origine d'une forte interaction d'origine répulsive avec l'hydrogène H₄₁ d'où le grand écartement de l'angle C₃-C₃₁-H₃₁₂=113.3(33) ° et C₃-C₄-H₄₁=120.7(23) °) et aussi la sortie or du plan de la liaison C₄-H₄₁ avec un écart de 0.41 Å par rapport à ce plan.

Chapitre IV

Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène (C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

L'orientation des liaisons C₃₁-H₃₁₂ et C₅₁-H₅₁₂ vers l'hydrogène H₅₁₂ donne à la molécule du DNM la conformation C_s comme il a été observé dans le triiodomésityléne.

Le comportement de NO₂ « groupe accepteurs » avec les méthyles « groupes donneurs » en position ortho signifie cet écart à la symétrie D₂ de la molécule du dinitromésityléne.

Les coordonnées atomiques fractionnaires avec les facteurs de déplacement atomiques équivalents moyens et l'occupation sont données dans le tableau IV.3 Le résultat montre que la structure est ordonnée à la température ambiante, avec des facteurs de déplacement atomique équivalents moyens des atomes du cycle aromatique $U_{eq} \approx 0.0583 \text{ \AA}^2$ qui sont plus faibles que ceux des atomes substituant. La plus grande agitation thermique est observée pour les atomes d'oxygène avec une valeur moyenne 0.1058 \AA^2 . Ces atomes d'oxygène fortement agités sont liés respectivement aux atomes d'azote N₆ (0.0726 \AA^2) et N₂ (0.0736 \AA^2) comparé aux carbones méthyles [C_{Me}(0.0791 \AA^2)].

Le facteur de déplacement de l'atome d'hydrogène H₁₁₂ du méthyle compris entre les deux dioxydes d'azote est le plus grand comparé aux autres atomes d'hydrogène du reste de la molécule qui est 0.1388 \AA^2 . Cette forte agitation thermique de cet atome d'hydrogène explique la frustration de sa position presque à l'aplomb du plan moyen moléculaire.

L'analyse des paramètres de déplacement anisotropes (tableau IV.4) montre une agitation thermique plus importante selon l'axe de l'ellipsoïde U_{11} pour les atomes de carbone du groupement méthyles, les atomes d'azote et d'oxygène excepté O₂₂ présente une agitation suivant le paramètre de déplacement $U_{22}[0.132 \text{ \AA}^2]$.

VI-2- 4- Description et discussion de la structure cristalline

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

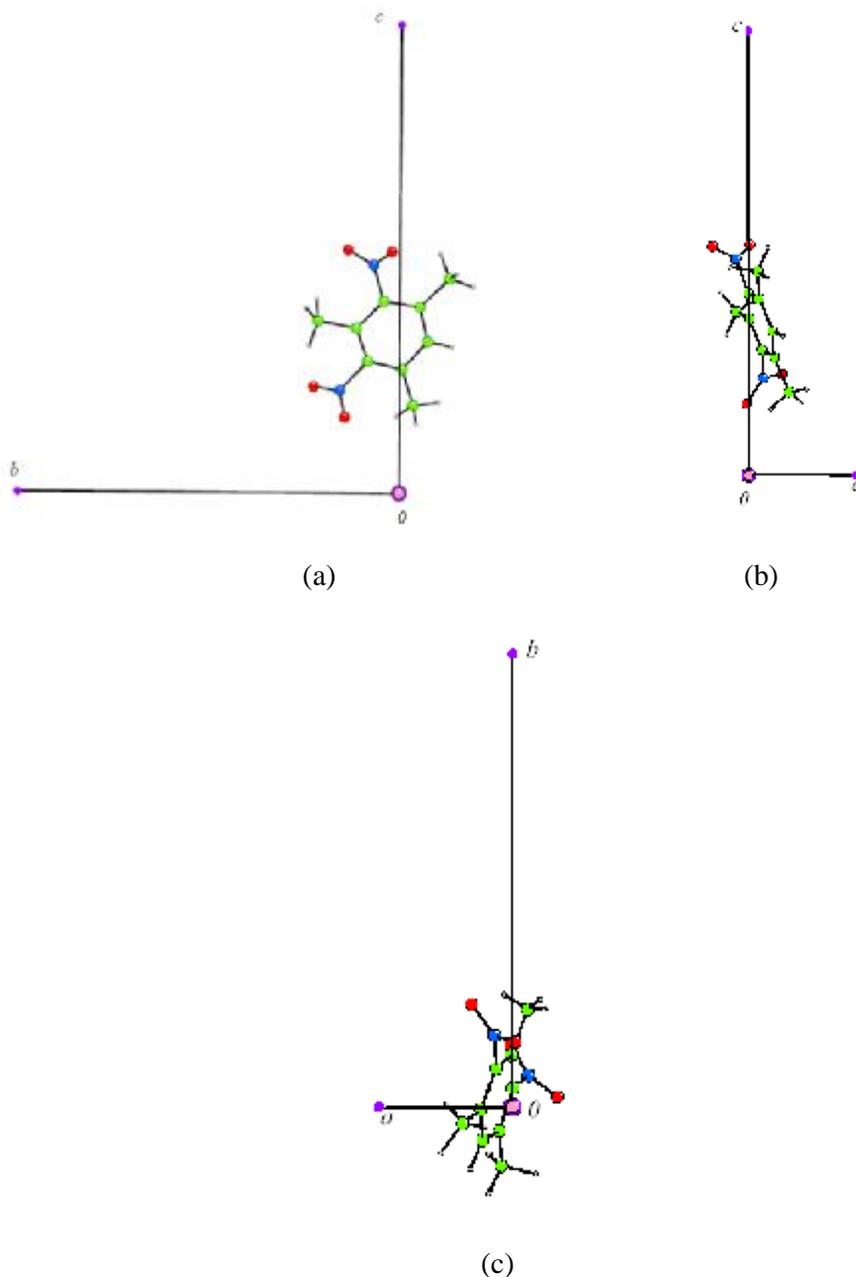


Figure IV-7 : Vues de la molécule du dinitrométhylène suivant les directions : (a) [001], (b) [010], (c) [100].

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

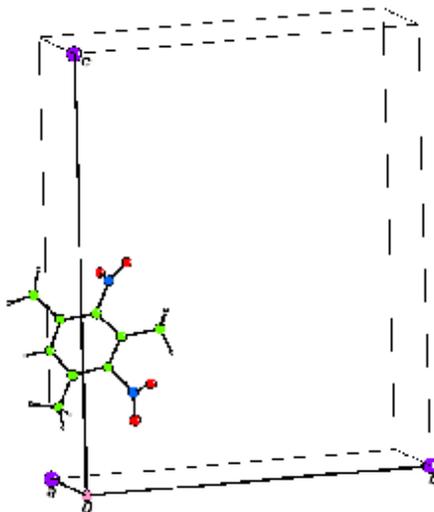


Figure IV-8 : vues de la molécule du dinitromésityléne dans la maille.

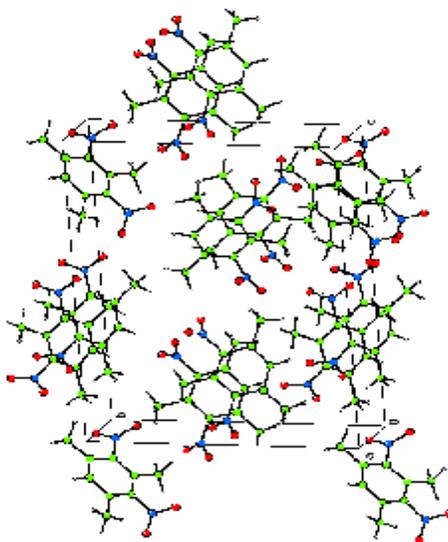
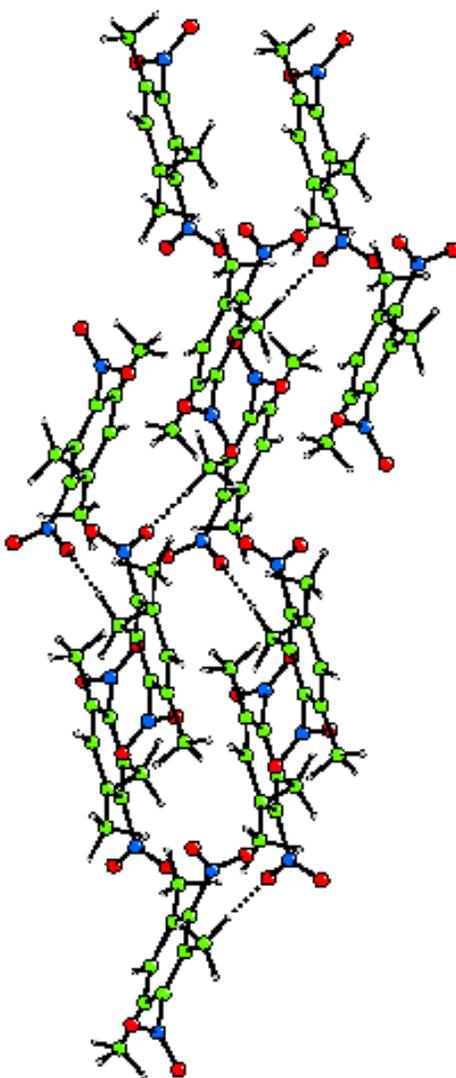


Figure IV-9 : La maille cristalline du Dinitromésityléne groupe d'espace P2₁2₁2₁
(cohésion de la structure)

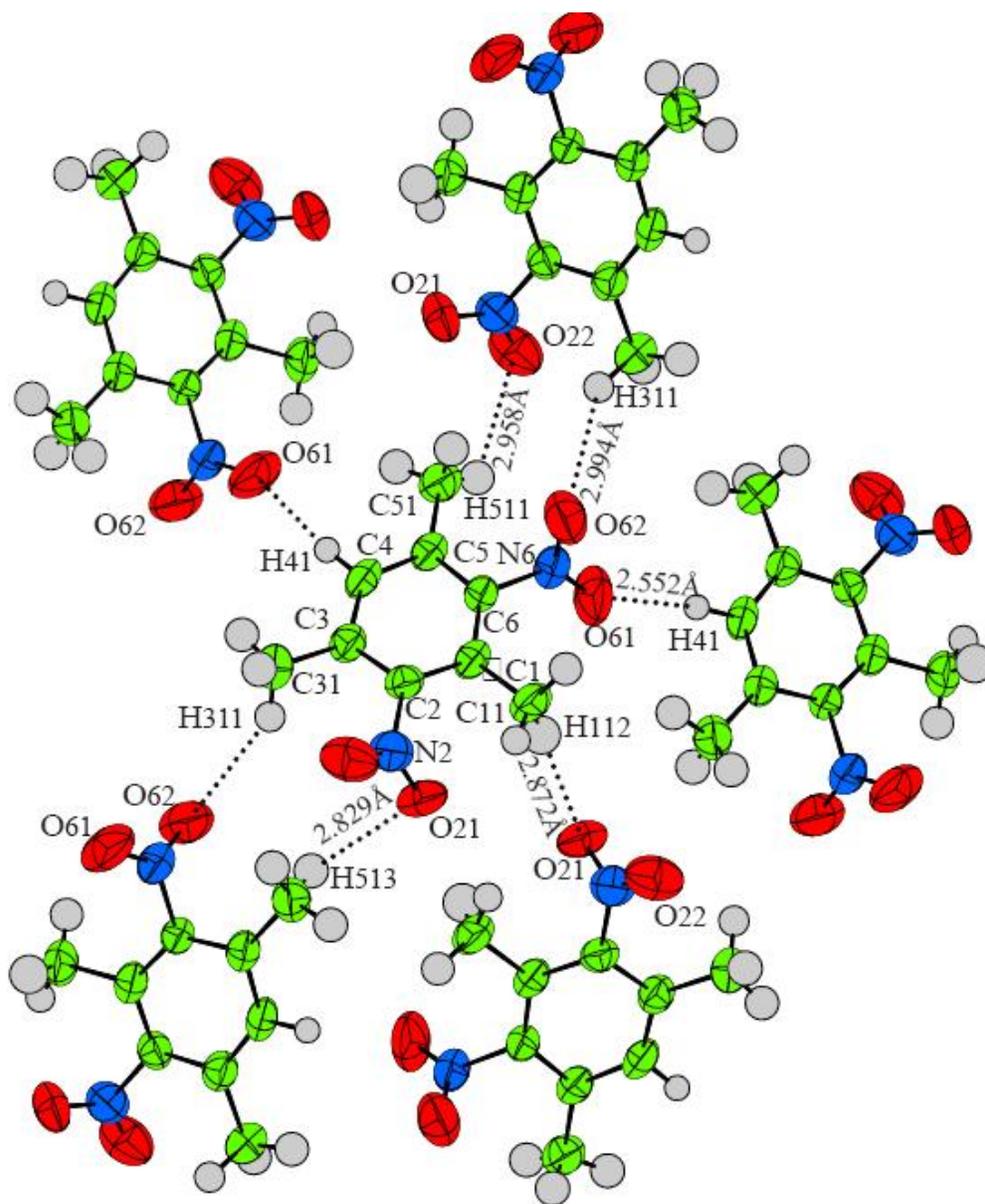
Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1,3,5 triméthyle-benzène
($C_7H_8N_4O_2$) ou (DNM) à 293k



