

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

UNIVERSITE CONSTANTINE1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:.....
Série:.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

EN PHYSIQUE

SPECIALITE : CRISTALLOGRAPHIE

Thème

**CONFORMATION , STRUCTURE CRISTALLINE ET
SPECTROSCOPIE DU DIODOCHLOROMESITHYLENE
(DICM)**

**Par
Brahimi younes**

Soutenu le : 21/12 /2014

Devant le jury :

<u>Président :</u>	O. HALIMI	Prof.	Univ. Constantine 1
<u>Rapporteur :</u>	A. BOUDJADA	Prof.	Univ. Constantine 1
<u>Examineurs :</u>	A. BOUBERTAKH	Prof.	Univ. Constantine 1
	C. BOUDAREN	Prof.	Univ. Constantine 1

DEDICACES

Je remercie Dieu qui m'a aidé à terminer ce travail et m'a donné la force et la volonté et la patience ,Je dédie ce travail à:

A mes chers parents.

A ma femme et ma petite TAKOVA

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

A tous les amis

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

Remerciements

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

En premier lieu, je tiens à remercier particulièrement Monsieur A. BOUDJADA professeur à l'université de Constantine1, qui a guidé ce travail par ses conseils avisés et qui a bien voulu m'aider dans la rédaction de ce mémoire. Je le remercie également pour ses encouragements et pour toutes les connaissances que j'ai acquises à ses côtés.

Je remercie vivement Madame O. Halimi professeur à l'université Constantine1 pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Je remercie Monsieur A. BOUBERTAKH professeur à l'université Constantine1 qui a bien voulu participer au jugement de mon travail.

Je remercie Monsieur C. BOUDAREN professeur à l'université Constantine1 qui m'a fait l'honneur d'être l'un des examinateurs de mon travail.

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

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

Sommaire

Introduction générale	1
1- Rappels sur la détermination de structure par diffraction des rayons X	
I-1-INTRODUCTION.....	5
I-2-RAYONS X.....	5
I-2-1-Propriétés des rayons X.....	6
I-2-2-Production des rayons X (Röntgen1895).....	7
I-3-RAYONS X EN CRISTALLOGRAPHIE.....	7
I-3-1-Qu'est- ce qu'un cristal ?.....	7
I-3-2-Diffraction des rayons X par un monocristal.....	8
I-4-INTENSITES DIFFRACTEES PAR UN CRISTAL PERIODIQUE.....	9
I-4-1-Diffusion par les atomes.....	9
I-4-2- Facteur de diffusion atomique	10
I-4-3-Le facteur de structure.....	13
I-4-4-Le facteur de température.....	14
I-4-5-Le facteur de forme.....	14
I-4-6-Expression de l'intensité diffractée.....	16
I-5-DETERMINATION DE STRUCTURE « CLASSIQUE ».....	16
I-5-1-Problème de la phase.....	16
I-5-2-Structure par la méthode des moindres carrés.....	17
I-5-3-Méthodes “ mathématiques ”de détermination de structure.....	18
I-5-4-Les méthodes directes.....	18
I-5-5-Affinements des structures	19
I-6-CORRECTION APPOREE AUX INTENSITES MESUREES.....	21
I-6-1-La correction de polarisation	21

I-6-2-La correction de Lorentz	22
I-6-3-La correction d'absorption.....	23

II- Etude de la conformation moléculaire à partir des méthodes de mécanique quantique (DFT)

II-1-Introduction.....	24
II-2-Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	24
II-2-1-Problème à N électrons.....	24
II-2-2-Approche chimique.....	28
II-2-3-Densité et Fonction d'onde	29
II-2-4-La densité comme variable de base	30
II-2-5-Théorème de hohenberg et khon.....	31
II-2- 6-Approche khon sham.....	33
II-2-7-Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	35
II-2- 8-Définition des termes	35
II-2-9-Codes de DFT.....	36
II-2-10-Présentation de quelques fonctionnelles de la DFT.....	37
II-2-11-Présentation de quelques jeux de bases utilisés par le code de Gaussian 2003.....	39
II-3-Conclusion.....	40

III- Rappels bibliographiques sur des structures de quelques cristaux moléculaires

III-1-Introduction.....	41
III-2-RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES : STRUCTURE DE QUELQUES CRISTAUX AROMATIQUES	41
III-2-1-Sources de quelques produits aromatiques.....	41

III-2-2-Résultats de quelques structures cristallines de produits aromatiques.....	42
--	----

IV- Structure cristalline et conformation moléculaire du diiodochloromésithylène

IV-1-Introduction.....	47
IV-2-DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU DIIODOCHLOROMESITHYLBENZENE A PARTIR DES RX.....	48
IV-2-1-Etude expérimentale.....	49
IV-2-2-Résolution et affinement de la structure.....	50
IV-2-3-Discussion.....	54
IV-3-CONFORMATION MOLECULAIRE DU DICM A PARTIR DE LA DFT	57
IV-3-1-DESCRIPTION DE LA CONFORMATION MOLECULAIRE DU DICM.....	58
IV-3-2-Comparaison des deux conformations calculées avec la conformation expérimentale obtenue à 293 K.	62
IV-3-3-Modes internes calculés à partir de la DFT.....	65
Conclusion générale	70
Références Bibliographiques	72

INTRODUCTION GENERALE

PDF Pro Evaluation

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

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

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

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

Une investigation de ces effets par une combinaison des méthodes expérimentales et calculées est faite par notre groupe en collaboration avec le laboratoire de chimie de l'université de Rennes 1 dirigé par le Professeur J.Meinnel sur une série de composés pour lesquels la détermination des structures cristallines sur monocristal précises sont disponibles pour ne citer que le triiodomésithylène (TIM) [4] [5], le tribromométhylène

(TBM) [6], le trichloromésithylène (TCM) [7], le dibromomesithylène (DBM) [8] ainsi que le dinitromésithylène [9] pour lequel la détermination structurale a été déterminée récemment.

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

Suivant une étude de la structure cristalline à température ambiante par la diffraction des rayons X, nous présentons une étude comparative de la géométrie moléculaire du diiodochloromésithylène ($C_9H_9I_2Cl$) calculé par la mécanique quantique pour une molécule isolée et établie par la diffraction des rayons X à 293 K pour des molécules empilées dans un cristal. Nous aurons alors l'information au sujet des interactions entre le rotor méthyle, le squelette auquel il est lié et l'influence du champ cristallin sur la configuration du méthyle.

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

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

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

Ces résultats démontrent l'importance de la symétrie locale autour du radical CH_3 et suggère fortement l'influence de la répulsion d'origine stérique.

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

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

Ainsi l'un des objectifs de notre travail dans ce mémoire est de déterminer la structure cristalline du diiodochlorométhétiline, est en position doublement ortho avec deux iodes et en para avec le chlore, d'abord par la diffraction de rayons X à la température ambiante, et puis de calculer sa conformation moléculaire en utilisant les méthodes de chimie quantique. Ces calculs sont élaborés avec des programmes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle de corrélation et d'échange, B3LYP et la base Lanl2DZ. L'agrément avec les résultats de la diffraction est remarquable : les différences sont de moins de 1.18% dans les longueurs de liaison et de 0.87% pour les angle de liaison.

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

Ce travail a été réalisé au laboratoire de cristallographie de l'université de Constantine1 en collaboration avec l'université de RENNE1.

La structure cristalline du composé ($C_9H_9I_2Cl$) ou le diiodochlorométhétiline à 293K est déterminée à partir de la diffraction des rayons X en utilisant des programmes différentes (WINGX, SHELX, SIR92, , SIR97, CRYSTALS...) [20 -24]

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

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres :

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

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

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

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

PDF Pro Evaluation

Chapitre I

**Rappels sur la détermination de
structure par diffraction des rayons**

X

I-1-INTRODUCTION

Diffraction des rayons X, c'est l'interaction entre photons incidents et électrons du matériau qui crée la diffusion des rayons X et, via des interférences destructives et constructives.

Dans ce chapitre, nous rappellerons les bases de ces interactions. Cette présentation sera limitée au cadre de la théorie cinématique de la diffraction [26].

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

I-2-RAYONS X

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence. La plage de longueurs d'onde correspondante est comprise approximativement entre 5 pico mètres et 10 nanomètres. L'énergie de ces photons va de quelques eV (électron-volt), à plusieurs dizaines de MeV (figure I-1) [27]. La distinction entre les rayons X et les rayons gamma (qui sont de même nature et d'énergie semblable) vient de leur mode de production: les rayons X sont des photons produits par les électrons des atomes alors que les rayons gamma sont produits par les noyaux des atomes.

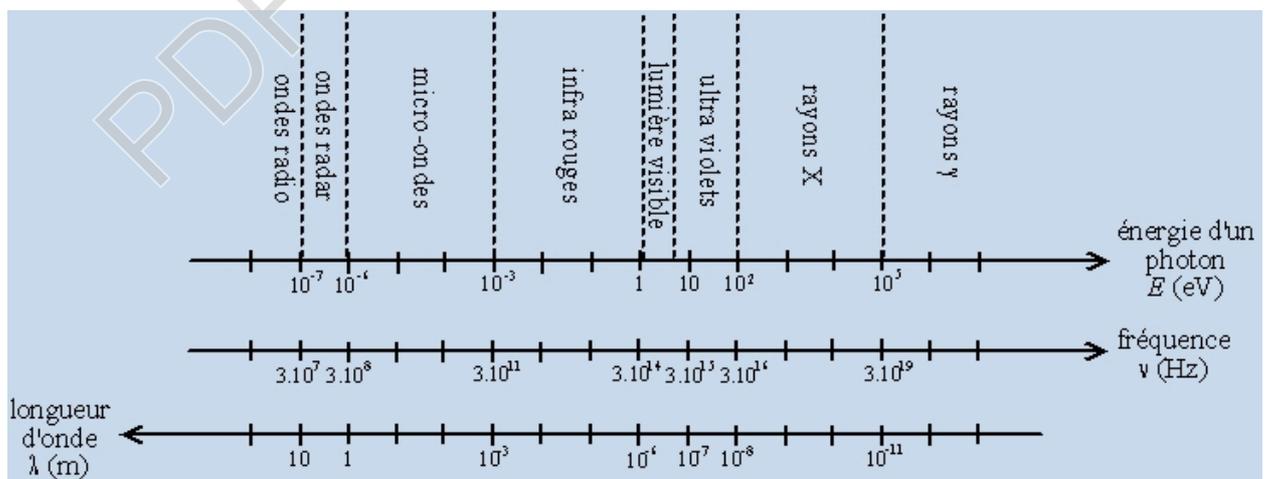


Figure I-1 : Spectre des ondes électromagnétiques

Les rayons X ont été découverts en 1895, par le physicien allemand Wilhelm Röntgen [28], qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de physique ; il les nomma ainsi. Dans son article, Il tire quatre conclusions:

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

I-2-1-Propriétés des rayons X

Les caractéristiques principales des rayons X sont les suivantes:

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

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

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

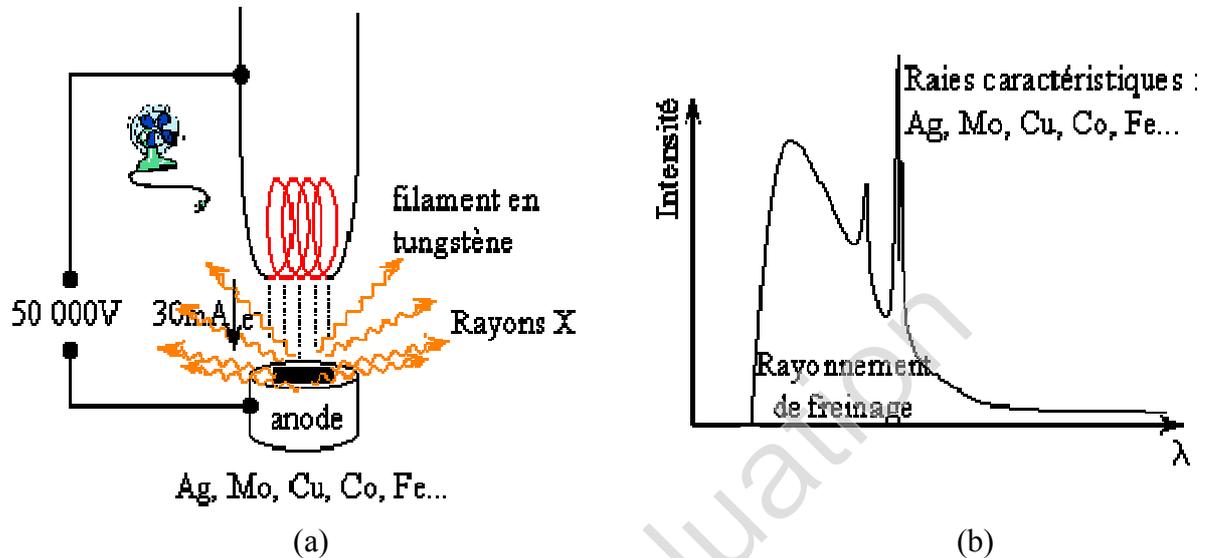


Figure 1-2 : (a) tube de rayons X, (b) Intensité du spectre RX [29].