(a)

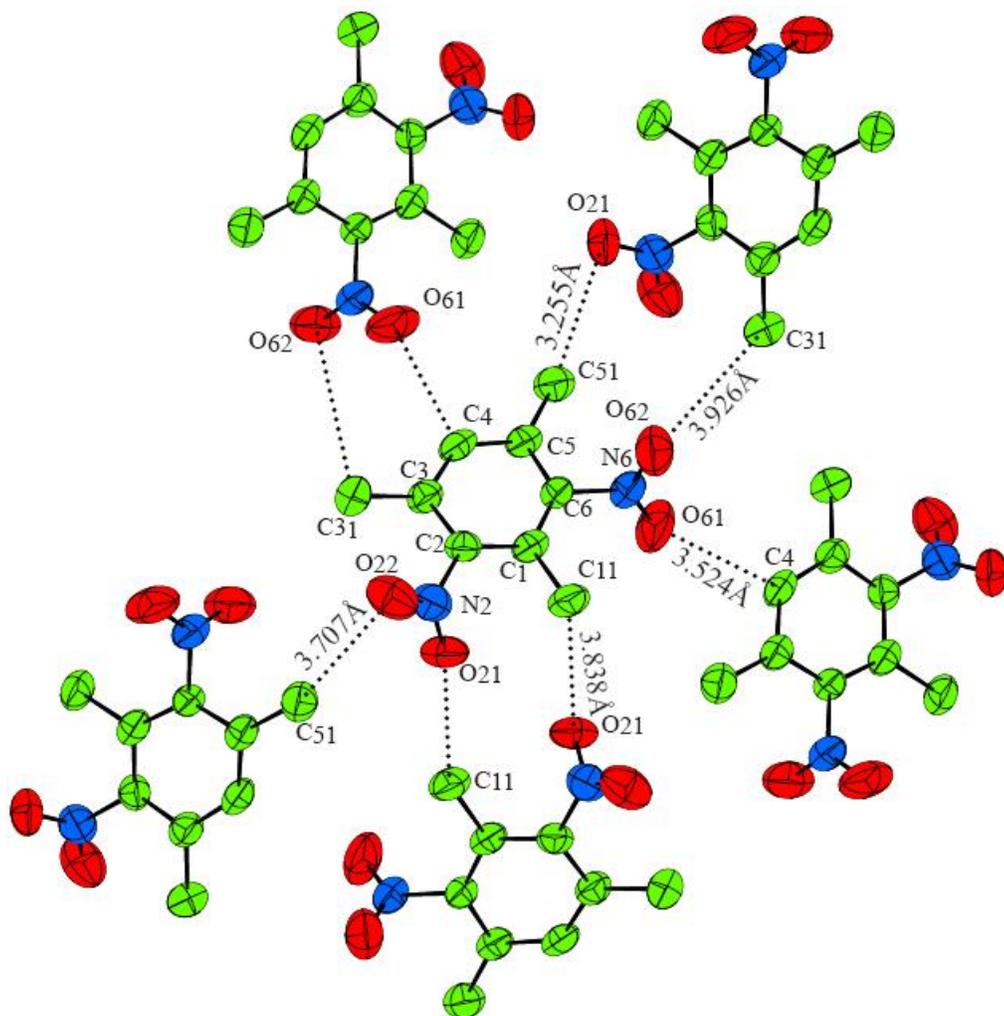
Figure IV-10 : Vue d'empilement moléculaire du Dinitromésithylène (DNM) suivant le plan : (010)

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
($C_7H_8N_2O_4$) ou (DNM) à 293k



(a)

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k



(b)

Figure IV-11 (a) (b) : Représentation d'une couche moléculaire avec les principales distances de contact.

L'empilement moléculaire inter- couche dans le cristal est suivant l'axe *a*. La figure IV-10 donne une projection du cristal suivant le plan (010). L'empilement suivant l'axe *b* se fait en zig zag. La répétition de cet empilement moléculaire se fait avec une inclinaison le long de cet axe. L'inclinaison des plans moléculaires les uns par rapport aux autres le long de cet axe est 48.55°. La plus courte distance de contact le long de l'axe *b* est C-H_{Mé}...O [2.52 Å] (2.60 Å Van Der Waal'S) ce qui signifie la

Chapitre IV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

cohésion moléculaire est dictée par la force de contact entre l'hydrogène du méthyle compris entre les dioxydes d'azote et l'oxygène situé en face.

Suivant l'axe *a* les molécules sont situées à l'aplomb les unes par rapport aux autres dans les faces (011). Les interactions stériques O...H (l'hydrogène du groupement méthyle compris entre les dioxydes d'azote) sont représentées dans les figures 4.11(a) et 4.11(b). L'interaction O...H la plus intense obtenue pour une distance O...H est 2.55 Å. La plus courte distance de contact d'une molécule entouré par les six plus proches voisines correspond à C₅₁- O₂₁ = 3.255 Å.

La cohésion moléculaire dans le cristal selon l'axe *a* est d'origine π-π. Nous avons calculé le meilleur plan moyen passant à travers tous les atomes de la molécule, les atomes d'hydrogène et d'oxygène non compris, en utilisant le sous programme MOLAX de CRYSTALS [28]. L'angle entre la normale à ce plan moyen de la molécule et la direction [100] est 23.14 ° et il est de 72.71° et 75.10° respectivement avec les direction [001] et [010] (Figure IV.7a, b et c). L'équation du plan moyen de la molécule de dinitromésitylène est 3.80314 X + 3.57867 Y + 5.11064 Z = 2.227. Les plans définis par les atomes des deux dioxydes d'azote font des angles de 54.63° et 63.27° avec le plans moyen de la molécule du dinitromésitylène.

Les molécules dans le cristal sont liées par des liaisons d'hydrogène de type C—H ...O, données dans le Tableau IV.5 : (Å,°). donc l'empilement moléculaire dans le cristal montre la dominance des interactions électrostatiques entre les atomes d'oxygène des groupes nitro et des hydrogènes du groupe méthyle situé entre les deux dioxydes d'azote.

C—H...O	C—H	H...O	C...O	C—H...O
C ₄ —H ₄₁ ...O ₆₁	1.000(5)	2.552	3.524	165.40
C ₃₁ —H ₃₁₁ ...O ₆₂	1.050(7)	2.994	3.926	149.10
C ₁₁ —H ₁₁₂ ...O ₂₁	0.980(9)	2.872	3.838	172.64
C ₅₁ —H ₅₁₃ ...O ₂₁	0.985(5)	2.829	3.255	90.21
C ₅₁ —H ₅₁₁ ...O ₂₂	0.880(8)	2.958	3.707	122.25

Table IV-5 : Liaisons C—H...O d'interactions intermoléculaires (Å,°)

VI-3 –Conclusions

- ◆ L'étude du dinitromésithylène est objective pour mieux comprendre l'effet de la substitution du dioxyde d'azote et les méthyles sur le reste de la molécule.
- ◆ La structure cristalline de dinitromésithylène déterminée à partir des rayons X à la température ambiante 297 K cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec 4 molécules par maille.
- ◆ La planéité de la molécule du DNM conforte les résultats déjà trouvés dans la littérature concernant les halogénomésithylènes (TCM, TBM, TIM, DBM....)
- ◆ Un seul des deux groupements méthyles entourant la liaison C_{ar}-H présente une liaison C_{Me}-H contenu dans le plan moyen de la molécule avec un écart de 3.38° par rapport à ce plan moyen
- ◆ Ces deux groupements méthyles ont chacun une de leur liaison orientée vers cet hydrogène.
- ◆ La molécule du dinitromésithylène avec l'orientation des liaisons C-H de chacun des méthyles contenues ou très proches du plan moyen de la molécule conforte sa symétrie Cs.
- ◆ la liaison C₃₁-H₃₁₂ contenue approximativement dans le plan moyen de la molécule peut être à l'origine d'une forte interaction d'origine répulsive avec l'hydrogène H₄₁ d'où le grand écartement de l'angle C₃-C₃₁-H₃₁₂=113.3(3) ° et C₃-C₄-H₄₁=120.7(2) ° et aussi la sortie or du plan de la liaison C₄-H₄₁ avec un écart de 0.41 Å par rapport à ce plan.
- ◆ Le radical méthyle situé entre les deux dioxydes d'azote est légèrement perturbé par les interactions des deux groupes NO₂ avec une différence de 1.4 (4)° des angles C_{ar}-C_{ar}-C_{Me} adjacents à la liaison C₁-C₁₁.
- ◆ Cette différence est négligeable (0.1(2)°) dans le cas du dibromomésithylène isotype du dinitromésithylène 1.4 (4)° où le même méthyle est cerné par des bromes toujours en position ortho.

ChapitreIV
Détermination de la structure de la 2,6-dinitro 1, 3,5 triméthyle-benzène
(C₇H₈N₄O₂) ou (DNM) à 293k

- ◆ Le radical méthyle compris entre les dioxydes d'azote présente une liaison C-H presque normale au plan moyen du cycle aromatique avec un angle de torsion C₆-C₁-C₁₁-H₁₁₂= 81.23° ce qui a été déjà observé dans le triiodomésithylène .
- ◆ Afin de mieux conforter les résultats structuraux relatifs au comportement de la liaison C-H dans les groupements méthyles du DNM, des mesures de la diffraction des rayons X et de la diffraction des neutrons à basse température sont nécessaires.
- ◆ Des travaux sont en cours sur la série des produits halogénomésithylène et halogéno-méthyle-benzène par notre équipe en collaboration avec l'équipe dirigée par le Professeur J.Meinnel de l'université de Rennes 1 pour mieux comprendre le comportement du radical Méthyle.

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

V-1- Introduction

Dans cette partie du travail nous présentons les résultats de calcul pour la détermination de la conformation moléculaire du dinitromésithylène obtenus à partir du calcul théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Ce résultat de calcul, pour déterminer la conformation moléculaire de la molécule isolée à 0K de dinitromésithylène est obtenu en s'aidant de la chaîne de programmes GAUSSIAN03 [85] en utilisant deux fonctionnelles d'échange-corrélation B3LYP et MPW1PW91 et des bases suffisamment étendues adaptées aux produits organiques pour conduire à des évaluations très précises pour les longueurs et angles de liaison, très proche de l'expérience. Les modes internes moléculaires sont calculés en utilisant comme dans l'optimisation des fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et les jeux de bases 6-311G LanL2DZ.

Nous terminons ce travail de mémoire par la comparaison des résultats de calcul théorique des modes de vibrations obtenus à partir de ces deux fonctionnelles avec les fréquences expérimentales de la spectroscopie infra-rouge.