I-3-RAYONS X EN CRISTALLOGRAPHIE

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

C'est un empilement de parallélépipèdes ou mailles élémentaires identiques, contenant le motif de base constitué d'atomes. Ce motif, simple pour les métaux et leurs alliages, se complique pour les composés organiques et les protéines. Un monocristal peut être considéré comme formé d'une infinité de familles de plans parallèles (figure 1-3)

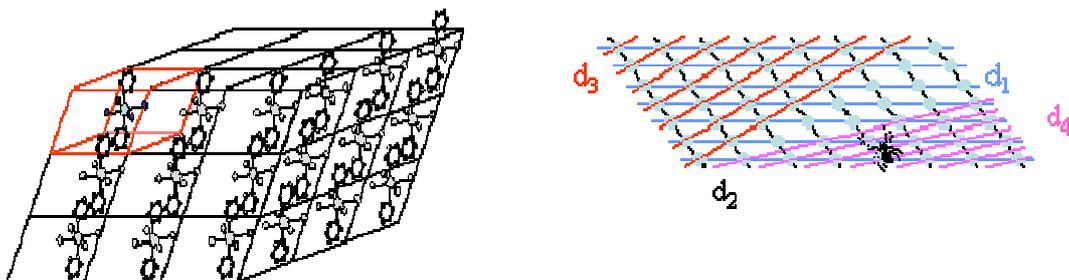


Figure 1-3 : Constitution d'un cristal.

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

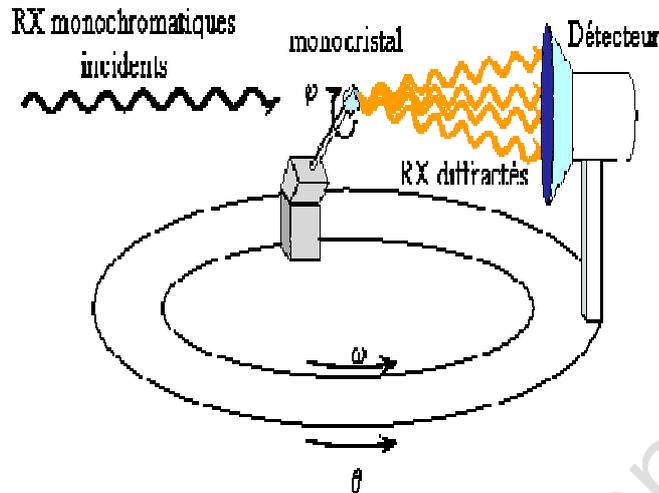


Figure I-4 : Schéma de diffraction des rayons X par un monocristal

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

$$\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (\text{I-1})$$

Où d est la distance inter réticulaire.

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

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

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

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

I-4-INTENSITES DIFFRACTEES PAR UN CRISTAL PERIODIQUE

I-4-1-Diffusion par les atomes

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

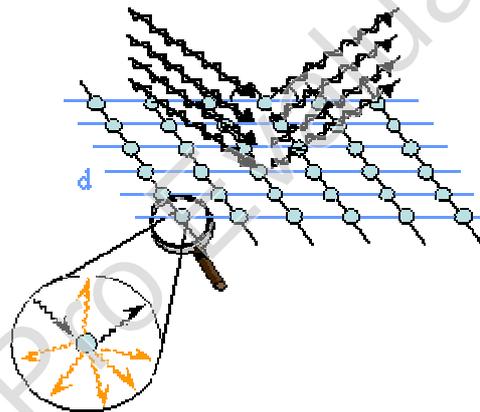


Figure I-5 : Un atome isolé diffuse les rayons X dans toutes les directions [29].

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

I-4-2-Facteur de diffusion atomique

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

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

Avec

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 mc^2} \quad (I-3)$$

Où :

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

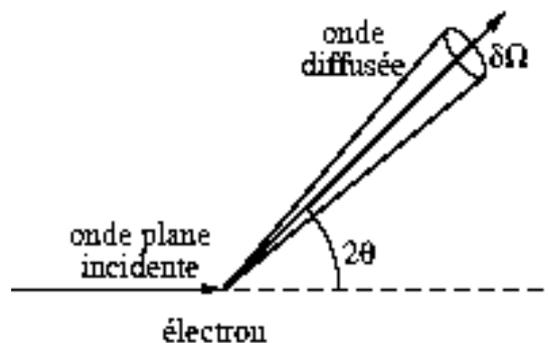


Figure I-6 : Diffusion d'une onde plane par un électron isolé (l'angle entre l'onde plane incidente et la direction de diffusion envisagée est noté 2θ).

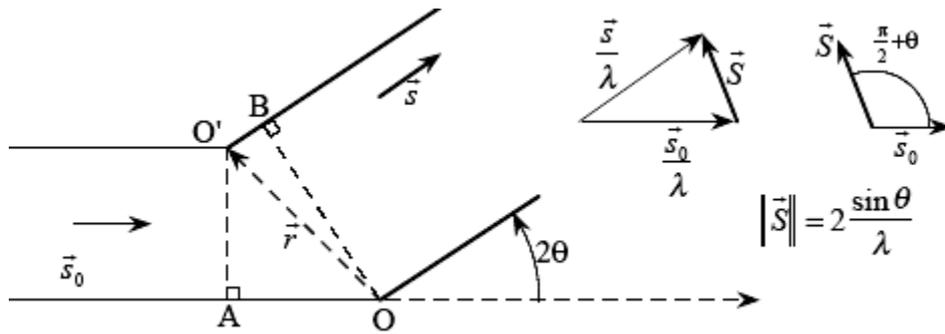


Figure I-7 : Interférence entre deux ondes diffusées en O et en O'.

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

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (O'B - OA) = \frac{2\pi}{\lambda} (s - s_0) \cdot r \quad (\text{I-4})$$

Où :

- s et s_0 sont respectivement les vecteurs unitaires définissant les ondes incidentes et diffusées.
- λ est la longueur d'onde des rayons X.

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

$$\vec{S} = \frac{1}{\lambda} (s - s_0) \quad (\text{I-5})$$

et nous pouvons donc écrire :

$$\delta = 2 \cdot \pi \cdot S \cdot r \quad (\text{I-6})$$

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

$$I_{diff} = I_i r_0^2 p \int \rho(r) e^{i\delta} dr = I_i r_0^2 p \int \rho(r) e^{2i\pi S \cdot r} dr \quad (I-7)$$

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

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

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

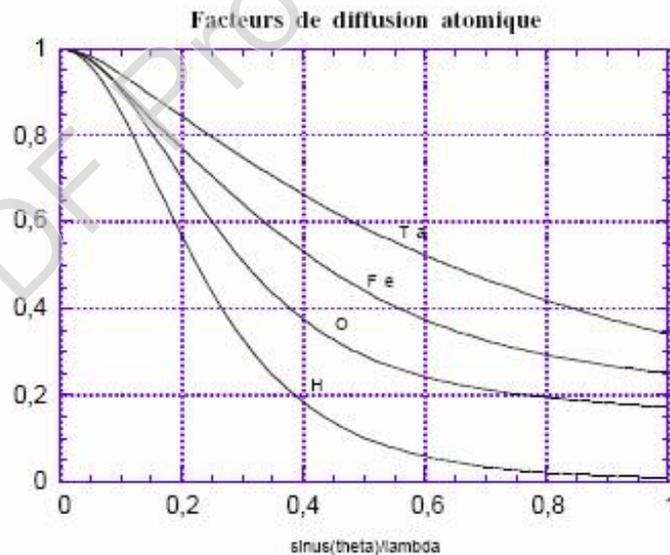


Figure I-8 : Facteurs de diffusion atomique pour quelques atomes (normalisés par rapport au nombre total d'électrons).

I-4-3-Le facteur de structure

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

$$F(S) = \sum_{\text{atomes } i} f_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi S \cdot r_i} \quad (\text{I-8})$$

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

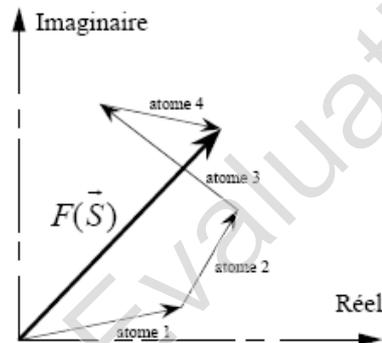


Figure I-9 : Représentation du facteur de structure dans le plan complexe, somme des contributions de chacun des atomes.

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

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

I-4-4-Le facteur de température

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

$$F(S) = \sum_{\text{atomes } i} f_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi S \cdot r_i} e^{-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (\text{I-9})$$

Où B_i est le facteur de température isotrope de l'atome i . Pour une distribution générale, anisotrope, de l'atome autour de sa position d'équilibre, il faut 6 coefficients pour définir dans l'espace l'ellipsoïde de vibration de l'atome. Le facteur de structure s'exprime alors (Willis et Pryor (1975)) [30] :

$$F(S) = \sum_{\text{atomes } i} f_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi S \cdot r_i} e^{-2\pi^2 t SB_i S} \quad (\text{I-10})$$

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

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

I-4-5-Le facteur de forme

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

$$A(S) = \sum_{\text{maille } j} \sum_{\text{atomes } i} f_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi S \cdot (r_i + R_j)} e^{-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (\text{I-12})$$

Soit :

$$A(S) = \left(\sum_{\text{maille } j} e^{2i\pi S \cdot R_j} \right) \left(\sum_{\text{atome } i} f_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi S \cdot r_i} e^{-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \right) = F(S) \sum_{\text{maille } j} e^{2i\pi S \cdot R_j} \quad (\text{I-13})$$

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

$$D = \sum_{\text{maille } j} e^{2i\pi S \cdot R_j} \quad (\text{I-14})$$

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

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

Où :

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

Le vecteur de diffusion S est alors noté h dans le réseau réciproque :

$$h = ha^* + kb^* + lc^* \quad (\text{I-15})$$

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

En fait, cette expression de $h = ha^* + kb^* + lc^*$, pour laquelle il y a diffraction, correspond à une condition de réflexion du faisceau incident sur un plan dense du cristal, le vecteur h étant perpendiculaire à ce plan dense.

I-4-6-Expression de l'intensité diffractée

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

$$I = \frac{\lambda^3 e^4}{m^2 c^4} N_{\text{mailles}} LPTEF(h) \quad (\text{I-16})$$

Où :

- ✓ L est le facteur de Lorentz (McIntyre et Stansfield (1988)) [31].
- ✓ P est le facteur de polarisation (Kahn *et al.* (1982)) [32].
- ✓ T est le facteur de transmission qui reflète la faculté qu'a le cristal à absorber les rayons X
- ✓ E est le facteur d'extinction, qui dépend de la qualité du cristal et de l'intensité de la réflexion considérée.

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

Il y a deux composantes d'extinction :

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

I-5-DETERMINATION DE STRUCTURE « CLASSIQUE »

I-5-1-Problème de la phase

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

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

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

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

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

Où :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I-5-4-Les méthodes directes

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

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

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

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

I-5-5-Affinements des structures

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

Les affinements des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotopiques et anisotropiques sont réalisés par la méthode de moindres carrés [33] en minimisant l'expression :

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

Où

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

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

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

Avec :

F_0 est le facteur de structure observé.

F_c le facteur de structure calculé.

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

Avec :

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

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

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

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

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

$\sigma(I)$: Déviation standard de I.

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

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

w : poids de la réflexion.

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

P est le facteur d'instabilité [34]

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

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

I-6-CORRECTION APPOREE AUX INTENSITES MESUREES

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

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

I-6-1-La correction de polarisation

La polarisation provient des réflexions successives sur le monochromateur et sur l'échantillon et dépend du dispositif mis en œuvre et de l'angle avec lequel le faisceau est diffracté [35]. Sans monochromateur, le facteur de polarisation dû à la diffraction sur les plans réticulaire pour les rayons X est :

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

Où

2θ est l'angle de diffraction .

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

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

Où

$2\theta_m$ est l'angle de diffraction du monochromateur.

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

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

I-6-2-La correction de Lorentz

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

L'expression de L dépend de la méthode de diffraction utilisée. La correction de Lorentz intervient dans l'uniformité de la durée de diffraction des taches. Pour la méthode équatoriale qu'on appelle aussi méthode cône plate adoptée par le diffractomètre utilisé, l'expression de L est la suivante [36] :

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

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

I-6-3-La correction d'absorption

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

$$\sigma_a(\lambda) = \sigma_d(\lambda) + T(\lambda) \quad (\text{I-36})$$

Avec :

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

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

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

Entre ces discontinuités.

$$T(\lambda) = KZ^4 \lambda^3 \quad (\text{I-37})$$

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

PDF Pro Evaluation

Chapitre II

**Etude de la conformation moléculaire
à partir des méthodes de mécanique
quantique (DFT)**

II-1-INTRODUCTION

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour density functional theory) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique.

L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

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

Avec l'arrivée de la mécanique quantique il y a un demi-siècle, cette analogie apparut sérieusement déficiente. En effet, un principe de base de la mécanique quantique est le principe d'incertitude d'Heisenberg, qui établit qu'il n'est pas possible de déterminer simultanément à la fois la position précise d'un électron et sa quantité de mouvement. En d'autres termes, la nature est telle que nous ne pouvons déterminer la trajectoire exacte d'un électron. Le mieux que nous puissions faire est de décrire la distribution qui donne la probabilité de trouver un électron dans n'importe quelle région autour du noyau. C'est ce que fait la mécanique quantique [37]: une orbitale atomique est définie comme une fonction d'onde à un électron, ψ . A chaque point de l'espace un nombre est associé dont le carré est proportionnel à la probabilité de trouver un électron à cet endroit. Cette fonction de probabilité correspond au concept plus pratique de distribution de densité électronique.

II-2-Théorie de la fonctionnelle de la densité

II-2-1-Problème à N électrons

Hamiltonien

Intéressons-nous à un système quantique non relativiste composé de N électrons, de coordonnées \vec{r}_i et de spin s_i , de M noyaux placées en \vec{R}_α , et de charge Z_α . ces espèces interagissant par le biais de l'interaction coulombienne

$w_{ee}(r_{ij}) = 1/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Pour d'écrire ce système nous avons l'expression suivante

de l'hamiltonien électronique dans l'approximation de Born-Oppenheimer, en unités atomiques.

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

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

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

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (\text{II-2})$$

Où :

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

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_i s_i, \dots, \vec{r}_j s_j, \dots, \vec{r}_N s_N) = -\Psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_j s_j, \dots, \vec{r}_i s_i, \dots, \vec{r}_N s_N) \quad (\text{II-3})$$

Nous pouvons réécrire l'hamiltonien en terme d'opérateurs en passant par les expressions en seconde quantification [38] :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne}, \quad (\text{II-4})$$

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

$$[\hat{\psi}_{\sigma_1}(\vec{r}_1), \hat{\psi}_{\sigma_2}^{\dagger}(\vec{r}_2)] = \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \quad (\text{II-5})$$

Avec :

σ la variable de spin

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \nabla^2 \hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II-6})$$

$$\hat{W}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \hat{\psi}_{\sigma_1}^\dagger(\vec{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_2}^\dagger(\vec{r}_2) w_{ee}(r_{12}) \hat{\psi}_{\sigma_2}(\vec{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_1}(\vec{r}_1) \quad (\text{II-7})$$

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \hat{\psi}_{\sigma}^\dagger(\vec{r}) v_{ne}(\vec{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r}). \quad (\text{II-8})$$

En réarrangeant l'équation (II.2), il est possible d'obtenir une expression approchée de l'énergie totale E_{app} à partir d'une fonction d'onde approchée $|\Psi_{\text{app}}\rangle$:

$$E_{\text{app}} = \frac{\langle \Psi_{\text{app}} | \hat{H} | \Psi_{\text{app}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{app}} | \Psi_{\text{app}} \rangle}. \quad (\text{II-9})$$

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

$$|\Psi_{\text{app}}\rangle = \sum_k c_k |\Psi_k\rangle. \quad (\text{II-10})$$

Maintenant si nous nous intéressons à :

$$\begin{aligned} \int \Psi_{\text{app}} (\hat{H} - E_0) \Psi_{\text{app}} &= \sum_k \sum_{k'} c_k^* c_{k'} \int \Psi_k^* (\hat{H} - E_0) \Psi_{k'} \\ &= \sum_k \sum_{k'} c_k^* c_{k'} (E_{k'} - E_0) \int \Psi_k^* \Psi_{k'} \\ &= \sum_k c_k^* c_k (E_k - E_0) \geq 0 \end{aligned} \quad (\text{II-11})$$

Avec :

E_0 l'énergie de l'état de plus basse énergie et de $|c_k|^2 \geq 0$. nous avons donc une démonstration du principe variationnel qui donne d'abord $E_{\text{app}} \geq E_0$, mais aussi la manière de trouver la meilleur fonction d'onde approchée, car si $E_{\text{app}} = E_0$, alors $|\Psi_{\text{app}}\rangle = |\Psi_0\rangle$. Ainsi, en principe, une minimisation de l'énergie parmi toutes les fonctions d'onde permises, est censée donner l'énergie ainsi que la fonction d'onde de

l'état de plus basse énergie. En pratique [39], des fonctions d'onde test sont utilisées et s'écrivent comme combinaison linéaire de fonction de base (par exemple des fonction de Slater (STO) des gaussiennes (GTO), ou des ondes planes (PW)). Pour une revues des avantages et inconvénients des différentes possibilités offertes concernant le choix de base, il est possible de se référer par exemple, au travail de Marx et Hutter [40].

Théorème de Hellmann-Feynman

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

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda'} \langle \Psi_{\lambda'} | \hat{H}_\lambda | \Psi_{\lambda'} \rangle \Big|_{\lambda'=\lambda} + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (\text{II-12})$$

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

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle, \quad (\text{II-13})$$

A condition que $|\Psi_\lambda\rangle$ soit une solution exacte ou entièrement variationnelle l'équation de Schrödinger. Par exemple, nous avons simplement accès au forces agissant sur le noyau placé en \vec{R}_α à partir de l'hamiltonien (II.1), grâce à :

$$-\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_\alpha} = \langle \Psi | -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}_\alpha} | \Psi \rangle. \quad (\text{II-14})$$

En rajoutant le terme d'interaction noyau-noyau à l'équation (II-1), il est possible d'obtenir les forces exercées par le système sur le noyau α comme l'électrostatique est capable de la prédire. Trouver la structure d'équilibre d'une molécule solide est envisageable en variant toutes les positions nucléaires jusqu'à un minimum d'énergie et lorsque.

$$\partial E / \partial \vec{R}_\alpha = 0 \quad (\text{II-15})$$

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

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} \left| \hat{H}_\lambda \right| \Psi_\lambda \right\rangle + \text{C.C.} \quad (\text{II-16})$$

II-2-2-Approche chimique

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

C'est l'approche selfconsistante proposée par Hartree [41]. C'est un modèle de particules indépendantes, c'est-à-dire que les électrons se déplacent indépendamment et ne subissent l'effet des interactions électron-électron que par le biais d'un potentiel coulombien moyen. La nature fermionique des électrons est prise en compte dans l'approche Hartree-Fock (HF) [42] qui donne à la fonction d'onde la forme d'un produit antisymétrisé de fonctions d'ondes mono-électroniques, le déterminant de Slater [43]. Un des avantages de cette méthode SCF (pour "self consistent Field"), est qu'elle traite exactement le terme d'échange, qui prend la forme suivante pour des orbitales spatiales (la sommation sur les deux états de spin étant déjà effectuée) :

$$\begin{aligned} E_x^{HF} &= -\frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} K_{ijji} \\ &= -\frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) w_{ee}(r_{12}) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad (\text{II-17})$$

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

$$\begin{aligned}
 E_H &= \frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} J_{ij} & (II-18) \\
 &= \frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i^*(\vec{r}_1) w_{ee}(r_{12}) \phi_j(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2).
 \end{aligned}$$

Malheureusement, cette approche néglige complètement les corrélations électronique (le terme de corrélation est d'ailleurs défini comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie HF). De nombreuses méthodes [39] basées sur une approche par fonction d'onde permettent d'inclure ces effets de corrélations, citons par exemple l'approche CI, MØller-Plesset et Coupled-Cluster.

II-2-3-Densité et Fonction d'onde

Comme nous l'avons vu la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_N s_N)$ contient toute l'information sur le système, mais avons-nous vraiment besoin de toute cette information ?

Cette quantité à $4N$ coordonnées est, de fait très difficile à calculer, à conserver, à appliquer voire même à imaginer. Ce qui nous intéresse en premier lieu, c'est plutôt l'énergie totale du système ou ses variations, ou bien encore les densités associées aux spins $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow . En regardant la densité électronique, définie comme :

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle \quad (II-19)$$

Où l'opérateur de densité s'écrit :

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_k \hat{\psi}_k^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}_k(\vec{r}), \quad (II-20)$$

L'interprétation de terme probabiliste est que $n(\vec{r}) d^3 r$ est la probabilité de trouver un électron dans un élément de volume $d^3 r$ autour du point \vec{r} nous passons ainsi

à une quantité qui ne dépend que de trois coordonnées de l'espace au lieu des 4N coordonnées utilisées dans la fonction d'onde

II-2-4-La densité comme variable de base

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

$$\hat{n}_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_k \hat{\psi}_k^\dagger(\vec{r}_1) \hat{\psi}_k(\vec{r}_2) \quad (\text{II-21})$$

$$\hat{n}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_3, \vec{r}_4) = \sum_{k,l,m,n} \hat{\psi}_k^\dagger(\vec{r}_1) \hat{\psi}_l^\dagger(\vec{r}_2) \hat{\psi}_m(\vec{r}_3) \hat{\psi}_n(\vec{r}_4), \quad (\text{II-22})$$

Avec :

En particulier le terme diagonal

$$\begin{aligned} \hat{n}_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) &= \hat{n}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2) : \\ \hat{n}_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) &= \hat{n}(\vec{r}_1) \hat{n}(\vec{r}_2) - \hat{n}(\vec{r}_1) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \end{aligned} \quad (\text{II-23})$$

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

$$\begin{aligned} \hat{T} &= -\frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 [\nabla_{\vec{r}_2}^2 \hat{n}_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)]_{\vec{r}_2=\vec{r}_1} \\ \hat{W}_{ee} &= \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \hat{n}_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2) w_{ee}(r_{12}) \\ \hat{V}_{ne} &= \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (\text{II-24})$$

Il est alors légitime de penser qu'il est possible de décrire l'énergie totale et d'autre observable en terme de fonctionnelle de la densité, dans le cas de système simples tels que le gaz homogène d'électrons. La généralisation aux systèmes inhomogènes telle que l'approche statique des atomes ou des molécules et moins satisfaisante, et ce malgré des

tentatives [44] comme la méthode $X\alpha$ de Slater sans justification théorique absolue. La question fondamentale qui reste alors posée est prouver que la densité électronique peut servir de variable basique dans une théorie qui reposerait, comme dans l'approche par fonction d'onde sur un principe variationnel il faudra attendre qui reposerait comme dans l'approche par fonction d'onde sur un principe variationnel il faudra attendre les travaux de Hohenberg et khon [45] pour enfin obtenir une preuve de l'existence de ce principe

II-2-5-Théorème de hohenberg et khon

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

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

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

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

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

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (\text{II-25})$$

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

$$\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi \rangle + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r})n(\vec{r}), \quad (\text{II-26})$$

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

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle\Psi|\hat{T} + \hat{W}_{ee}|\Psi\rangle = \langle\Psi_n^{\min}|\hat{T} + \hat{W}_{ee}|\Psi_n^{\min}\rangle, \quad (\text{II-27})$$

Où :

$|\Psi_n^{\min}\rangle$ est la fonction d'onde délivre le minimum de l'énergie à une densité n fixée. Finalement, si on minimise sur tous les densités n à N électrons avec le potentiel externe fixe il vient :

$$E = \min_{n \rightarrow N} \left\{ F[n] + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r})n(\vec{r}) \right\}. \quad (\text{II-28})$$

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

$$\delta \left\{ F[n] + \int d\vec{r} v_{ne}(\vec{r})n(\vec{r}) - \lambda \int d\vec{r} n(\vec{r}) \right\} = 0, \quad (\text{II-29})$$

Conduisant à l'équation d'Euler suivante

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{ne}(\vec{r}) = \lambda. \quad (\text{II-30})$$

Ainsi le potentiel externe peut être déterminé à partir de la densité de l'état fondamental . A noter que la généralisation aux cas des densités polarisées en spin est triviale, en effet rein n'empêche la substitution directe dans l'équation (II-26) de la contrainte fixée sur n par une contrainte fixée sur n_σ [47] malheureusement la fonctionnelle $F(n)$ est difficile à approcher directement et notamment sa partie cinétique. Par exemple nous pouvons penser à la fonctionnelle de thomas-fermi voire a rajouter un

terme de gradient mais c'est encore insuffisant pour obtenir des résultats quantitatifs c'est grâce à une idée simple mais ingénieuse de Khon et Sham [48] qu'une solution à ce problème a été trouvée.