V-2-Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT du Dinitromésithylène

Les deux fonctionnelles d'échange – corrélation (B3LYP et MPW1PW91) ont conduit à des résultats similaires. A partir des optimisations complètes de la géométrie du DNM et du calcul des fréquences de vibration, nous obtenons la même conformation d'égale stabilité.

V-2-1-Conformation moléculaire obtenue à partir de la Fonctionnelle B3LYP

La géométrie la plus stable pour la molécule du dinitromésithylène correspond à une énergie minimale $E = -758.79330873$ u.a. Dans le tableau V.1 et V.2 sont donnés respectivement les longueurs et les angles de liaison du dinitromésithylène. La polarité de la molécule du dinitromésithylène trouvée à partir de ces calculs théoriques est 5.5095 Debyes. La conformation moléculaire obtenue à partir de cette fonctionnelle et les bases

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

(Lanl2DZ,6-311G) donne une géométrie de symétrie la plus basse C_s . Les deux liaisons $C_{Me}-H$ des méthyles entourant $C_{ar}-H$ sont orientées de $\pm 6.4^\circ$ de part et d'autre du plan moyen de la molécule. Ce résultat est trouvé dans la partie expérimentale mais avec un écart plus important par rapport à ce plan (Chapitre IV). A la différence de la diffraction des rayons X, la liaison $C_{ar}-H$ est contenue dans le plan du cycle benzénique de la molécule du DNM. Le méthyle entouré des dioxydes d'azote présente une liaison perpendiculaire au plan moyen de la molécule (Figure V.1 et figure V.2). Ce résultat est confirmé dans la partie expérimentale. Cette liaison $C_{11}-H_{112}$ perpendiculaire au plan moyen de la molécule est située de l'autre côté de ce plan comparé aux deux liaisons déclinées $C_{Me}-H$ des autres méthyles.

Les angles exo cycliques $C_{ar}-C_{ar}-C_{Me}$ orientés vers les dioxydes d'azote sont de 121.2° comparés aux valeurs expérimentales nettement plus grandes qui sont de $124.2^\circ(4)$ et $124.5^\circ(3)$. Les angles $C_{ar}-C_{ar}-H$ adjacents à la liaison $C_{ar}-H$ font chacun 119.0° avec un écart de 6° par rapport à l'expérience pour l'angle situé en face de la liaison la plus déclinée $C_{Me}-H$. Comme déjà observé dans les résultats de la diffraction des rayons X, le plus petit angle endo cyclique en face des méthyles est observé en face du groupement méthyle entouré par les deux dioxydes d'azote [113.9° calculé et 115.0° expérimental]. Une différence de 2° entre l'expérience et les calculs est observée pour l'angle endo cyclique en face de la liaison $C_{ar}-H$.

Des écarts de 1.22% par rapport à l'expérience sur les angles de liaison par rapport aux résultats de calcul sont trouvés à partir de cette même fonctionnelle et la base LANL2DZ. Dans cette comparaison, les angles de liaison des atomes d'hydrogène n'ont pas été pris en compte.

D'autres calculs faits à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 mais avec la base 6-311G ont conduit après optimisation à la même géométrie de symétrie C_s mais avec une précision de 1.37% par rapport à l'expérience pour les angles de liaison.

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

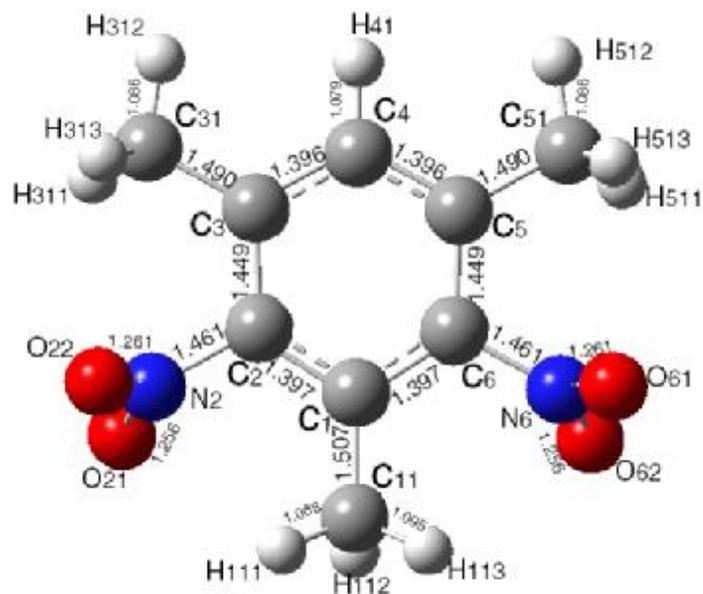


Figure V -1: Conformation moléculaire de la molécule du dinitromésithylène obtenue à partir de la DFT (B3LYP, 6-311G).

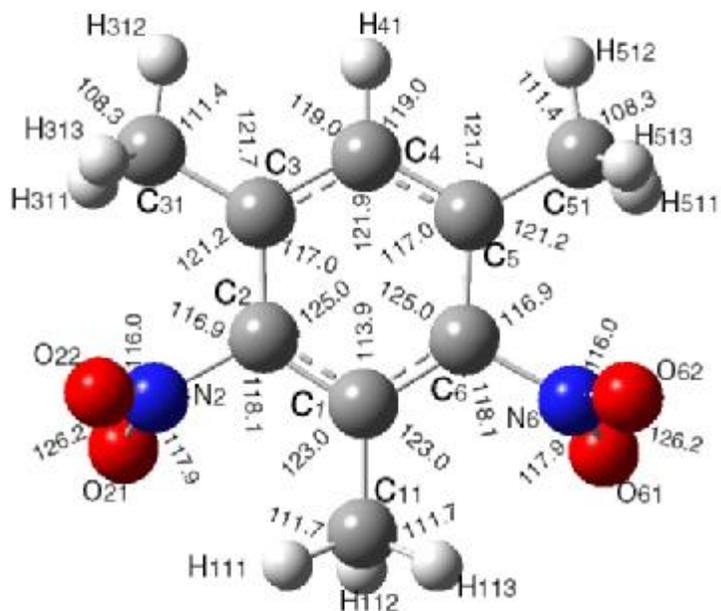


Figure V -2 : Angle de liaison de la conformation moléculaire de la molécule du dinitromésithylène obtenue à partir de la DFT (B3LYP ; Lanl2DZ).

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

C1	C6	1.397
C6	C5	1.449
C5	C4	1.396
C4	C3	1.396
C3	C2	1.449
C2	C1	1.397
C2	N2	1.461
C6	N6	1.461
N2	O21	1.256
N2	O22	1.261
N6	O61	1.256
N6	O62	1.261
C1	C11	1.507
C3	C31	1.490
C5	C51	1.490
C4	H41	1.079
C11	H111	1.088
C11	H112	1.091
C11	H113	1.088
C31	H311	1.095
C31	H312	1.086
C31	H313	1.095
C51	H511	1.094
C51	H512	1.086
C51	H513	1.095

Tableau V-1 : Longueurs de liaison obtenues à partir de la DFT (B3LYP, 6311G)

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

C1	C2	C3	125.0
C2	C3	C4	117.0
C3	C4	C5	121.9
C4	C5	C6	117.0
C5	C6	C1	125.0
C6	C1	C2	113.9
C11	C1	C2	123.0
C11	C1	C6	123.0
C31	C3	C2	121.2
C31	C3	C4	121.7
C51	C5	C4	121.7
C51	C5	C6	121.2
N2	C2	C1	118.1
N2	C2	C3	116.9
N6	C6	C1	118.1
N6	C6	C5	116.9
O21	N2	C2	117.9
O21	N2	O22	126.2
O22	N2	C2	116.0
O61	N6	C6	117.9
O61	N6	O62	126.2
O62	N6	C6	116.0
H41	C4	C3	119.0
H41	C4	C5	119.0
C1	C11	H111	111.7
C1	C11	H112	110.2
C1	C11	H113	111.7
H111	C11	H112	107.8
H113	C11	H112	107.8

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

H113	C11	H111	107.5
H311	C31	C3	111.8
H312	C31	C3	111.4
H313	C31	C3	110.6
H311	C31	H312	108.6
H313	C31	H311	105.9
H313	C31	H312	108.3
H511	C51	C5	111.8
H512	C51	C5	111.4
H513	C51	C5	110.6
H511	C51	H512	108.6
H512	C51	H513	108.3
H511	C5	H513	105.9

Tableau V-2 : Angles de valences (°) dans le dinitromésithylène obtenus à partir de la DFT (B3LYP, LANL2DZ)

V-2-2-Fonctionnelle MPW1PW91

Si les deux fonctionnelles d'échange corrélation (B3LYP et MPW1PW91) trouvent des résultats de calcul similaires. L'accord avec l'expérience obtenu avec B3LYP (LanL2DZ) est meilleur de 0.15% (par rapport à la MPW1PW91 (6-311G)) pour les angles de liaison sauf pour les angles de liaison des atomes d'hydrogène où ils ne sont pas pris en compte

(Tableaux V-5 et V-6).

Le tableau V-6 montre que l'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison est de 1.90% pour la MPW1PW91 et de 1.97% pour la B3LYP avec la même base 6-311G. Les écarts avec l'expérience sont importants (3.28%) pour les liaisons N...O et les liaisons parallèles C₅-C₆ et C₃-C₂ (3.7%). Les légers écarts qui existent entre les valeurs expérimentales moyennes avec celles obtenues à partir de la mécanique (MQ) pourraient être attribuées aux interactions intermoléculaires.

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la suite de ce travail, nous prenons en considérations les résultats de calcul de la MPW1PW91 (6-311G) avec l'expérience pour comparer les valeurs des longueurs de liaison. Bien qu'ils soient de nature différente, les effets de la substitution par deux groupements NO₂ accepteur en position ortho par rapport au radical méthyle CH₃ donneur, engendrant une polarisation moléculaire de 5.5095 Debyes ont des conséquences qui se résument comme suit : variation des longueurs de liaison C-C et C=C caractéristiques du cycle aromatiques ainsi qu'une légère distorsion du cycle benzénique. Les longueurs de liaison C₅-C₆ 1.446 Å [1.390(5) Å expérience] et C₂-C₃ 1.446 Å [1.399(6) Å expérience] faisant un angle de 117.8°(4) avec le moment dipolaire sont significativement plus longues que C₁-C₂ 1.392 Å [1.398(6) Å], C₁-C₆ 1.392 Å [1.373(6) Å], C₄-C₃ 1.391 Å [1.393(7) Å] et C₄-C₅ 1.391 Å [1.381(6) Å]. Ces résultats théoriques ne sont pas retrouvés par la diffraction des rayons X. La plus longue liaison C_{ar}-C_{Me} (1.498 Å) (figure V-3) est retrouvée dans l'expérience [1.508 Å] et correspond à la liaison du méthyle compris entre les dioxydes d'azote. Cette valeur de la longueur de liaison conforte les résultats déjà trouvés dans la littérature dans les produit iso type DBM [80]. Le périmètre du cycle aromatique calculé est 8.484 Å et de 8.334 Å pour l'expérience.

Le calcul théorique de la DFT confirme la planéité de la molécule et la conformation C_s du DNM déjà trouvés expérimentalement.

Mais le résultat essentiel pour ce composé reste le fait que la molécule est plane comme celles des produits de la famille des halogéno-méthyle-benzènes DBM [80], TBM[77], TCM [78], TIM [79]... connus dans la littérature. Il est alors intéressant de savoir si la planéité de la molécule et le groupement méthyle C₁₁ qui présente une liaison C-H perpendiculaire au plan moyen de la molécule, résultat déjà trouvé dans l'expérience, et très perturbé dans sa position ortho par la présence des deux dioxydes d'azote sont dus à l'effet de la conjugaison étendue sur toute la molécule et/ou à l'environnement du champ cristallin. L'inéquivalence observée dans l'environnement immédiat de ce méthyle est traduite par la différence des angles de liaison C₆-C₁-C₁₁ 123° [123.2° (4) expérience] et C₂-C₁-C₁₁ 123.0° [121.8°(4) expérience] adjacents à la liaison C₁-C₁₁ et de ces liaisons séminales C₁-C₆ 1.392 Å [1.373(6) Å expérience] et C₁-C₂ 1.392 Å [1.398(6) Å expérience].

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Pour faire une analyse complète et profonde de la conformation du radical méthyle du dinitromésithylène et une comparaison avec les résultats de calcul de la mécanique quantique, il apparaît nécessaire de recourir à la diffraction des neutrons à la température ambiante et à basse température.

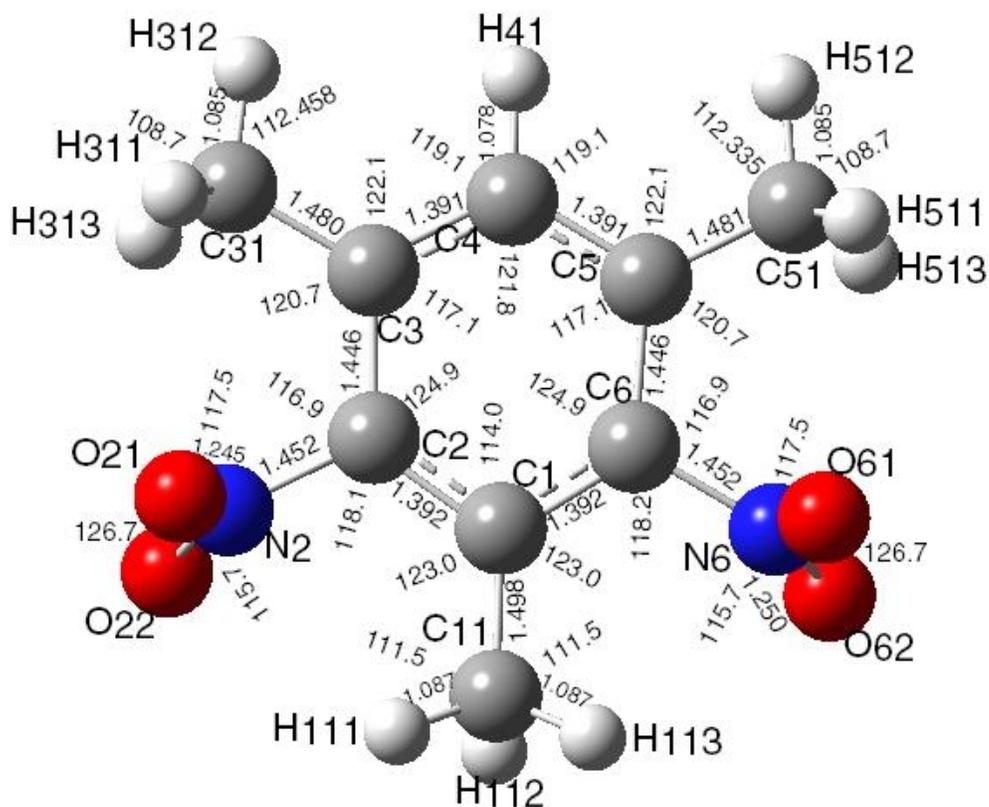


Figure V -3: Conformation moléculaire de la molécule du dinitromésithylène obtenue à partir de la DFT (MPW1PW91, 6-311G).

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

C1	C6	1.392
C6	C5	1.446
C5	C4	1.391
C4	C3	1.391
C3	C2	1.446
C2	C1	1.392
C2	N2	1.452
C6	N6	1.452
N2	O21	1.245
N2	O22	1.250
N6	O61	1.245
N6	O62	1.250
C1	C11	1.498
C3	C31	1.480
C5	C51	1.481
C4	H41	1.078
C11	H111	1.087
C11	H112	1.090
C11	H113	1.087
C31	H311	1.094
C31	H312	1.085
C31	H313	1.095
C51	H511	1.094
C51	H512	1.085
C51	H513	1.095

Tableau V-3: Longueurs de à liaison obtenue à partir de la DFT (MPW1PW911, 6-311G)

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

C1	C2	C3	124.9
C2	C3	C4	117.1
C3	C4	C5	121.8
C4	C5	C6	117.1
C5	C6	C1	124.9
C6	C1	C2	114.0
C11	C1	C2	123.0
C11	C1	C6	123.0
C31	C3	C2	120.7
C31	C3	C4	122.1
C51	C5	C4	122.1
C51	C5	C6	120.7
N2	C2	C1	118.2
N2	C2	C3	116.9
N6	C6	C1	118.2
N6	C6	C5	116.9
O21	N2	C2	117.5
O21	N2	O22	126.7
O22	N2	C2	115.7
O61	N6	C6	117.5
O61	N6	O62	126.7
O62	O62	C6	115.7
H41	C4	C3	119.1
H41	C4	C5	119.1
C1	C11	H111	111.5
C1	C11	H112	110.4
C1	C11	H113	111.5
H111	C11	H112	107.9

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

H113	C11	H112	107.9
H113	C11	H111	107.3
H311	C31	C3	111.5
H312	C31	C3	111.4
H313	C31	C3	110.7
H311	C31	H312	108.7
H313	C31	H311	105.9
H313	C31	H312	108.4
H511	C51	C5	111.5
H512	C51	C5	111.4
H513	C51	C5	110.7
H511	C51	H512	108.7
H512	C51	H513	108.4
H511	C5	H513	105.9

Tableau V-4 : Angles de Valence (°) dans le Dinitromésithylène obtenus partir de la DFT (MPW1P1W91 ,6-311G)

V-2-3-Comparison des résultats calculée à partir de la DFT avec les résultats expérimentaux

Les tableaux V-5 et V-6 résumant de manière générale les accords entre les valeurs obtenues expérimentalement (angles et longueurs de liaisons) et celles calculées par la DFT

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

ANGLE (°)	EXPERIMEN- - TALES	B3LYP	Accord	MPW1P1W91	Accord
		Lan12DZ		6-311G	
C1-C2-C3	124.3 (4)	125.0	0.56	124.9	0.48
C2-C3-C4	115.4 (4)	117.0	1.39	117.1	1.47
C3-C4-C5	124.3 (4)	121.9	1.93	121.8	2.01
C4-C5-C6	115.5 (5)	117.0	1.30	117.1	1.38
C5-C6-C1	125.5 (4)	125.0	0.40	124.9	0.48
C6-C1-C2	115.0 (4)	113.9	0.96	114.0	0.87
C11-C1-C2	121.8 (4)	123.0	0.98	123.0	0.98
C11-C1-C6	123.2 (4)	123.0	0.16	123.0	0.16
C31-C3-C2	124.5 (4)	121.2	2.65	120.7	3.05
C31-C3-C4	120.1 (4)	121.7	1.33	122.1	1.66
C51-C5-C4	120.3 (4)	121.7	1.16	122.1	1.50
C51-C5-C6	124.2 (4)	121.2	2.41	120.7	2.82
N2-C2-C1	117.9 (4)	118.1	0.17	118.2	0.25
N2-C2-C3	117.8 (4)	116.9	0.76	116.9	0.76
N6-C6-C1	117.1 (4)	118.1	0.85	118.2	0.94
N6-C6-C5	117.4 (4)	116.9	0.43	116.9	0.43
O21-N2-C2	117.7 (5)	117.9	0.17	117.5	0.17
O21-N2-O22	123.7 (5)	126.2	2.02	126.7	2.42
O22-N2-C2	118.6 (5)	116.0	2.19	115.7	2.44
O61-N6-C6	118.8 (5)	117.9	0.76	117.5	1.09
O61-N6-O62	123.1 (5)	126.2	2.52	126.7	2.92
O62-N6-C6	118.0 (5)	116.0	1.69	115.7	1.94
H41-C4-C3	120.7 (2)	119.0	1.41	119.1	1.32
H41-C4-C5	114.8 (2)	119.0	3.66	119.1	3.74
H111-C11-C1	113.0 (3)	111.7	1.15	111.5	1.33
H112-C11-C1	106.2 (3)	110.2	3.77	110.4	3.95
H113-C11-C1	105.1 (3)	111.7	6.28	111.5	6.08
H111-C11-	91.9 (9)	107.8	17.30	107.9	17.41
H113-C11-	123.5 (5)	107.8	12.71	107.9	12.63
H113-C11-	116.7 (9)	107.5	7.88	107.3	8.05
H311-C31-C3	110.3 (3)	111.8	1.36	111.5	1.09

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

H312-C31-C3	113.3 (3)	111.4	1.68	111.4	1.68
H313-C31-C3	117.6 (3)	110.6	5.95	110.7	5.87
H311-C31-	113.9 (7)	108.6	4.65	108.7	4.56
H313-C31-	107.2 (3)	105.9	1.21	105.9	1.21
H313-C31-	103.8 (3)	108.3	4.33	108.4	4.43
H511-C51-C5	115.7 (3)	111.8	3.37	111.5	3.63
H512-C51-C5	110.8 (3)	111.4	0.54	111.4	0.54
H513-C51-C5	112.0 (3)	110.6	1.25	110.7	1.16
H511-C51-	105.6 (4)	108.6	2.84	108.7	2.93
H512-C51-	113.9 (8)	108.3	4.91	108.4	4.83
H511-C51-	98.2 (1)	105.9	7.84	105.9	7.84

Tableau V-5 : Angles de liaison calculés à partir de la DFT (B3LYP , Lan12DZ) et (MPW1PW91, 6-311G)) et expérimentaux obtenus par la diffraction des rayons X à 293K.

DISTANCES	EXPERIMEN -TALE	B3LYP	Accord	MPW1PW91	Accord
		6-311G		6-311G	
C1-C6	1.373(6)	1.397	1.7	1.392	1.4
C6-C5	1.390(6)	1.449	4.2	1.446	4.0
C5-C4	1.381(6)	1.396	1.1	1.391	0.7
C4-C3	1.393(6)	1.396	0.2	1.391	0.1
C3-C2	1.399(5)	1.449	3.5	1.446	3.4
C2-C1	1.398(5)	1.397	0.07	1.392	0.4
C2- N2	1.460(6)	1.461	0.07	1.452	0.5
C6-N6	1.481(6)	1.461	1.3	1.452	1.9
N2-O21	1.219(5)	1.256	3.0	1.245	2.1
N2-O22	1.216(5)	1.261	3.2	1.250	2.8
N6-O62	1.184(5)	1.256	6.0	1.245	5.1
N6-O61	1.212(5)	1.261	4.0	1.250	3.1
C1-C11	1.508(5)	1.507	0.07	1.498	0.7
C3-C31	1.507(5)	1.490	1.1	1.480	1.8
C5-C51	1.488(6)	1.490	0.1	1.481	0.5
C4-H41	1.000(5)	1.079	7.9	1.078	7.8

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

C11-H111	0.980(2)	1.088	11.0	1.087	10.91
C11-H112	0.980(9)	1.091	11.3	1.090	11.2
C11-H113	1.040(9)	1.088	4.6	1.087	4.5
C31-H311	1.050(7)	1.095	4.3	1.094	4.2
C31-H312	0.980(4)	1.086	10.8	1.085	10.7
C31-H313	1.110(6)	1.095	1.3	1.095	1.3
C51-H511	0.880(8)	1.094	24.3	1.094	24.3
C51-H512	1.130(4)	1.086	3.9	1.085	3.4
C51-H513	0.985(5)	1.095	11.2	1.095	11.2

Tableau V-6 : Longueurs de liaison calculées à partir de la DFT (B3LYP, MPW1PW91)

et obtenues par la diffraction des rayons X à 293K.

L'essentiel des résultats calculés et expérimentaux des angle et longueurs de liaison sont rassemblés dans les tableaux V-5 et V-6.

Les différences et les similitudes trouvées entre les résultats calculés à partir des deux fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les jeux de bases Lanl2DZ et 6-311G et la diffraction des rayons sur les angles et les longueurs de liaison sont traités dans les paragraphes V-2-1 et V-2-2.

Dans le tableau V-7 sont résumés les énergies de formations correspondant aux différentes fonctionnelles et jeux de base utilisés.