II-2-6-Approche Khon Sham

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

Pour un système sans interaction le terme \hat{W}_{ee} disparaît dans l'équation (II-27) il reste pour F(n)

$$T_s[n] = \min_{\Phi \rightarrow n} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle = \langle \Phi_n^{\min} | \hat{T} | \Phi_n^{\min} \rangle. \quad (\text{II-31})$$

Bien que l'on cherche parmi toutes les fonctions d'onde à N-électrons antisymétrique dans l'équation précédente la fonction d'onde $|\Phi_n^{\min}\rangle$ qui sera pour une densité donnée une fonction d'onde sans interaction typiquement elle sera un déterminant de Slater ou une combinaison d'un petit nombre de déterminants avec potentiel effectif $v_s(\vec{r})$ tel que

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) = \lambda_s. \quad (\text{II-32})$$

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

$$F[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (\text{II-33})$$

Une équivalence des équations (II.30) et (II.33) est obtenue si et seulement si :

$$v_s(\vec{r}) = v_{ne}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hxc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (\text{II-34})$$

Où :

Pour des raisons de compacité nous écrivons ;

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

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

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + E_{ee}[n] - E_H[n], \quad (\text{II-35})$$

Où sont donnée les fonctionnelles exactes cinétiques

$$T[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} | \Psi[n] \rangle \text{ et d'interaction } E_{ee}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle. \text{ En}$$

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

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

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

$$(\hat{T}_s + \hat{V}_s)|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle, \quad (\text{II-36})$$

Où les opérateurs sont définies à partir des équations (II-31) et (II-34)

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

$$E = \min_{n \rightarrow N} \left\{ \min_{\Phi \rightarrow n} \left\{ \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \right\} + E_{Hxc}[n] + \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ne}(\vec{r}) \right\}. \quad (\text{II-37})$$

Qui peut se réécrire aussi

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - E_H[n] + E_{xc}[n] - \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{xc}(n(\vec{r})) \quad (\text{II-38})$$

Enfin il est bon de rappeler que la méthode KS est exacte autrement dit si la fonctionnelle $E_{xc}[n]$ exacte était connue, nous aurions une description exacte de tous les effets physiques de l'interaction électronique incluant évidemment les effets de corrélation de longue portée responsable des forces de dispersion il reste cependant à approcher cette fonctionnelle de la manière la plus précise possible.

II-2-7-Fonctionnelles d'échange-corrélation

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

II-2-8-Définition des termes

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

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (\text{II-39})$$

Avec : une contribution d'échange :

$$E_x[n] = \langle \Phi[n] | \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle - E_H[n] \quad (\text{II-40})$$

Et de corrélation :

$$E_c[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Phi[n] \rangle. \quad (\text{II-41})$$

C'est donc une définition totalement différente de l'énergie de corrélation des méthodes post HF [39] par exemple qui est donnée par $E_c = E^{\text{exact}} - E^{\text{HF}}$ l'énergie de corrélation contient ici une contribution d'énergie cinétique et potentielle toujours négative [47]

$$E_c[n] = T_c[n] + U_c[n] = (T[n] - T_s[n]) + E_{ee}[n] - (E_H[n] + E_x[n]). \quad (\text{II-42})$$

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

$v_H[n]$ du potentiel KS [49] malheureusement les équation (II-40) et (II-41) ne donnent pas vraiment d'interaction quant à la construction pratique d'approximation de ces fonctionnelles c'est la méthode d'intégration de la constante de couplage par connexion adiabatique [47] (et préférence à l'intérieur) qui va vous permettre d'approcher ces fonctionnelles.

II-2-9-Codes de DFT

Un code de DFT est caractérisé par :

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

II-2-10-Présentation de quelques fonctionnelles de la DFT

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

Tableau II-1 : Quelques fonctionnelles d'échanges disponibles et utilisées dans la chaîne de programme Gaussian 2003.

Nom	Description	Mots clés
VWN	La fonctionnelle de corrélation Vosko, Wilk, et Nusaire 1980 est bien appropriée pour traiter des gaz d'électron uniforme souvent connu sous le nom de densité de spin local (LSD) .	VWN5
LYP	La fonctionnelle de corrélation Lee Yang et Parr associe à la fois des termes locaux et non-locaux.	LYP
Becke 1988	La fonctionnelle Becke 1988 associe le terme d'échange avec des corrections portant sur le gradient de densité.	HFB

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

II-2-11-Présentation de quelques jeux de bases utilisés par le code de Gaussian 2003

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

Nous citons quelques jeux de bases utilisés dans la chaîne de programme Gaussian 2003 [25] (Tableau II-2) :

Tableau II-2 : Quelques jeux de bases utilisés dans Gaussian 2003.

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

II-3-Conclusion

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

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

Au cours de ce travail nous avons utiliser la méthode de DFT en usant des possibilités du logiciel Gaussian 2003 [25] pour l'obtention de la confirmation géométrique calculée et des modes de vibrations internes de la molécule du diiodochloromésithylène tout cela à l'aides de base gaussienne LANL2DZ et des fonctionnelles MPW1PW91,B3LYP respectivement.

Chapitre III

Rappels bibliographiques sur des structures de quelques cristaux moléculaires

III-1-INTRODUCTION

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

Dans cette famille de produits, de nombreux cas où existe une phase haute température où les molécules se réorientent par des sauts discrets entre plusieurs positions dans le plan défini par le cycle. Nous citerons le cas des cyclopentanes, cyclobutanes, thiacyclohexanes, cyclohexanols, thiophène... et plus particulièrement celui du benzène et de ses dérivés penta ou hexasubstitués.

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

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

III-2-1-Sources de quelques produits aromatiques

Les produits aromatiques sont essentiellement issus du charbon et du pétrole. La distillation de certains pétroles fournit des fractions riches en benzène et toluène. Le craquage thermique du charbon à l'abri de l'air vers 1000 °C fournit du benzène, du toluène, des xylènes, du naphthalène.... (figure III-1)

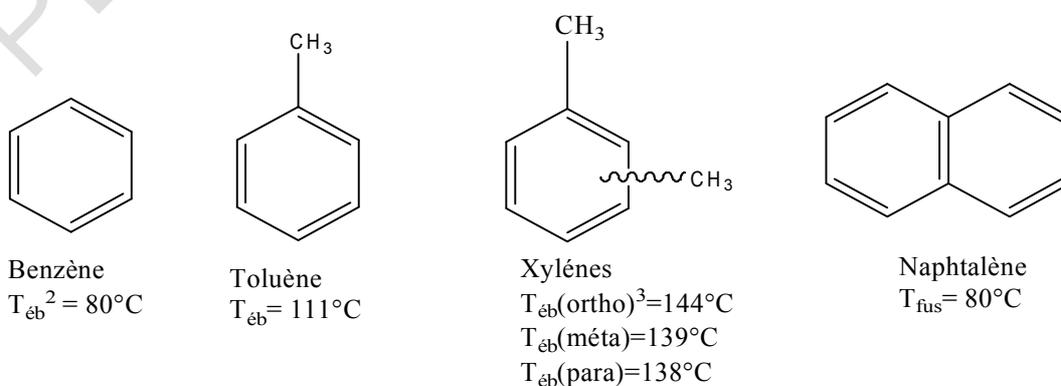


Figure III-1: Quelques hydrocarbures aromatiques obtenus à partir du charbon et du pétrole à partir de 1000° C

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

III-2-2 Résultats de quelques structures cristallines de produits aromatiques

• L'hexaméthylbenzène (HMB): $C_6(CH_3)_6$

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

En 1929, K. Lonsdale [50] a montré que la structure cristalline de l'hexaméthylbenzène cristallise dans le groupe d'espace P-1 et prouvait que les atomes du cycle benzénique sont arrangés suivant un anneau en forme d'hexagone avec des liaisons Car-Cm=1.48Å. Les paramètres de la maille :

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

Ce travail structural du HMB est repris en 1937 Pauling [51] à partir de la diffraction des électrons pour proposer des longueurs de liaison Car-Cm= 1.54 Å. Brockway en 1939 [52] en reprenant le travail structural sur le HMB propose des longueurs Car-Car=1.39 Å et Car-Cm=1.53 Å et confirme le réseau triclinique.

Tulinsky en 1958 [53] confirmait la structure de Brockway dans le groupe d'espace p-1 et une molécule par maille avec :

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

En 1969, l'étude structurale à partir de la diffraction des neutrons a été reprise par Hamilton & al. [57] [54]. Afin de préciser les positions des atomes d'hydrogène des groupements méthyles. La résolution structurale cristalline du HMB à la température 130 K propose les longueurs de liaison suivantes :

$$C-H= 1.10 \text{ \AA} \quad C_{ar}-C_m=1.506 \text{ \AA}.$$

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

• **La structure cristalline de l'haxachlorobenzène (HCB)**

Tulinsky & al. (1958) [53] ont confirmé les résultats structuraux établis en 1931 par K. Lonsdale [55] sur le HCB qui cristallise dans système monoclinique P21/c avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 8.080 \text{ \AA} & b &= 3.87 \text{ \AA} & c &= 16.365 \text{ \AA} \\ \beta &= 116^\circ 43' & Z &= 2 \end{aligned}$$

Le cycle benzénique trouvé a une forme pseudo – hexagonale avec des distances Car-Cl= 1.70 Å et Car-Car= 1.39 Å. Les plans moyens moléculaires font un angle de 20° par rapport à la direction [010]. Comme déjà observé dans l'hexaméthylbenzène pour les groupements méthyles, les atomes de chlore oscillent alternativement par rapport au plan moyen de la molécule avec des écarts de 0.1 Å par rapport à ce dernier.

• **Le dibromodurène(DBD)**

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

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

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

• **Le dichlorodurène (DCD) : 3,6-dichloro -1, 2, 4, 5-tétraméthylbenzène**

Messenger & al. [56] ont trouvé que la structure cristalline du DCD cristallise dans le système monoclinique (P21/a) à 122 K avec les paramètres :

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

La molécule du dichlorodurène occupe trois sites équivalents avec possibilité de saut d'un site à l'autre, les trois substituants indépendants devenant une distribution statistique d'un atome de chlore et de deux atomes de carbone méthyle pour donner une

symétrie moléculaire sensiblement hexagonale. Chacun de ses sites est occupé par $1/3\text{CL}$ et $2/3\text{C}$ (carbone méthyle) ce qui donne un désordre total pour cette molécule.

• Le dibromomésithylène (DBM)

Parmi les composés de dihalogénomésithylène déjà étudiés par notre groupe en collaboration avec le groupe de Rennes dirigé par la professeur J. Meinnel, la structure du dibromomésithylène a été résolue par la diffraction des neutrons à la température 120 K et 14 K en 2002 [57]. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ avec quatre molécules par maille.

• Le dnitromésithylène (DNM)

Brihi & al. (2008) [58] a trouvé que la structure cristalline du DNM à la température ambiante cristallise dans le système orthorhombique ($P2_12_12_1$) avec quatre molécules par maille. La structure du DNM est plane et ordonnée. Les paramètres de la maille sont :

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

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

Des études similaires toujours par ce groupe (groupe de Rennes), dont nous faisons partie, sont en cours sur des produits isotypes tels que le diiodomésithylène (DIM) et le dichloromésithylène (DCM.) Des études préliminaires trouvent que le diiodomésithylène présentent plusieurs phases. A la température ambiante le DIM cristallise dans le système monoclinique avec quatre molécules par maille

• Le dibromonitrotoluène (DBNT)

M.A.MEDJROUBI (2008) [59] a montré à partir de la diffraction des rayons X à 293 K que la structure du DBNT cristallise dans le système triclinique ($P-1$) avec deux molécules par maille et les paramètres :

$$a = 8.898(5)\text{Å} \quad b = 9.535(5)\text{Å} \quad c = 11.044(5)\text{Å}$$
$$\beta = 89.810^\circ \quad Z = 2$$

Il ya aussi des travaux sur des produits trihalogénomésithylènes (THM), tels que le tribromomésithylène [TBM], le trichloromésithylène [TCM] et le triiodomésithylène [TIM] [60] ont fait l'objet d'étude intensive par le groupe dirigé par le Professeur J. Meinnel de l'université de Rennes 1 en collaboration avec notre groupe de l'université de Constantine pour mieux comprendre le comportement du radical méthyle, et l'effet de l'encombrement stérique qu'engendre cette substitution par des halogènes (I, Br, I). Les THM présentent deux particularités principales qui ont motivé leurs études :

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

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

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

- Les études de mécanique quantique faites à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur le triiodomésithylène (TIM) proposent deux conformations possibles. Une conformation C_{3h} et une conformation C_s plus proche de la conformation expérimentale trouvée à basse température (15 K) à partir de la diffraction des neutrons.
- Les mêmes études entreprises sur le trichloromésithylène (TCM) ont conduit à la conformation C_{3h} (calculs théoriques) identique à la structure expérimentale trouvée à la température ambiante à partir de la diffraction des rayons X.