Fonctionnelles	MPW1PW91		B3LYP	
	6-311G	LANL2DZ	6-311G	LANL2DZ
Energie de formation (u.a.)	-758.58658086	-758.53325855	-758.79330873	-758.72706905

Tableau V-7 : les énergies de formations correspondant aux différentes fonctionnelles et jeux de base utilisés.

Le tableau V-7 indique que la conformation moléculaire obtenue par la fonctionnelle B3LYP présente la plus grande stabilité avec une énergie de formation minimale égale à

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$E = -758.79330873$ u.a. Cette conformation a trouvé des valeurs sur les angles de liaison très proches des résultats expérimentaux. Les résultats de calcul de cette fonctionnelle concernant les longueurs de liaison ont été pris en compte lors des comparaisons avec l'expérience.

Parmi les autres calculs théoriques entrepris, la fonctionnelle MPW1PW91 (6-311G) a trouvé les meilleurs résultats sur les longueurs de liaison proche de l'expérience.

V-2-4-Modes internes calculés à partir de la (DFT) de la molécule du DNM

Un calcul théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la fonctionnelle B3LYP (6-311G) a donné une conformation moléculaire optimale C_s en bon accord avec les autres calculs théoriques (MPW1PW91) et celle obtenue expérimentalement. Les résultats cristallographiques de la structure obtenue à partir de la diffraction des rayons X

nous ont aidés dans le choix des fonctionnelles et des jeux de base utilisés lors de l'optimisation moléculaire et puis le calcul de fréquences et de symétrie relatif aux modes

internes à partir de la DFT.

Dans le tableau V.8 sont données les fréquences des modes normaux calculés, leurs symétries et les valeurs expérimentales (IR)

Parmi les $3n-6$ modes normaux trouvés à partir des calculs théoriques qui correspondent à 69 fréquences et appartenant au groupe ponctuel C_s , 33 modes sont de symétrie A'' , des vibrations hors du plan et les 36 autres restants appartiennent à la symétrie A' c'est-à-dire des vibrations moléculaire dans le plan de la molécule du DNM.

Afin de comprendre les excitations décelées dans la spectroscopie Raman, IR et autres, dans notre cas l'infra-rouge du dinitromésithylène il faut pouvoir faire la comparaison avec des composés similaires et les résultats obtenus à partir des calculs de la mécanique quantique DFT.

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'attribution de ces fréquences de vibrations calculées et comparées aux résultats expérimentaux sera scindée plusieurs parties en s'aidant des logiciels d'illustration Molekel [86] et Gaussview03, la description de ces mouvements est présentée Paragraphe V-3-2.

Modes	B3LYP (6-311G)		Expérimentales	Nature
	Fréquences (cm ⁻¹) calculées	IR	Fréquences (cm ⁻¹)	
A''	27.0626	0.8735		C-H/ N-O
A'	41.7955	0.5184		CYCLE/ CH ₃
A''	69.3960	0.9135		CYCLE/ N-O/ CH ₃
A'	71.6154	3.9150		CYCLE/ N-O/ CH ₃
A''	73.3352	0.9369		CYCLE/ N-O/C/CH ₃
A'	129.3181	7.2134		CYCLE/ N-O/C/CH ₃
A''	138.5801	0.0135		C-H/ CYCLE
A'	152.2440	7.0949		CYCLE/ N-O/C/CH ₃
A'	162.8837	3.4476		CYCLE/ N-O/ CH ₃
A''	195.2025	0.7739		CYCLE/ N-O/ CH ₃
A'	207.3293	0.1066		CYCLE/ N-O/ CH ₃
A''	208.5529	1.8074		CYCLE/ N-O/ CH ₃
A''	260.6607	20.5546		C-H /CH ₃
A'	280.5582	1.8085		CYCLE/ N-O/ CH ₃
A''	323.1130	19.3833		C-H/ CYCLE/ CH ₃
A'	338.0221	3.3457		C-H/ CYCLE/ CH ₃
A'	357.5311	1.3189		C-H /CH ₃ /N-O
A''	439.7452	1.2114		C-H/ CYCLE/ CH ₃
A''	503.7832	0.6374		CYCLE/ N-O/ CH ₃
A'	531.3091	0.4821		CYCLE/ CH ₃
A'	553.2264	3.7300		CYCLE / N-O/CH ₃
A'	577.4523	0.7814		CYCLE/ N-O/ C-H/ CH ₃
A''	603.7333	0.2887	633	C-H/ CYCLE/ CH ₃
A''	672.1245	3.3019		C-H
A'	683.5393	0.8253		C-H/ CYCLE/ CH ₃
A'	714.0025	0.5163	702	CYCLE/ CH ₃

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

A''	735.2664	0.4545		CYCLE/ C-H / CH ₃
A'	746.7304	2.4343	768	CYCLE/ N-O/ C-H/ CH ₃
A''	827.5691	1.3244		C-H/ CYCLE/ CH ₃
A'	898.4340	9.1019	864	C-H/ CYCLE/ CH ₃
A'	969.8517	0.9119		C-N/ N-O
A''	992.3052	14.5519		C-H/ CYCLE
A'	1055.5833	16.1485	1040	CYCLE/ N-O/ C-H/ CH ₃
A''	1055.9404	64.0289		CYCLE/ C-H / CH ₃
A'	1061.3983	1.4276		CYCLE/ CH ₃
A''	1062.4242	0.2680		CYCLE/ C-H / CH ₃
A'	1088.0439	0.5448		CH ₃
A''	1100.2553	15.9726		C-H /CH ₃
A'	1162.1051	0.0519		CYCLE/ N-O/ C-H/ CH ₃
A''	1212.7112	10.1684		CYCLE/ N-O/ C-H/ CH ₃
A''	1245.9593	129.2450		CH ₃
A'	1318.9181	18.2337		CH ₃
A''	1319.9444	1.9975		CH ₃
A'	1333.4206	19.1631		C-H
A''	1376.0716	175.4716	1360	C-H
A'	1393.0404	208.6299		CYCLE-CH
A''	1402.1801	3.7754		C-H
A'	1415.5579	26.0711		CYCLE/ N-O/ C-H/ CH ₃
A''	1432.4802	249.0997		C-H /CH ₃
A'	1454.1141	0.1119		CYCLE/ N-O/ C-H/ CH ₃
A'	1466.6777	50.3618		C-H /CH ₃
A''	1489.6486	1.5170		CYCLE/ N-O/ C-H/ CH ₃
A''	1491.3651	26.7306		CH ₃
A'	1491.9246	40.1297		CH ₃
A''	1514.5472	82.0469	1510	CH ₃
A'	1522.2688	34.5516		C-H /CH ₃
A''	1530.8172	6.6182		C-H /CH ₃
A'	1543.9193	11.6533		CYCLE/ N-O/ C-H/ CH ₃
A''	1548.9257	30.7583	1590	CYCLE/ N-O/ C-H/ CH ₃
A''	3003.9390	58.0092	2880	C-H /CH ₃
A'	3007.6247	33.7370	2990	CH ₃

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

A'	3047.8338	2.8912		CH ₃
A'	3052.7750	2.9273		C-H /CH ₃
A''	3053.5978	0.2595		N-O/ C-H
A'	3119.4058	2.0588		C-H /CH ₃
A''	3137.8960	0.1462		CYCLE/ N-O/ C-H/ CH ₃
A''	3148.6462	10.8375		C-H /CH ₃
A'	3149.0101	11.0914		C-N/ N-O
A'	3215.7437	0.3238		C-H /CH ₃

Tableau V-8 : Modes normaux expérimentaux et théoriques du Dinitromésityléne (fréquences et intensité IR) avec la nature de mouvement correspondant à chaque mode.

V-3- Spectroscopie infrarouge

La plupart des méthodes physiques d'analyse des structures des molécules organiques résultent d'une interaction de la matière avec les radiations électromagnétiques de différentes énergies. Selon cette énergie, l'effet sur les molécules est différent, en ce qui concerne l'infra rouge, l'énergie étant faible, on peut observer uniquement des vibrations moléculaires. Comme vous le savez, on peut assimiler chaque molécule à un ensemble d'atomes reliés entre eux par des liaisons simples, doubles, triples, comparables à des ressorts plus ou moins tendus. Chaque ensemble "atome + liaison + atome" constitue un vibreur. Sous l'effet d'une certaine quantité d'énergie, donc d'une certaine fréquence, cet ensemble absorbe cette énergie pour entrer en vibration.

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

V-3-1-Dispositif expérimental utilise

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

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe les intensités de l'absorption. La figure V.4 présente le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de mesure (Interféromètre Michelson). Lorsque la radiation atteint la séparatrice, 50% de la radiation est réfléchi sur le miroir fixe (1) et 50% est transmise (1'). Les deux faisceaux sont ensuite réfléchis par les miroirs et repartent (2 et 2') vers la séparatrice où ils se recombinent et interfèrent. On a un phénomène d'interférence car on a une différence de chemin optique, donc une différence de phase entre les deux faisceaux. Le faisceau résultant (50% de 2+2') traverse l'échantillon et atteint enfin le détecteur. L'interféromètre de référence permet de déterminer avec une grande précision la position du miroir mobile.

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

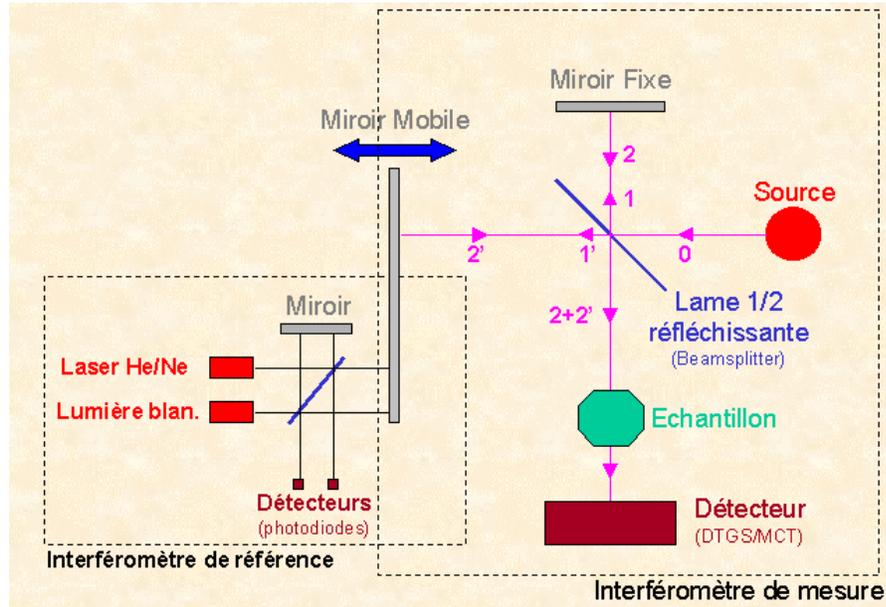


Figure V-4 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

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

V-3-2-Spectroscopie infrarouge de Dinitromésithylène à 293 K

Les spectres d'absorption infrarouge ont été réalisés au laboratoire de physique de solide université de Mentouri Constantine à la température ambiante (figure V.5).

L'analyse et le traitement des données brutes collectées à partir du spectroscope infrarouge sont traités à partir de la chaîne de programmes ORIGIN [87].