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

• **Letrichlorotrifluorobenzène (TCTFB): 1, 3, 5-trichloro-2,4,6-trifluorobenzene**

Les études faites par Chaplot [61] en 1981 à partir de la diffraction des rayons X et des neutrons, à la température ambiante montrèrent que le TCTFB cristallise dans le système hexagonal (P63/m) avec deux molécules par maille et les paramètres donnés :

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

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

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

• **Le trichlorotribromobenzène (TCTBB): 1, 3, 5-trichloro-2,4,6-tribromobenzene**

A la différence du produit isotype TCTFB étudié par Chaplot en 1981, le tribromotrichlorobenzène [57] est une structure qui présente un désordre total d'origine a priori dynamique où chacun des sites est occupé à la fois par du chlore et du brome.

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

$$\begin{aligned} a &= 8.231 (3) \text{ \AA} & b &= 3.941(1) \text{ \AA} & c &= 16.948 (6) \text{ \AA} \\ \beta &= 116.82(2)^\circ & Z &= 2 \end{aligned}$$

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

Chapitre IV

Structure cristalline et conformation moléculaire du diiodochloromésithylène

PDF Pro Evaluation

IV-1-INTRODUCTION

Le modèle cristallin tel que nous le connaissons aujourd'hui est né grâce à la cristallographie. Cette branche des sciences physiques étudie plus particulièrement les caractéristiques géométriques, la forme et la formation des cristaux à l'échelle atomique.

En effet, elle permet de fournir des informations plus importantes sur les positions atomiques dans la maille, les distances inter-atomiques, les angles de liaison, les angles des torsions et les facteurs d'agitation thermique. Elle est aujourd'hui l'une des outils les plus importantes pour la description des cristaux.

Lors des dernières années, des travaux sur des produits halogéno-méthyle-benzène ont fait l'objet d'étude intensive, pour mieux comprendre le comportement du radical CH_3 .

Les cristaux de benzène hexasubstitués présentent souvent une tendance à un empilement de molécules parallèles entre elle et appartiennent généralement au système monoclinique ou triclinique avec des groupes d'espace $P2_1/C$, $P-1$, $P2_1/m$.

Dans notre groupe, nous nous intéressons à l'examen de la structure cristalline, la conformation moléculaire et au comportement spectroscopique de certains dérivés du benzène. L'étude du diiodochlorométhylbenzène constituera l'essentiel de ce travail de thèse.

Au cours de ce travail nous avons déterminé d'une part la structure cristalline du diiodochlorométhylbenzène (DICM) à partir de la diffraction des rayons X à 293K et d'autre part la conformation moléculaire de ce composé à partir des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les résultats de calcul théorique obtenus à partir de la chimie quantique seront comparés aux résultats expérimentaux.

**IV-2-DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU
DIODOCHLOROMESITHYLBENZENE A PARTIR DES RX**

IV-2-1-Etude expérimentale

L'analyse et l'enregistrement des intensités des raies diffractées à partir des rayons X à la température ambiante par un monocristal ont été effectués sur le diffractomètre KAPPA CCD (NONIUS). C'est un appareil utilisé pour la détermination précise des paramètres de maille et l'analyse des composés monocristallins, il est constitué d'un goniomètre KAPPA, d'une source classique de rayons X (anode au molybdène) et d'un détecteur CCD bidimensionnel.

Tableau IV-1: résume les données expérimentales de la structure cristalline du diiodochlorométhylbenzène (DICM)

Données du cristal T=293K	
Formule chimique	C9 H9 I2 Cl1
Masse molaire	250.13
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	P -1
$a(\text{Å})$	9.432(5)
$b(\text{Å})$	9.473(4)
$c(\text{Å})$	9.804(5)
$\alpha(\text{Å})$	114.51(2)
$\beta(\text{Å})$	104.53(2)
$\gamma(\text{Å})$	119.461
$V(\text{Å}^3)$	568.2(6)
Z	2
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	1695
Taille du cristal (mm)	0.10x0.30x0.25
Densité calculée (Mg m^{-3})	2.32
Forme du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Blanche

F(000)	353.899
$\mu(\text{mm}^{-1})$	397.24
Collecte des données	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK α (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multiscan
Nombre de réflexions mesurées	3777
Nombre de réflexions indépendantes	2170
R_{int}	0.01
$\Theta_{min}(\text{°})$	2.504
$\Theta_{max}(\text{°})$	34.863
h	-13 \rightarrow h \rightarrow 13
k	-11 \rightarrow k \rightarrow 11
l	-14 \rightarrow l \rightarrow 14
Données de l'affinement	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	1695
Nombre de paramètres affinés (modèle 1)	80
Nombre de paramètres affinés (modèle 2)	156
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 3 \sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Non traités
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de <i>Chebychev</i> avec 3 paramètres (1.81 1.90 1.33)
Résolution de la structure	SIR92(Almore & al.,1994)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge & al.,2001)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin & al., 1996)

IV-2-2-Résolution et affinement de la structure

La localisation des atomes et l’affinement de la structure ont été effectués par les programmes respectifs SIR92 [22] et SHELX [21], disponibles dans l’interface WINGX [20].

Le programme SIR92, permet la résolution de la structure par les méthodes directes, il propose une interprétation du motif en affectant les atomes aux pics et permet de récupérer les résultats au format SHELX (.ins).

Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes de moindres carrés à matrice carrée et ont été exécutés avec le programme CRYSTALS [24]. Ils ont porté sur le facteur d’échelle, le paramètre d’extinction et les paramètres de positions et de déplacement atomique isotropique puis anisotropique sur tous les atomes de la molécule.

Les derniers cycles d’affinement ont été portés sur les taux d’occupation de tous les atomes conduisant à R= 4.0%, RW =3.6 % et S = 1.09

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

	Taux d’occupation fixée	Modèle 2 Taux d’occupation affiné (1/3 , 2/3)	Modèle 3 Taux d’occupation affiné (1/3)
R=	5.33	4.46	3.97
R _w =	5.48	4.65	3.56
S=	0.68	0.66	1.12
Densité résiduelle minimale $\Delta\rho_{min} \text{ e}\check{\text{A}}^{-3}$	-0.17	-0.20	-0.87
Densité résiduelle maximale $\Delta\rho_{max} \text{ e}\check{\text{A}}^{-3}$	0.27	0.21	0.81
$(\Delta/\sigma)_{max} =$	0.0856	0.0541	0.0080

.Les atomes d'hydrogènes n'ont pas été générés géométriquement car on a observé que la molécule y était positionnée de manière désordonnée en subissant une très forte agitation thermique, et il s'avère donc que le désordre est d'origine à priori soit dynamique, soit statique. Les mesures de RMN à l'état solide et à température ambiante montrent dans cette famille de composés (TCM, TIM et TBM), qu'il ya une évidence de la réorientation dynamique des molécules de $2\pi/6$ dans leurs plans, à des fréquences de l'ordre des MHz. Dans le composé de DICM, le désordre correspond donc à une réorientation de la molécule dans son plan de $2\pi/3$.

On doit donc envisager une redistribution à priori disproportionnée des sites occupés hypothétiquement par des atomes de brome et de l'iode ou des atomes de méthyle dans des proportions telles que le taux d'occupation de chaque site des substituants reste égal à un.

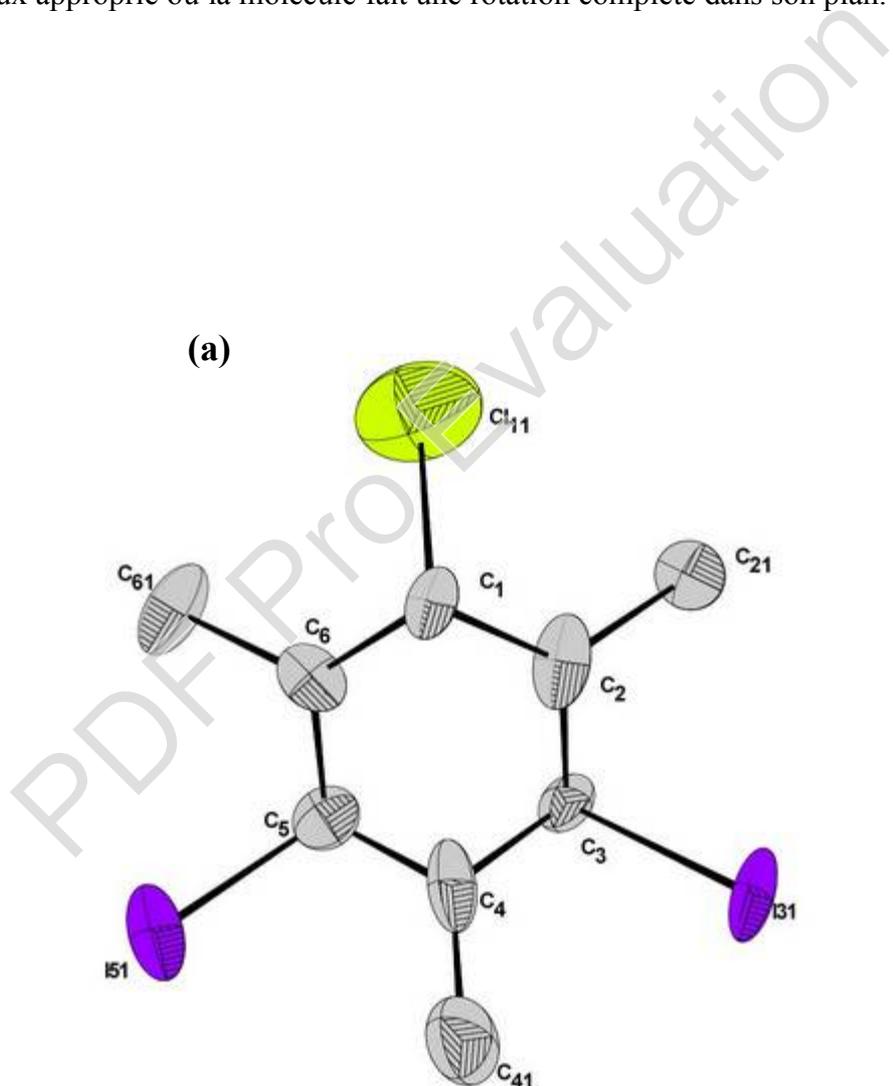
Des mesures de résonance quadripolaire nucléaire à 293 K ou une analyse structurale à basses températures par diffraction des rayons X ou des neutrons pourraient permettre de statuer sur la nature du désordre qui consiste en des sauts moléculaires de $2\pi/3$ dans le plan benzénique. On doit donc envisager une redistribution à priori disproportionnée des sites occupés hypothétiquement par des atomes de brome et de méthyle ou des atomes de méthyle dans des proportions telles que le taux d'occupation de chaque site des substituants reste égal à un.

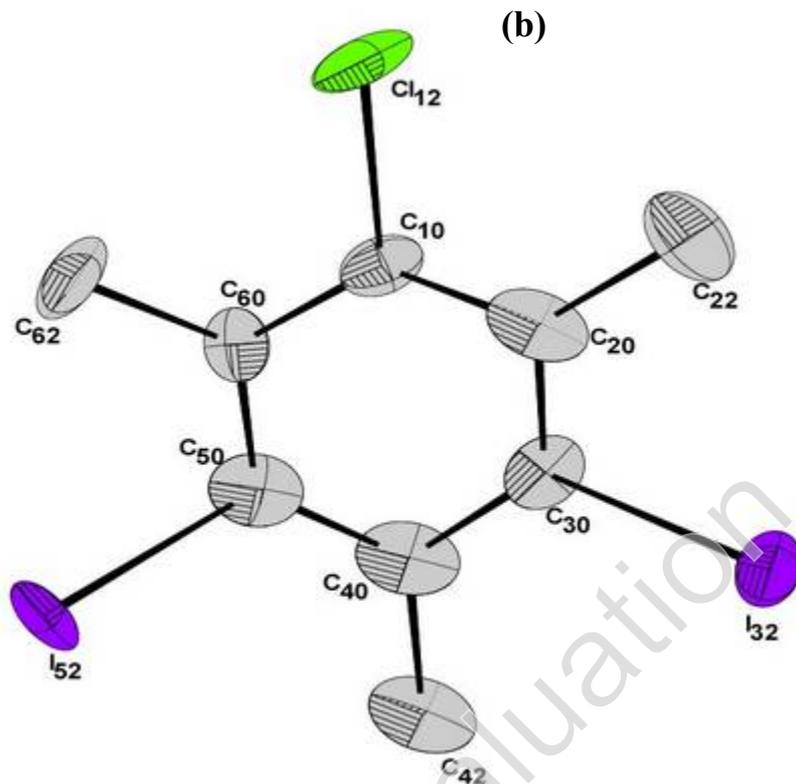
Modèle1 : Dans le premier modèle ou la molécule est supposée immobile , les affinements qui ont portés sur tous les paramètres à l'exception des facteurs d'occupation qui sont considérés fixes a conduit à $R= 5.33$ et $R_w=5.48$.

Modèle2 : Affinement dans le groupe d'espace P-1 en considérant l'unité asymétrique assimilée à une double molécules avec des rotations de $2\pi/3$ dans son plan : Dans ce cas de figure , la molécule fait des sauts de $2\pi/3$ perpendiculairement à son axe sénaire passant par son centre de gravité ou deux sites des halogènes sont occupés alternativement par des (Cl,I) dans des proportions (2/3,1/3) et le troisième site restant iode-iode est occupé dans des proportions identiques soit moitié moitié . les affinements menés en imposant des contraintes molles à des facteurs résiduels $R= 4.46$ et $R_w= 4.65$

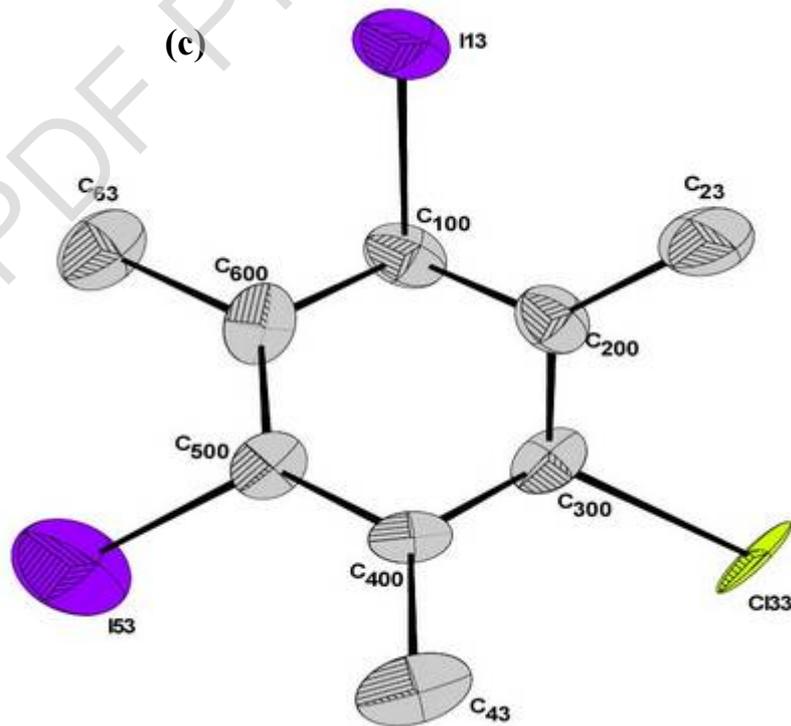
Modèle3 : Affinement dans le groupe d'espace P-1 en considérant l'unité asymétrique assimilée à une triple molécules avec des rotations de $2\pi/3$ dans son plan : Quand on tourne la molécule dans son plan moyen, toujours perpendiculairement par son axe sénaire de $2\pi/3$ et en imposant les taux d'occupation pour chacun des sites de $1/3$ et en imposant des contraintes molles le modèle moléculaire ainsi proposé converge vers des affinements de $R=3.95$ et $R_w=3.56$.

Dans la suite de notre discussion nous prenons en considération le modèle 3, qui présente non seulement les meilleurs facteurs de confiance $R=3.95$ et $R_w=3.56$ et un meilleur goodness $\sigma=1.09$ mais aussi qui se rapproche du modèle cristallographique le mieux approprié ou la molécule fait une rotation complète dans son plan.





Cycle 2



Cycle 3

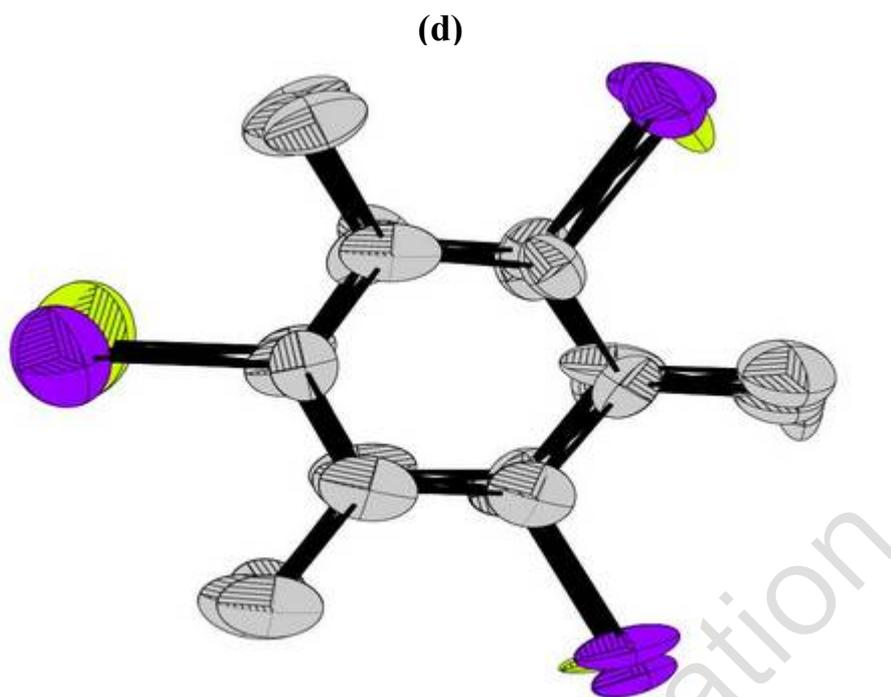


Figure IV-1 : Représentation de la molécule du DICM avec des taux d'occupations affinés dans le cas de la molécule faisant une rotation de $2\pi/3$.
Qui

IV-2-3-Discussion

Les figures IV-1 (a), IV-1 (b) et IV-1 (c) schématisent les trois molécules séparées après leurs superpositions ou leurs rotations de $2\pi/3$ pour donner la figure IV-1(d) représentant la superposition de ces molécules.

L'affinement de la structure cristalline du diiodochloromésithylène à température ambiante cristallise dans le groupe d'espace P-1 avec trois molécule par maille.

La longueur de liaison Car-I=2.10Å et la longueur de liaison Car-Cl=1.75Å répertoriées dans la littérature or il est trouvé après affinement que la longueur de liaison Car-I=2.08Å et Car-Cl=1.98Å ,ceci correspond à la valeur moyenne de la longueur de liaison [Car-I] plus [Car-Cl] qui est égale à 1.98Å d'où la confirmation de notre désordre .

La valeur moyenne statistique des angles de liaison endocycliques en face des halogènes est 123.88° et celle des angles toujours endocycliques en face des méthyles est 116.07° . Ces valeurs sont généralement très proches de ce qui est trouvé dans la littérature.

Tous les atomes sont contenus dans le plan de la molécule à l'exception de l'atome d'halogène Cl32 qui sort de ce plan moyen selon l'axe c de 0.208Å.

Comme il est généralement observé dans les produits trihalogénomésitylènes (TIM ,TCM,TBM) étudiés par notre groupe les halogènes et les méthyles forment des triangles.

Les distances de contact observées dans ces triangles sont Cl-Cl=3.86Å [3.61Å Van Der Waals] I-I=3.8394Å [4.30Å Van Der Waals] et Cm-Cm=4.47Å [3.70Å Van Der Waals] ce qui signifie que la cohésion du cristal sur une même couche est assurée par les interactions du type halogène-halogène .

Il est remarqué que le chlore Cl32 présenté un paramètre de déplacement de 0.359Å^2 très important comparé aux autres atomes de même nature (figure IV-1) .La même constatation est faite pour l'atome d'iode I31= 0.232Å^2 et le carbone méthyle C21= 0.107Å^2 .

L'empilement moléculaire se fait de façon antiferromagnétique selon l'axe cristallographique le plus court **a**. Les plus courtes distances interatomiques(inter-couches) Car-Car =3.697 Å [3.7Å Van Der Waals] qui sont de type π - π comparées à la distance Car-I= 3.7006Å [4.30Å Van Der Waals] conforte un empilement dictée par la fort interaction de type Car-Car.

Les angles que fait le plan moyen de la molécule avec les axes cristallographiques **a,b**, et **c** sont respectivement de $87.64^\circ, 88.48^\circ, 45.96^\circ$.

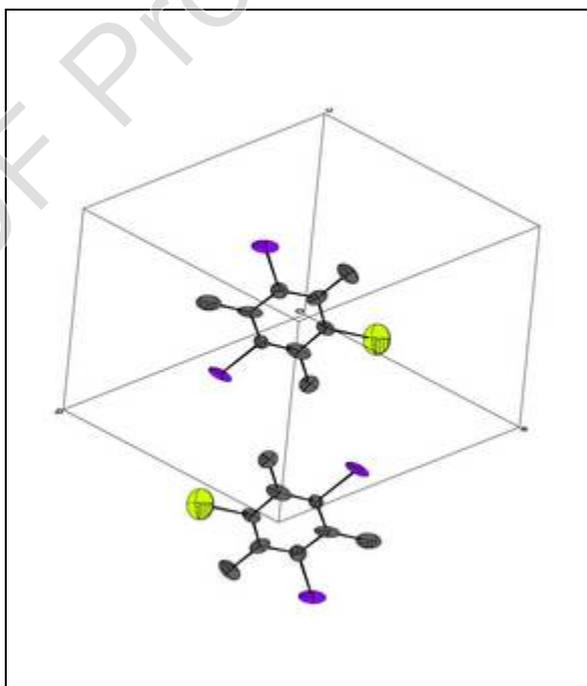
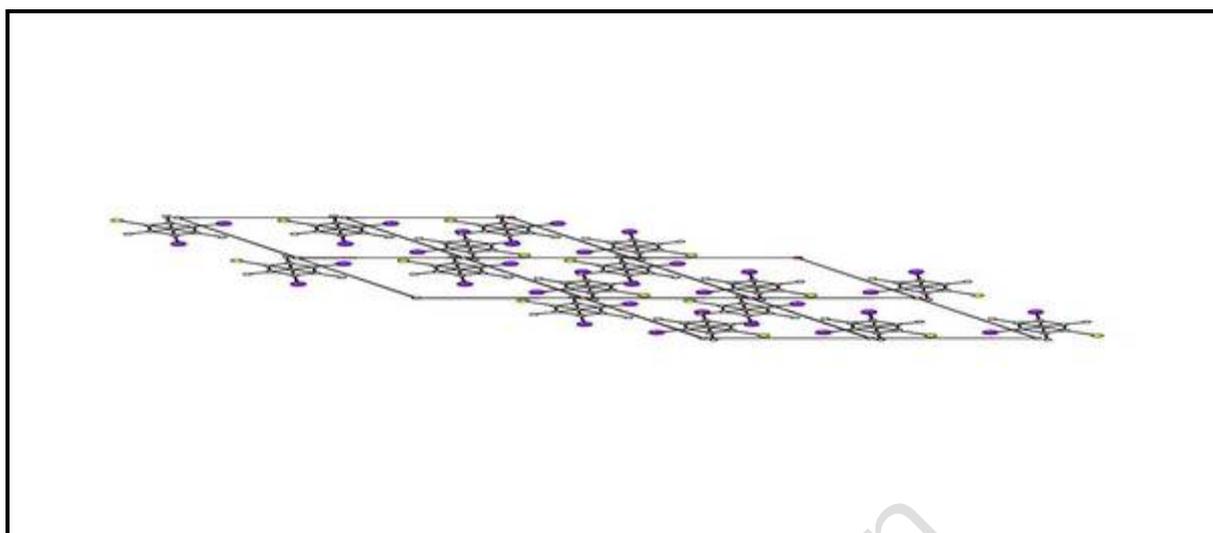
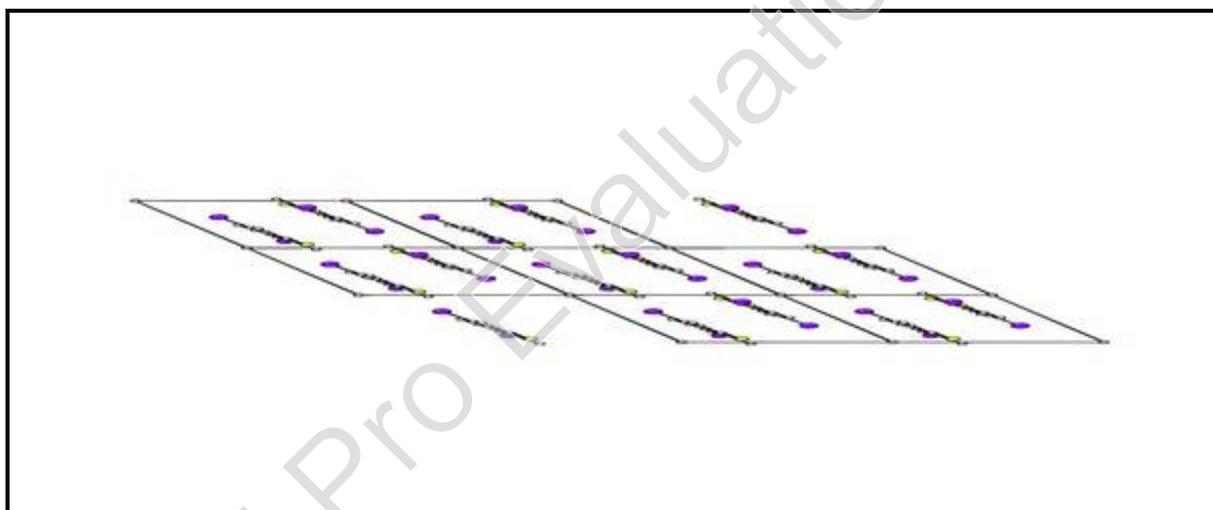