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

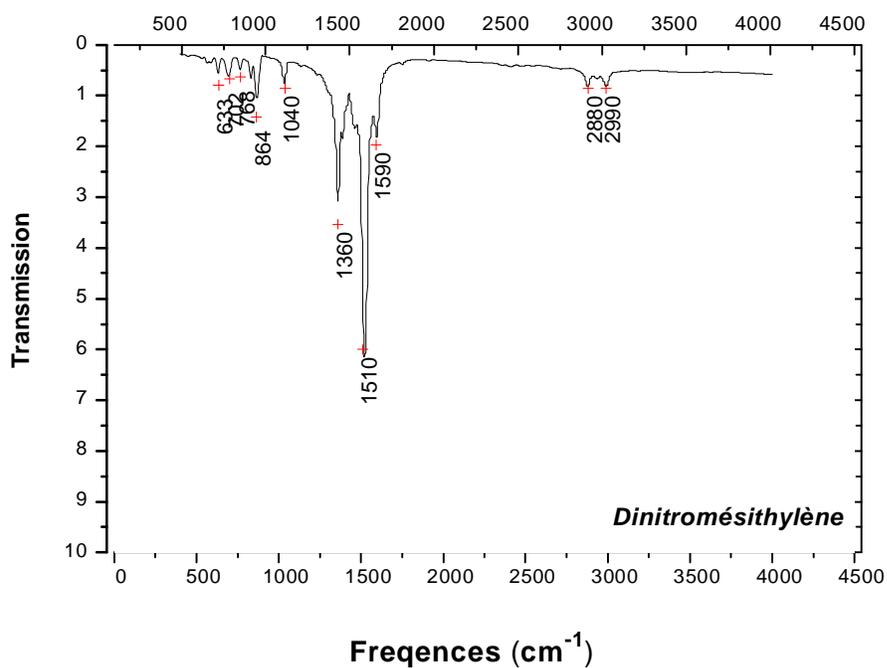


Figure V.5 : Spectre IR Dinitromésiothylène à 293 K

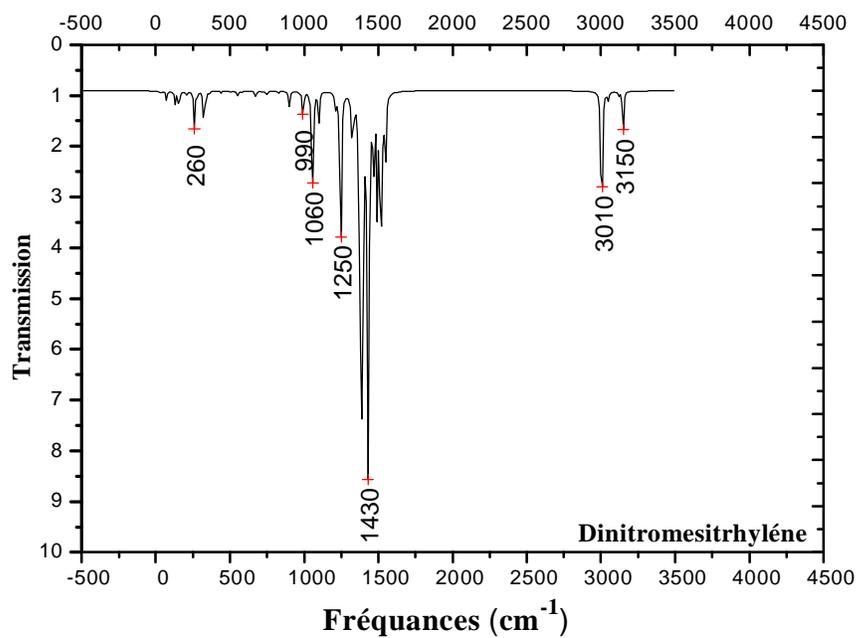


Figure V-6 : Spectre IR du Dinitromésiothylène obtenu à partir des calculs de la DFT (B3LYP, 6-311).

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans de nombreux cas les niveaux torsionnels des groupements méthyles dans les produits aromatiques ont des énergies de transition entre le niveau fondamental et le premier état excité situés dans le domaine de fréquence 20-200 cm^{-1} . Ce domaine de fréquence chevauche en partie avec la zone des modes du réseau (50-200 cm^{-1}) et d'autre part la partie basse fréquence (20-200 cm^{-1}) qui correspond à des vibrations internes "hors du plan".

Dans la description de ces mouvements, nous avons pris en considération uniquement les fréquences trouvées à partir de l'expérience et retrouvées en partie par les calculs

(Figure V.5).

A partir du spectre expérimental nous avons retrouvé de manière générale les fréquences calculées avec des écarts de quelques cm^{-1} à partir des calculs théoriques en utilisant la fonctionnelle B3LYP (6-311G). Ces écarts sont dus à l'agitation thermique dont sont animés les atomes à la température ambiante qui sont les conditions dans lesquelles se sont déroulés notre manipulation.

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

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

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

L'attribution des différents mouvements moléculaires est faite en s'aidant des résultats obtenus à partir des calculs obtenus à partir de la DFT.

Dans la gamme de fréquence (600 cm^{-1} , 3000 cm^{-1}) nous avons séparé trois types de mouvement.

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La première catégorie correspond aux mouvements des atomes dans le plan moyen de la molécule qui peuvent être des étirements et des mouvements radiaux ou tangentiels des différentes liaisons et correspondent aux fréquences : 702 cm^{-1} , 768 cm^{-1} , 864 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} . (figure V-7, V-8, V-9,V-10)

► 702 cm^{-1} : Mouvement de balancement des méthyles avec forte déformation des liaisons C-N

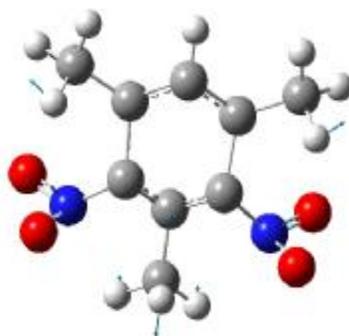


Figure V.7 : Mode à 702 cm^{-1}

► 768 cm^{-1} : Mouvement tangential du cycle, avec déformation du squelette de la molécule avec étirement de la liaison C-N par rapport au cycle aromatique et balancement des liaisons oxygènes - azote.

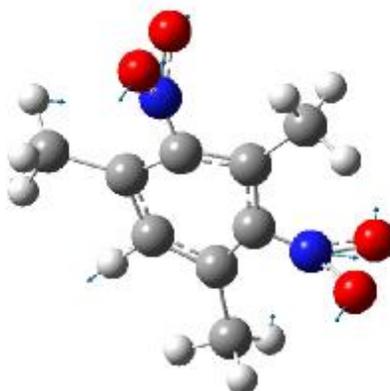


Figure V.8 : Mode à 768 cm^{-1}

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

- 864 cm^{-1} : Mouvement tangentiel de la liaison $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}_{41}$ avec balancement faible des hydrogènes des méthyles par rapport au plan moyen du cycle.

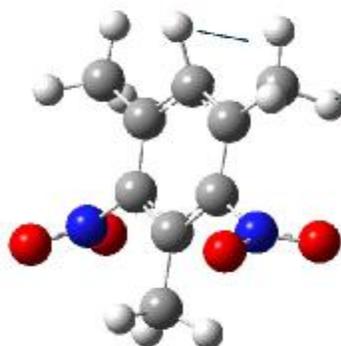


Figure V.9 : Mode à 864 cm^{-1}

- 1040 cm^{-1} : Mouvement important de balancement des deux méthyles entourant la liaison $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ avec déformation du cycle aromatique.

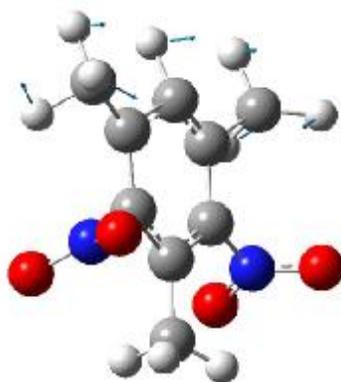


Figure V.10 : Mode à 1040 cm^{-1}

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La deuxième catégorie correspond aux modes de vibration hors du plan du squelette de la molécule qui se résument comme suit : 633 cm^{-1} (fig.V-11), 1360 cm^{-1} (fig.V-12), et 1590 cm^{-1} (fig. V-13).

► 633 cm^{-1} : Mouvement de rotation des liaisons C-H des méthyles qui donne une déformation importante à toute la molécule.

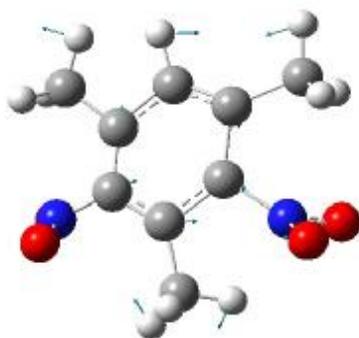


Figure V.11 : Mode à 633 cm^{-1}

► 1360 cm^{-1} : Déformation importante de toute la molécule avec un mouvement de rocking des liaisons des dioxydes d'azote.

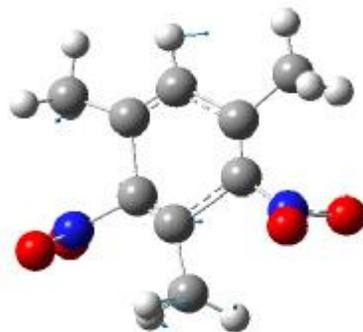


Figure V.12 : Mode à 1360 cm^{-1}

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

► 1590 cm^{-1} : Mouvement parapluie des méthyles accompagné par une déformation du

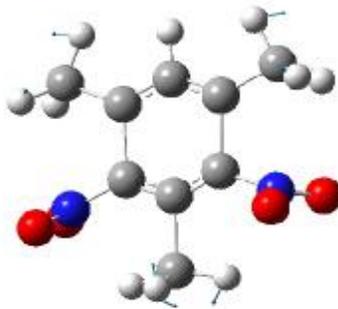


Figure V.13 : Mode à 1590 cm^{-1}

La dernière catégorie est spécifique aux mouvements du radical méthyle. Le mouvement du groupement méthyle chevauche dans la gamme de fréquence des mouvements hors du plan et dans le plan de la molécule.

Mouvement (étirement, tangential, parapluie...) du radical méthyle dans le plan de la molécule : Une seule fréquence (2990 cm^{-1}) (fig.V.14) correspondant au mouvement dans le plan de la molécule est trouvée dans la spectroscopie infra - rouge et retrouvée dans les calcul de la DFT.

► 2990 cm^{-1} : Mouvement de parapluie des deux méthyles entourant Car-H

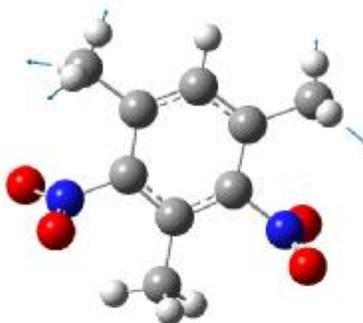


Figure V.14 : Mode à 2990 cm^{-1}

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Mouvement hors du plan (balancement, rocking) du radical méthyle: Deux fréquences (1510 cm^{-1}) (fig.V.15) et (2880 cm^{-1}) (fig.V.16) seulement correspondantes aux mouvement hors du plan sont trouvées à partir des calculs et de l'expérience.

- 1510 cm^{-1} : Mouvement hors du plan (parapluie) du méthyle compris entre les dioxydes d'azotes.

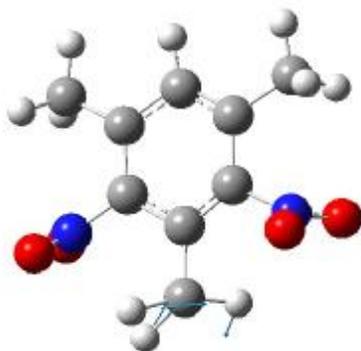


Figure V.15 : Mode à 1510 cm^{-1}

- 2880 cm^{-1} : Mouvement d'étirement des liaisons C-H des méthyles entourant la liaison Car-H avec le reste de la molécule fixe

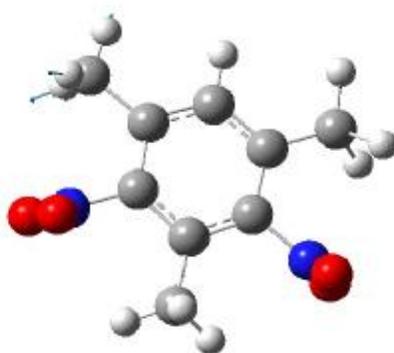


Figure V.16 : Mode à 2880 cm^{-1}

Chapitre V

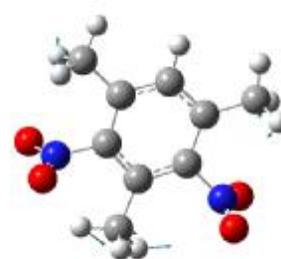
Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

D'autres fréquences calculées (1088 cm^{-1} , 1318 cm^{-1} , 1491 cm^{-1} , 3047 cm^{-1} , 3216 cm^{-1}) sont absentes dans le spectre infra-rouge qui peuvent être observées dans la spectroscopie RAMAN et la diffusion des neutrons inélastique des neutrons.