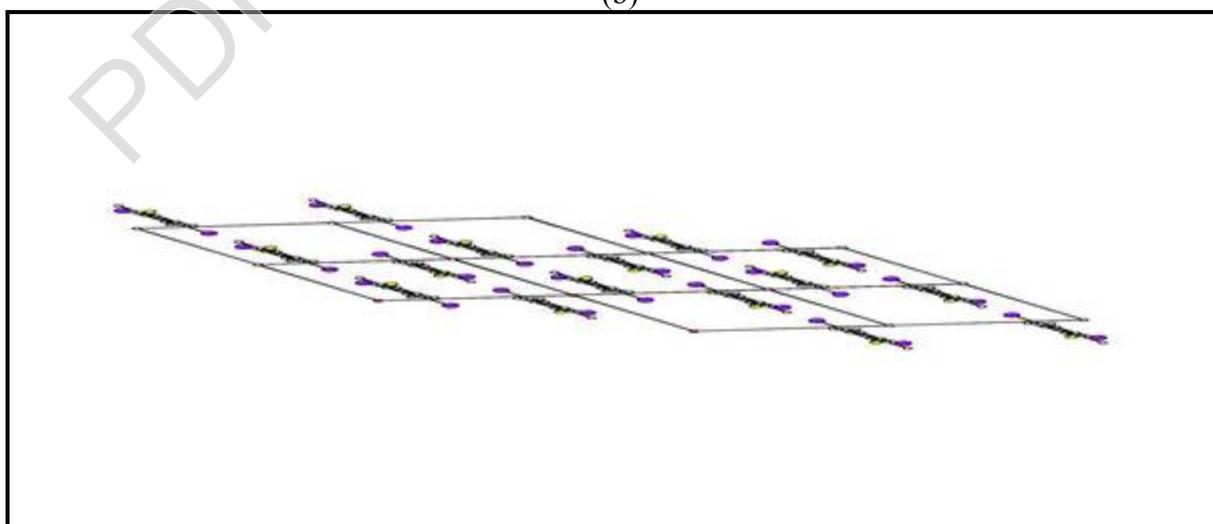
Figure IV-2 : vues de la molécule du DICM dans la maille .



(a)



(b)



(c)

Figure IV-3: Vues de la molécule du DICM suivant les directions : (a)[001] , (b)[010] , (c)[100]

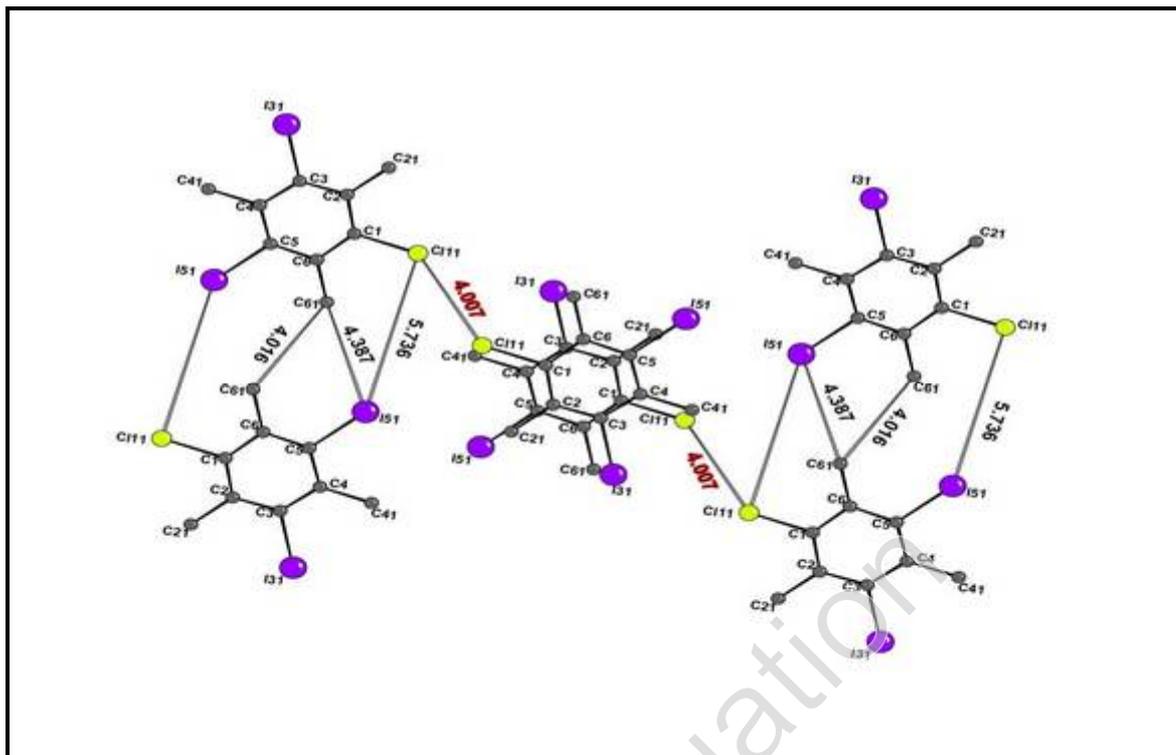


Figure IV-4 : Représentation d'une couche moléculaire avec les principales distances de contact .

IV-3-CONFORMATION MOLECULAIRE DU DICM A PARTIR DE LA DFT

Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont capables de trouver très précisément des conformations moléculaires et alors calculer les fréquences et les intensités de tous les modes normaux de vibration.

Les techniques de la DFT utilisant les fonctionnelles d'échange corrélation et les jeux de base disponibles conduisent à des prédictions de la conformation moléculaire à partir de l'optimisation de la géométrie des longueurs et angles de liaison.

Nous avons utilisé dans notre calcul deux fonctionnelles d'échange corrélation « B3LYP » et « MPW1PW91 » dans la chaîne de programme GAUSSIAN03 [25] et une base standard double zeta plus polafisation, précisément la LANL2DZ. Le programme permet également d'obtenir en plus du calcul d'optimisation de prédire les modes normaux de vibrations internes de ce composé.

IV-3-1-DESCRIPTION DE LA CONFORMATION MOLECULAIRE DU DICM

Dans les tableaux IV-3 et IV-4 sont rassemblés les principaux résultats obtenus par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et la baseLanl2DZ.

Tableau IV-3 : Angles de liaison (°) obtenus par la DFT pour la conformation moléculaire de DICM.

ANGLES (°)	B3LYP	MPW1PW91
	Lanl2DZ	
	C _s	
Cl11-C1-C2	117.68935	117.75271
Cl11-C1-C6	117.87178	117.95331
C2-C1-C6	124.43886	124.29398
C1-C2-C3	115.87355	115.94388
C1-C2-C21	122.42385	122.50622
C3-C2-C21	121.70260	121.54990
C2-C3-C4	123.76287	123.78405
C2-C3-I31	117.75900	117.77950
C4-C3-I31	118.47813	118.43645
C41-C4-C3	120.30167	120.22375
C41-C4-C5	123.22340	123.33689
C3-C4-C5	116.47492	116.43936
C4-C5-C6	123.23657	123.22281
C4-C5-I51	119.75983	119.78321
C6-C5-I51	117.00359	116.99398
C1-C6-C5	116.21323	116.31591
C1-C6-C61	122.08101	122.15438
C5-C6-C61	121.70576	121.52971
C2-C21-H213	111.88198	111.91587
C2-C21-H212	110.61520	110.55835
C2-C21-H211	110.61520	110.55835
C4-C41-H413	112.25970	112.21665
C4-C41-H412	110.70022	110.65550
C4-C41-H411	110.70022	110.65550
C6-C61-H613	111.81937	111.86950
C6-C61-H612	110.66240	110.60608
C6-C61-H611	110.66240	110.60608

Tableau IV-4: Longueurs de liaison (en Å) obtenues par la DFT pour la conformation moléculaire de DICM.

DISTANCES (Å)	B3LYP	MPW1PW91
	Lan12DZ	
	C _s	
C11- C1	1.84040	1.81992
I31-C3	2.16291	2.14278
I51-C5	2.16665	2.14634
C1-C6	1.41198	1.40608
C1-C2	1.41255	1.40659
C2-C3	1.41530	1.40935
C3-C4	1.41953	1.41327
C4-C5	1.41857	1.41231
C5-C6	1.41974	1.41379
C2-C21	1.51524	1.50643
C4-C41	1.51597	1.50696
C6-C61	1.51570	1.50695
C21-H213	1.08933	1.08809
C21-H212	1.09677	1.09469
C21-H211	1.09677	1.09469
C41-H413	1.08945	1.08851
C41-H412	1.09683	1.09475
C41-H411	1.09683	1.09475
C61-H613	1.08927	1.08807
C61-H612	1.09667	1.09459
C61-H611	1.09667	1.09459

La géométrie la plus stable pour la molécule du DICM correspond à une énergie minimale -386.024 u.a. obtenue par la méthode B3LYP/ Lan12DZ alors que la calculée à partir de la fonctionnelle MPW1PW91/Lan12DZ a une énergie minimale de -385.997 u.a.

Tableau IV-5 : Energie minimale de la conformation moléculaire de DICM.

Fonctionnelles	B3LYP	MPW1PW91
Jeu de base	LanI2DZ	
Symétrie	C_s	
Energie de formation (u.a.)	-386.02404680	-385.99675870

On observe un léger écart dans les valeurs des angles endocycliques et exocycliques du cycle benzénique pour un hexagone régulier (Figure IV-5) et (Figure IV-6) pour chacune des deux conformations. Les périmètres du cycle aromatique pour chacune des deux conformations C_s calculées sont respectivement de 8.45 Å et 8.47 Å.