Les modes des vibrations de dinitromésithylène illustrés dans les figures V.17 à V.40 n'apparaissent pas dans le spectre infra-rouge expérimental mais ont fait l'objet quand même d'une description en s'aidant des logiciels MOLEKEL [87] et GAUSSIANVIEW03[85]. Tous les modes n'ont pas été décrits, seulement quelques fréquences présentant une importante intensité ont fait l'objet d'une illustration.



A''260.66 cm^{-1}



A''323.11 cm^{-1}



A''992.30 cm^{-1}



A'1055.58 cm^{-1}

Chapitre V

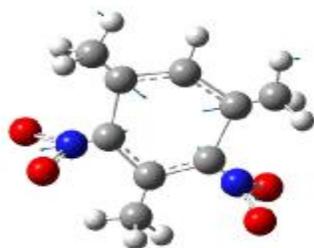
Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)



$A''1055.98\text{cm}^{-1}$



$A''1100.25\text{cm}^{-1}$



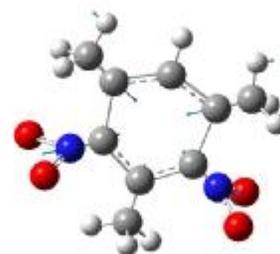
$A''1212.71\text{ cm}^{-1}$



$A''1245.96\text{cm}^{-1}$



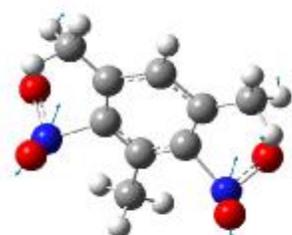
$A'1318.92\text{cm}^{-1}$



$A''1333.42\text{cm}^{-1}$

Chapitre V

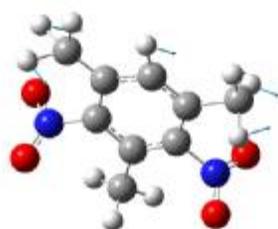
Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)



A'1393.04 cm⁻¹



A''1376.07cm⁻¹



A''1432.48cm⁻¹



A'1466.68cm⁻¹



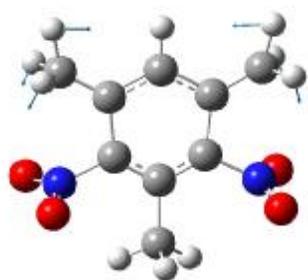
A''1491.37 cm⁻¹



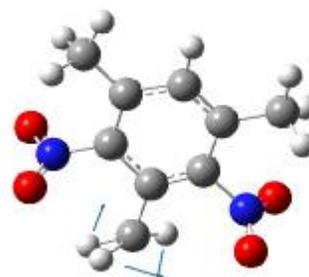
A' 1491.92cm⁻¹

Chapitre V

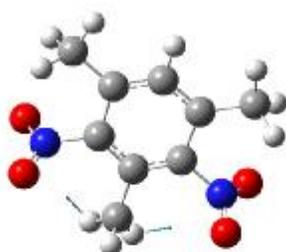
Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)



A' 1522.27 cm⁻¹.



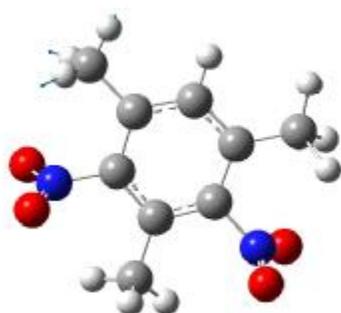
A'' 1514.55 cm⁻¹



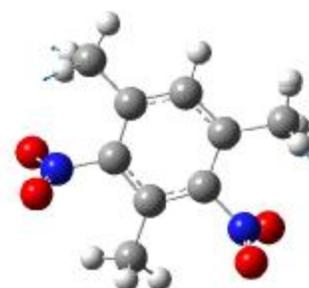
A' 1543.93 cm⁻¹



A'' 1548.92 cm⁻¹ A''



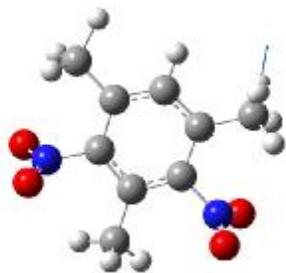
A'' 3003.94 cm⁻¹



A' 3007.62 cm⁻¹

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)



A'' 3148.65cm⁻¹



A' 3149.01 cm⁻¹

V-4-Conclusions

A partir des méthodes de calcul basées sur la fonctionnelle de la densité DFT, nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique de la conformation moléculaire de la molécule du dinitromésithylène à partir de deux fonctionnelles différentes la B3LYP et MPW1PW91 et de bases différentes pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction des rayons X.

- ◆ Un accord de l'ordre 1.90 % est observé dans les valeurs des longueurs des liaisons calculées (MPW1PW91) et expérimentales. Cet accord est presque le même pour celles déterminées par le calcul B3LYP et la diffraction des rayons X.
- ◆ Un accord de l'ordre 1.22 % est trouvé entre les angles de liaisons calculés (B3LYP) et expérimentales. Cet accord est presque le même pour ceux déterminés par le calcul (MPW1PW91) et la diffraction des rayons X 1.37%.
- ◆ Le calcul confirme la planéité du squelette de la conformation moléculaire par rapport au plan moyen de la molécule trouvé par la diffraction des rayons X.

Chapitre V

Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

- ◆ Les deux hydrogènes des deux méthyles C_{31} et C_{51} dans la conformation moléculaire Cs contenus dans le plan moyen de la molécule sont orientés vers l'hydrogène de la liaison C_4-H_{41} . Ces deux hydrogènes sont légèrement situés de part et d'autre de ce plan moyen avec des angles dièdre de $C_{ar}-C_{ar}-C_{Me}-H = \pm 6.4^\circ$
- ◆ Tous les hydrogènes du méthyle C_{11} compris entre les deux dioxydes d'azotes sont hors du plan moyen de la molécule.
- ◆ Dans la conformation moléculaire expérimentale un seul hydrogène méthyle est contenu dans le plan moyen de la molécule et orienté vers cet hydrogène (Car-H).
- ◆ les calculs de spectroscopie IR ont permis l'identification des différents modes de vibration des différents mouvements de la molécule isolée.
- ◆ L'attribution des différents modes de vibration de la molécule a montré à partir des fréquences obtenues expérimentalement et des calculs théoriques des écarts importants d'où l'importance de faire des manipulations à basses températures.
- ◆ La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) et les spectres expérimentaux (température ambiante) a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Notre objectif de départ lors de la préparation du mémoire de ce magister était d'établir de la façon la plus claire la détermination de la conformation moléculaire du dinitromésithylène de la famille des produits halogéno-méthyle-benzène, d'une part grâce aux méthodes les plus récentes de calcul de mécanique quantique et d'autre part à partir de la détermination structurale à partir de la diffraction des rayons X.

Etude de la conformation moléculaire du DNM, Structure cristalline :

- ü L'étude du dinitromésithylène est objective pour mieux comprendre l'effet de la substitution du dioxyde d'azote et les méthyles sur le reste de la molécule.
- ü La structure cristalline de dinitromésithylène déterminée à partir des rayons X à la température ambiante 297 K cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec 4 molécules par maille.
- ü La planéité de la molécule du DNM conforte les résultats déjà trouvés dans la littérature concernant les halogénomésithylènes (TCM, TBM, TIM, DBM....)
- ü Un seul des deux groupements méthyles entourant la liaison $C_{ar}-H$ présente une liaison $C_{me}-H$ contenu dans le plan moyen de la molécule avec un écart de 3.38° par rapport à ce plan moyen
- ü Ces deux groupements méthyles ont chacun une de leur liaison orientée vers cet hydrogène.
- ü La molécule du dinitromésithylène avec l'orientation des liaisons C-H contenues ou très proche du plan moyen de la molécule conforte sa symétrie C_s .
- ü La liaison $C_{31}-H_{312}$ contenue approximativement dans le plan moyen de la molécule peut être à l'origine d'une forte interaction d'origine répulsive avec l'hydrogène H_{41} d'où le grand écartement de l'angle $C_3-C_{31}-H_{312}=113.3(3)^\circ$ et $C_3-C_4-H_{41}=120.7(2)^\circ$ et aussi la sortie or du plan de la liaison C_4-H_{41} avec un écart de 0.41 \AA par rapport à ce plan.

Conclusion Générale

- Û Le radical méthyle situé entre les deux dioxydes d'azote est légèrement perturbé par les interactions des deux groupes NO_2 avec une différence de $1.4 (4)^\circ$ des angles $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{Me}}$ adjacents à la liaison C_1-C_{11} .
- Û Cette différence est négligeable ($0.1(2)^\circ$) dans le cas du dibromomésitylène isotype du dinitromésitylène $1.4 (4)^\circ$ où le même méthyle est cerné par des bromes toujours en position ortho
- Û Le radical méthyle compris entre les dioxydes d'azote présente une liaison C-H presque normale au plan moyen du cycle aromatique avec un angle de torsion $\text{C}_6-\text{C}_1-\text{C}_{11}-\text{H}_{112} = 81.18^\circ$ ce qui a été déjà observé dans le triiodomésitylène .

Etude de la conformation moléculaire à partir de la DFT :

- Û Les calculs théoriques à partir de la fonctionnelle B3LYP (Lan12DZ) ont trouvé des résultats meilleurs pour les angles de liaison de 0.18% par rapport à la fonctionnelle MPW1PW91 (6-311G).
- Û L'inverse est trouvé pour les longueurs de liaison, c'est-à-dire que l'expérience donne des résultats plus proches des calculs issus de la fonctionnelle MPW1PW91 (6-311G).
- Û La planéité de la molécule trouvée à partir de la diffraction des rayons X est retrouvée à partir des calculs de la mécanique quantique.
- Û Aussi comme trouvé dans l'expérience le méthyle contenu entre les deux dioxydes d'azote présente une liaison hydrogène perpendiculaire au plan moyen de la molécule
- Û L'attribution des différents modes de vibration de la molécule a montré à partir des fréquences obtenues expérimentalement et des calculs théoriques des écarts de quelques cm^{-1} d'où l'importance de faire des manipulations à basses températures.
- Û La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) et les spectres expérimentaux (température ambiante) a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.

Conclusion Générale

Perspectives :

Afin de mieux conforter les résultats structuraux relatifs au comportement de la liaison C-H dans les groupements méthyles du DNM, des mesures de la diffraction des rayons X et de la diffraction des neutrons à basse température sont nécessaires.

Des travaux sont en cours sur la série des produits halogénomésityléne et halogéno-méthyle-benzène par notre équipe en collaboration avec l'équipe dirigée par le Professeur J.Meinnel de l'université de Rennes 1 pour mieux comprendre le comportement du radical Méthyle.

Bibliographie

Bibliographie

- [1]-Y. Jeannin, Résolution d'une structure cristalline par rayons X, technique d'ingénieur P1075-2.
- [2]-A. Guinier, théorie et techniques de la radiocristallographie, Dunod, Paris (1964).
- [3]-CAD4 Software, ENRAF-NONIUS Delft Netherlands (1974).
- [4]-V. Vand, P.F. Eiland et R. Pepinsky, Acta Cryst., A10, 303(1957).
- [5]-XCAD4, Program for Computing Data Reduction of CAD4Diffractometer data., K. Harms and S. Wocadlo, Uocadlo, University of Marburg, Germany (1995).
- [6]-Molen, An Interactive Solution Structure Procedure, ENRAF-NONIUS.Delft.Netherlands (1990).
- [7]-R. Ouahes, Elements de Radiocristallographie, office des publications Universitaires (1995) .
- [8]-C. Kittel, Physique de l'état solide, 5^{ème} édition, Dunod, paris (1983).
- [9]-M.VanMeersseneef J.F. Dupont, Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, Vander-édition (1973).
- [10]-U.W. Arndt et B.T.M. Willis, single crystal diffractometry, Cambridge University Press (1966).
- [11]-G. Kopfmann et R. Huber, Acta Cryst., A24,348(1968).
- [12]-J. de Meulenaar et H. Tompa, Acta Cryst., A19,1014-1018 (1965).
- [13]-H.D. Flack, Acta Cryst., A30,569(1974).
- [14]-A.C.T. North, D.C. Phillips et F.S. Mathews, Acta Cryst., A24,351-359(1968).
- [15]-H.D. Flack, J. Appl.Cryst., 8,520-521(1975).
- [16]-R.H. Blessing, Acta Cryst., A51,33-38(1995).
- [17]-N.Walker et D.stuart,Acta Cryst. ,A39,158-166(1983).
- [18]-S. Parkin, B. Moezzi et H. Hope, J. Appl. Cryst., 28,53-56(1995).
- [19]-SHELXA , Suite of Programs for Crystal Structure Analysis (release 97-2). G.M. Sheldrick, University of Göttingn, Germany (1997).
- [20]-G.H. Stout et L.H. Jenson, X ray structure determination, a pratical guide, Macmillan Publishing Co., Inc. New York, Collier Macmillan publishers London (1968).
- [21]-F. Setifi, Thèse de Magister, université Mentouri de Constantine (1999).
- [22]-N. Kato, Acta Cryst., A32,458(1976).
- [23]-J. Philippon, la diffraction des rayons X et des électrons, Masson, Paris (1996).

Bibliographie

- [24]-C.Giacovazzo, Direct methods in crystallography, Academic Press, London (1980).
- [25]-G.M. Sheldrick, Acta., A46,467-473 (1990).
- [26]-J. Karle et H. Hauptman, Acta Cryst. A9,181 (1950).
- [27]-Farrugia,L.J.(1999) J.Appl.Cryst.,32.837-838 .
- [28]- D.J.Watkin, C.K.Prout, J.R.Carruthers, P.W.Betteridge, R.I.Cooper, (CRYSTALS) Issue11, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK, 2002.
- [29]-E. Schrödinger, Ann. Physik, 79 361(1926), (b) Ibid, 79 489(1926).
- [30]- M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84 457(1927).
- [31]-D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 89(1928), (b) Ibid, 24 (1928) 426.
- [32]- V. Fock, Z. Physik, 61 (1930) 126.
- [33]- W. Pauli, Phys. Rev., 58 (1940) 719.
- [34]- J. C. Slater, Phys. Rev., 34 1293(1929), (b) ibid, 35 509(1930), (c) ibid, 34 1293 (1959).
- [35]- T. Epstein, The variation Method In Quantum Chemistry, Academic Press: New-York, 1974.
- [36]- C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23 69(1951).
- [37]- J. L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Interéditions, Paris, (1989)
- [38]- (a) J. C. Slater, Phys. Rev., 36 57;(1930) (b) Ibid, 42 33(1930).
- [39]- (a) S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London), A200 542(1950); (b) S. F. Boys, F. Bernardi, Molec. Phys. 19 553(1970).
- [40]- T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys., 53 2823(1970).
- [41]- (a) W. J. Hehre, R. F. Stewart, J.A. Pople, J. Chem. Phys, 2657(1969); (b) J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 102 939(1980).
- [42]- W. J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, J. A. Pople, Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York, (1986).
- [43]- A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Macmillan, New-York, (1982).
- [44]- C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev., 46 618(1934).
- [45]- L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc., 23 542(1927).
- [46]- E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 602(1927).
- [47]- P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 376(1930).

Bibliographie

- [48]- E. H. Lieb, Phys., 53 603(1981).
- [49]- E. H. Lieb, Rev. Mod. Phys., 53 603(1981).
- [50]- E. Wigner, Phys. Rev., 40 749(1932).
- [51]- C. F. Z. von Weisacker, Physik, 96 431(1935).
- [52]- R. G. Parr, W. Yang, Density Functionnal Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [53]- J. C. Slater, Phys. Rev., 81 385(1951).
- [54]- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., B136 864(1964).
- [55]- R. G. Parr, W. Yang, The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, (1989).
- [56]- R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory, Springer, Berlin, (1990).
- [57]- M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci., 76 6062(1979).
- [58]- E. H. Lieb, Int. J. Quantum Chem., 24 243(1983).
- [59]- W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., A140 1133(1965).
- [60]- J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev., B23 5048(1981).
- [61]- J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev., B45 13244(1992).
- [62]- S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys., 58 1200(1980).
- [63]- D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett, 45 566(1980).
- [64]- J. C. Slater, Quantum theory of molecules and solids, Vol 4. The self-consistent field for molecules and solids, McGraw-Hill, New York, (1974).
- [65]- W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley- VCH, New York, (2001).
- [66]- (a) A. D. Becke, Phys. Rev., A38 3098(1988).; (b) A. D. Becke, J. Chem. Phys., 1078554(1997); (c) H. L. Schnider and A. D. Becke, J. Chem. Phys., 108 9624(1998).
- [67]- C. Adamo et V. Barone, J. Chem. Phys., 108 664(1998).
- [68]- J. P. Perdew, Phys. Rev., B33 8822(1986).
- [69]- C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev., B37 785(1988).
- [70]- A. D. Becke, J. Chem. Phys., 104 1040(1996).
- [71]- K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev., B 54 16533(1996).
- [72]- (a) E. I. Proynov, A. Vela, D. R. Salahub, Chem. Phys. Lett., 230 419(1994), (b) Ibid234 462(1995).
- [73]- E. I. Proynov, S. Sirois, D. R. Salahub, Int. J. Quant. Chem., 64 427(1997).
- [74]- F. Rabilloud, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse, (2000).

Bibliographie

- [75]- D. A De Vito, Thèse de Doctorat de L'université de Genève, (2003).
- [76]-M.Elise Chimie Organique cours, exercice,165,166,167,168,169,170 (1970)
- [77]-F.Boudjada, thèse de docteur d'état, de l'université de Rennes1(1999).
- [78]- M.Tazi, thèse de docteur d'état de l'université de Rennes1(1990).
- [79]-A.Boudjada thèse de docteur d'état de l'université de Constantine(2002).
- [80]-O.Hernandez, A.Cousson, M.plazanet, M.Nierlich., J.Meinzel., Acta. Cryst. C59 (8) 445-450 (2002).
- [81]-SIR92-Programs for Crystal Structure Analysis (release92).G.M.Seldrick UniversityTammanstrasse4.(1992).
- [82]- J.R Carruthers, D Watkin., ActaCryst.A35698-699(1997).
- [83]- Mak . Alt (1965), thèse de docteur d'état, de l'université de Rennes1.
- [84]- CAMERON-MOLECULAR Graphics package.d.m Watkin,L.Pearce and C.K Prout, chemical crystallography Laboratory, university of Oxford,(1996).
- [85]- GAUSSIAN03 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. Menucci, Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [86]- MOLEKEL, S.PORTMAN, Copyright MOLEKEL-Version 3, Win32, (2002)
- [87]-Origin, Microsoft Software, INS one Roundhouses Plase, Nothempton1110160Usa

STRUCTURE, CONFORMATION ET SYMETRIE DU DINITROMESITYLENE (C₉H₁₀N₄O₂)

Résumé

La structure du dinitromésitylene (DNM) a été résolue à partir de la diffraction des rayons X à partir d'un monocristal à la température ambiante. Ce produit cristallise dans le groupe d'espace P2₁2₁2₁ avec quatre molécules par maille.

Parallèlement à l'étude expérimentale, nous avons fait des calculs théoriques de la conformation de la molécule isolée en utilisant les méthodes de la DFT (Density Functional Theory) très connues par leur précision. L'énergie de formation minimale de la molécule obtenue à partir de calculs théoriques donne une conformation moléculaire très proche de celle obtenue expérimentalement.

Des calculs d'optimisation de la conformation moléculaire en utilisant la chaîne de programme GAUSSIAN03 ont conduit à des résultats très proches de l'expérience dans les longueurs et angles de liaison. Les résultats de calcul à partir de la fonctionnelle (B3LYP) et les jeux des bases (6-311G, Lan2DZ) trouvent que la conformation du Dinitromésityléne (DNM) est proche de la symétrie C_s avec un bon accord comparé aux résultats de la diffraction des rayons X. Les calculs confirment la planéité de la molécule obtenue expérimentalement.

La spectroscopie infrarouge à la température ambiante a permis d'observer des modes de vibration interne vers 702, 1040, 1360, 1510 cm⁻¹. Les calculs de la chimie quantique de spectroscopie IR ont permis d'attribuer des fréquences à différents modes de vibration

Mots clés : dinitromésitylène, Diffraction, DFT

Spectroscopie IR, Conformation.

Structural, conformation and symmetry of dinitromesitylene

Abstract

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

The choice of Dinitromesitylen $C_9 H_{10} N_4 O_2$ is mainly dictated by made according.

– The geometry of molecule, which allows in DFT precise, calculates.

– Results preceding showing two group by space differing $P2_12_12_1$ at the temperature 293 K a.

– The group methyl are isolated there the one from others by dioxide of azoth, which avoids any coupling between methyls of the same molecule (for studies following relates to dynamic groups methyls).

The structure crystalline of dinitromesitylen was given with 293K: it orthorhombic ($P2_12_12_1$, $Z = 4$), Thermal agitation is very significant for oxygen and hydrogen the group methyl compared to the ether atoms.

The molecule conformation of the dinitromesitylen molecule at summer calculated by the method of DFT with the functional B3LYP and MPW1PW91 by same base 6-311G and Lan12DZ .

The infra-red spectroscopy at the ambient temperature allowed of observed modes of vibration interns towards 702, 1040, 1360, 1510 cm^{-1} calculate them frequencies of the modes of network was made of observed different the movement of the two molecules and from interpreted the spectrum IR experimental.

Key Word: X-rays diffraction, quantum chemistry, DFT

Dinitromesitylen, IR spectroscopy.

بنية تشكّل وتمائل ثنائي أكسيد الأزوت ثلاثي مثيل البنزين

ملخص

يدخل هذا العمل في إطار الدراسات الخاصة بالبنية البلورية و تشكيل الجزيئات بالطريقة التجريبية (الأشعة السينية) و بطريقة نظرية دالية الكثافة لمركب عضوي عطري. وقد تم اختيار مادة الدينتروميثيلين لإمكانية استعمال النتائج الحصل عليها في ميدان الصيدلة والطب زيادة على أن هذه الجزيئة مستوية وهذا يسمح بإجراء حسابات نظرية دقيقة. البنية البلورية لجزيئة الدينتروميثيلين مستقيمة معينه مع أربعة جزيئات في الخلية عند درجة حرارة نظامية.

الارتجاج الحراري لمجموعة الميثيل اكبر من الارتجاج الحراري لباقي ذرات الجزيئة باستعمال الأشعة تحت الحمراء تحصلنا على أنماط الاهتزاز عند:

2890، 2880، 1590، 1360، 1510، 1040، 864، 766، 702 سم⁻¹.

لتحسين البنية الجزيئية لدينتروميثيلين إستعملنا حسابات الميكانيك الكوانتي بطريقة تابع الكثافة الإلكترونية (DFT) باستخدام سلسلة برنامج (Gaussian 03) حيث أعطت نتائج قريبة من الحسابات التجريبية بواسطة التابع (B3LYP) كما أعطت حسابات الكيمياء الكوانتية معلومات على مختلف أنماط الاهتزاز .

الكلمات المفتاحية:

نظرية دالية الكثافة ،الكيمياء الكوانتية ، الأشعة تحت الحمراء، الدينتروميثيلين.