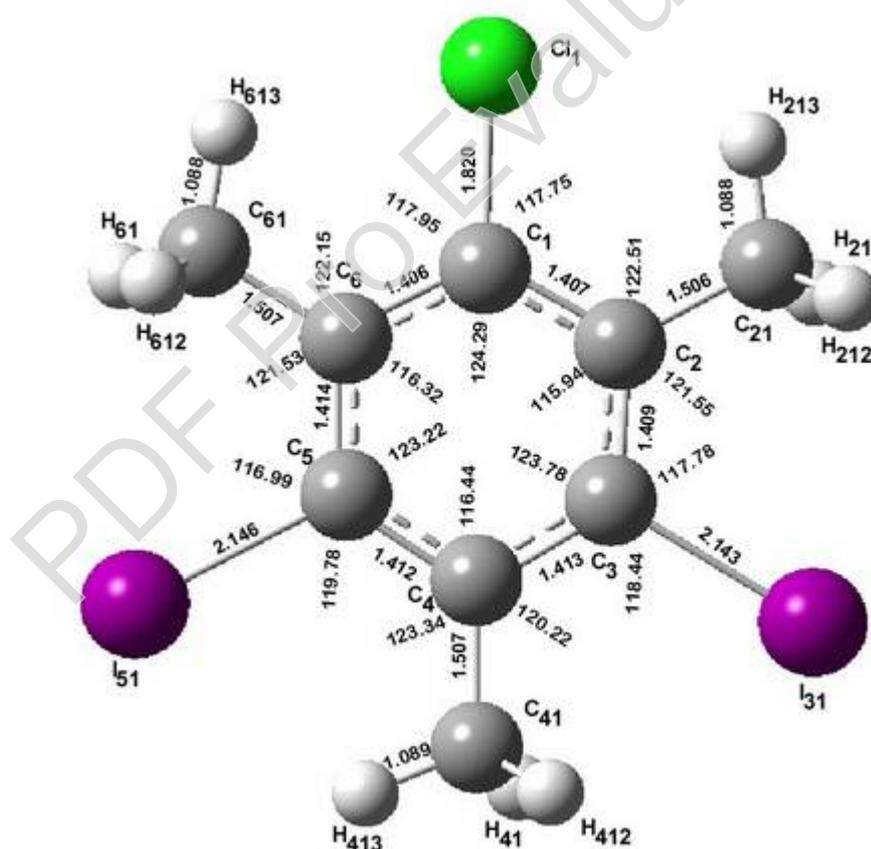


Figure IV-5 : Conformation moléculaire du dibromodurène présentant une symétrie C_s obtenue à partir des calculs de la DFT (MPW1PW91/ LanI2DZ).

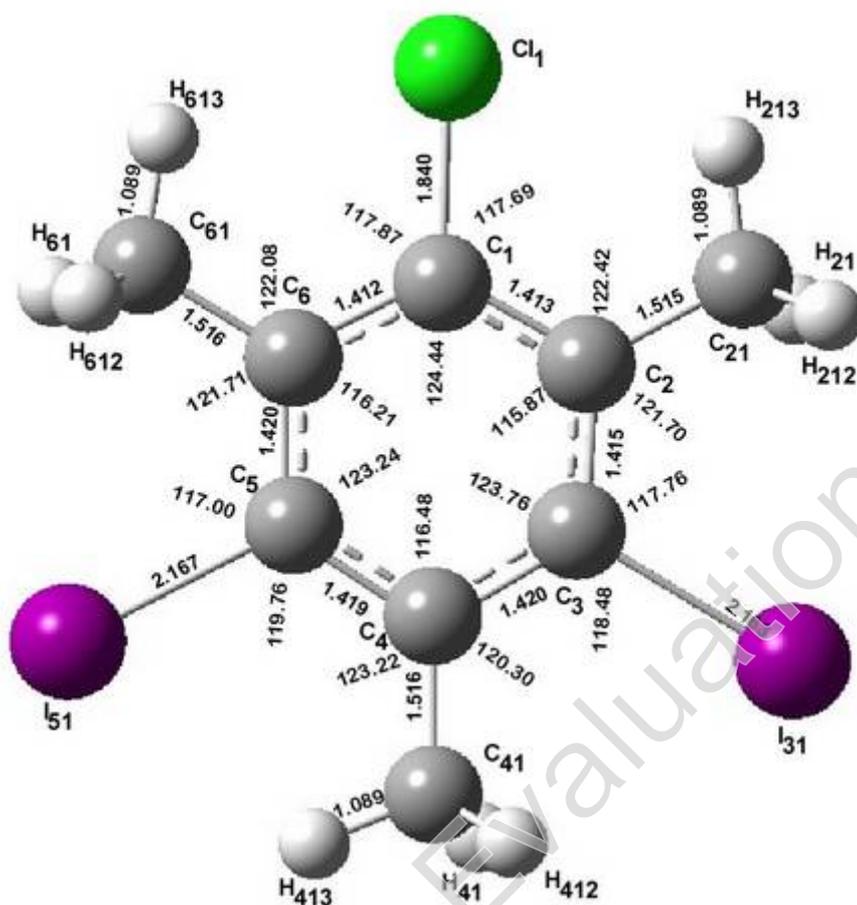


Figure IV-6 : Conformation moléculaire du dibromodurène présentant une symétrie C_s obtenue à partir des calculs de la DFT (B3LYP/ Lanl2DZ).

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

Nous observons le bon agrément de calcul (B3LYP, MPW1PW91) entre les deux méthodes bien que les longueurs de liaison de la B3LYP soient systématiquement légèrement plus grandes que celles obtenues par la méthode MPW1PW91 (tableau IV-6). Le plus important écart est observé dans la conformation C_s concernant la longueur de liaison $C_{ar}-I$ 1.926 Å pour la B3LYP et 1.908 Å pour la MPW1PW91. Dans le groupe méthyle, il est trouvé une petite mais significative différence entre les longueurs de liaison C-H éclipsées et déclinées, $C-H_{écl} = 1.089$ Å dans la B3LYP et 1.088 Å dans la MPW1PW91 et $C-H_{décl}$ est égale à 1.097 Å dans la B3LYP, 1.095 Å pour la fonctionnelle MPW1PW91 (figure IV-5 et figure IV-6).

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

Dans cette partie du travail, nous comparons les résultats théoriques avec ceux obtenus à partir de la diffraction des rayons X. Les résultats calculés et expérimentaux sont rassemblés dans les tableaux (IV-7) et (IV-8).

Dans le cycle benzénique les longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ égales à 1.433 Å avec la B3LYP/Lan12DZ et 1.411 Å avec la MPW1PW91/Lan12DZ, ces valeurs sont légèrement supérieures à celles trouvées expérimentalement 1.393 Å. La valeur moyenne des longueurs de liaison $C_{ar}-I$ et $C_{ar}-C_m$ est respectivement de 2.16 Å et 1.515 Å.

Expérimentalement ces valeurs égales à 2.03Å et 1.518Å. Les longueurs de liaison C-Halogéne calculées à partir de la DFT n'ont pas permis de prévenir le désordre observé expérimentalement. Il est quand même important de remarquer la longueur de liaison $C_{ar}-Cl=1.84Å$ calculée est plus longue par rapport à celle qui est répertoriée dans littérature (1.75Å).

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

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

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

DISTANCES (Å)	PARTIE THEORIQUE (DFT)		PARTIE EXPERIMENTALES
	B3LYP	MPW1PW91	Modele3 R=3.97% R _w =3.56%
	Lanl2DZ C _s		
Cl11- C1	1.84040	1.81992	1.877(14)
I31-C3	2.16291	2.14278	2.014(11)
I51-C5	2.16665	2.14634	2.046(10)
C1-C6	1.41198	1.40608	1.406(8)
C1-C2	1.41255	1.40659	1.389(8)
C2-C3	1.41530	1.40935	1.383(8)
C3-C4	1.41953	1.41327	1.408(8)
C4-C5	1.41857	1.41231	1.389(8)
C5-C6	1.41974	1.41379	1.385(8)
C2-C21	1.51524	1.50643	1.518(10)
C4-C41	1.51597	1.50696	1.519(10)
C6-C61	1.51570	1.50695	1.517(10)
C21-H213	1.08933	1.08809	
C21-H212	1.09677	1.09469	
C21-H211	1.09677	1.09469	
C41-H413	1.08945	1.08851	
C41-H412	1.09683	1.09475	
C41-H411	1.09683	1.09475	
C61-H613	1.08927	1.08807	
C61-H612	1.09667	1.09459	
C61-H611	1.09667	1.09459	

Tableau IV-8 : Angles de liaison (°) obtenus par la DFT avec les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les résultats de la diffraction des rayons X à 293K.

ANGLES (°)	PARTIE THEORIQUE (DFT)		PARTIE EXPERIMENTALES
	B3LYP	MPW1PW91	Modele3 R=5.33% R _w =5.48%
	Lanl2DZ C _s		
C111-C1-C2	117.68935	117.75271	121.9(5)
C111-C1-C6	117.87178	117.95331	118.02(9)
C2-C1-C6	124.43886	124.29398	124.01(8)
C1-C2-C3	115.87355	115.94388	116.01(11)°
C1-C2-C21	122.42385	122.50622	122.00(8)
C3-C2-C21	121.70260	121.54990	122.00(8)
C2-C3-C4	123.76287	123.78405	123.98(8)
C2-C3-I31	117.75900	117.77950	123.5(7)
C4-C3-I31	118.47813	118.43645	118.04(9)
C41-C4-C3	120.30167	120.22375	121.99(9)
C41-C4-C5	123.22340	123.33689	121.99(9)
C3-C4-C5	116.47492	116.43936	116.02(8)
C4-C5-C6	123.23657	123.22281	123.94(8)
C4-C5-I51	119.75983	119.78321	118.04(9)
C6-C5-I51	117.00359	116.99398	118.02(9)
C1-C6-C5	116.21323	116.31591	116.04(8)
C1-C6-C61	122.08101	122.15438	121.98(9)
C5-C6-C61	121.70576	121.52971	121.98(9)
C2-C21-H213	111.88198	111.91587	
C2-C21-H212	110.61520	110.55835	
C2-C21-H211	110.61520	110.55835	
C4-C41-H413	112.25970	112.21665	
C4-C41-H412	110.70022	110.65550	
C4-C41-H411	110.70022	110.65550	
C6-C61-H613	111.81937	111.86950	
C6-C61-H612	110.66240	110.60608	
C6-C61-H611	110.66240	110.60608	

Parmi les deux conformations C_s prédites par les calculs de la mécanique quantique, la conformation qui donne des résultats très proches de ceux obtenus à partir de l'expérience est la conformation obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base Lanl2DZ. En conséquence, le calcul des modes normaux a été entrepris à partir de cette fonctionnelle.

IV-3-4-Modes internes calculés à partir de la DFT

Nous avons utilisé la fonctionnelle B3LYP et la base Lanl2DZ pour déterminer les $3n-6$ modes normaux du dibromonitrotoluène. Chaque type de mouvement est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.

C'est donc dans le but de collecter les fréquences relatives aux mouvements moléculaires et d'attribuer les symétries correspondantes aux différents modes normaux de la molécule que nous avons réalisé des mesures d'absorption IR sur le diiodochlorométhylbenzène. Le spectre obtenu sont reproduits en partie dans la figure IV.6.

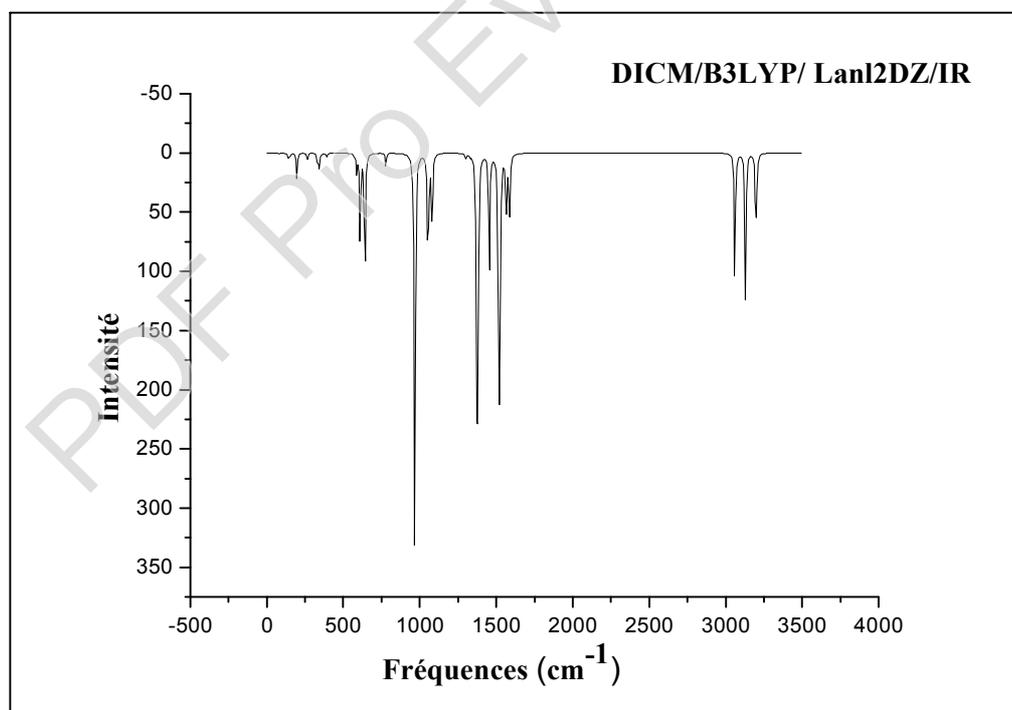


Figure IV-7: Spectre IR du DICM obtenu par la DFT avec les fonctionnelle B3LYP/Lanl2DZ

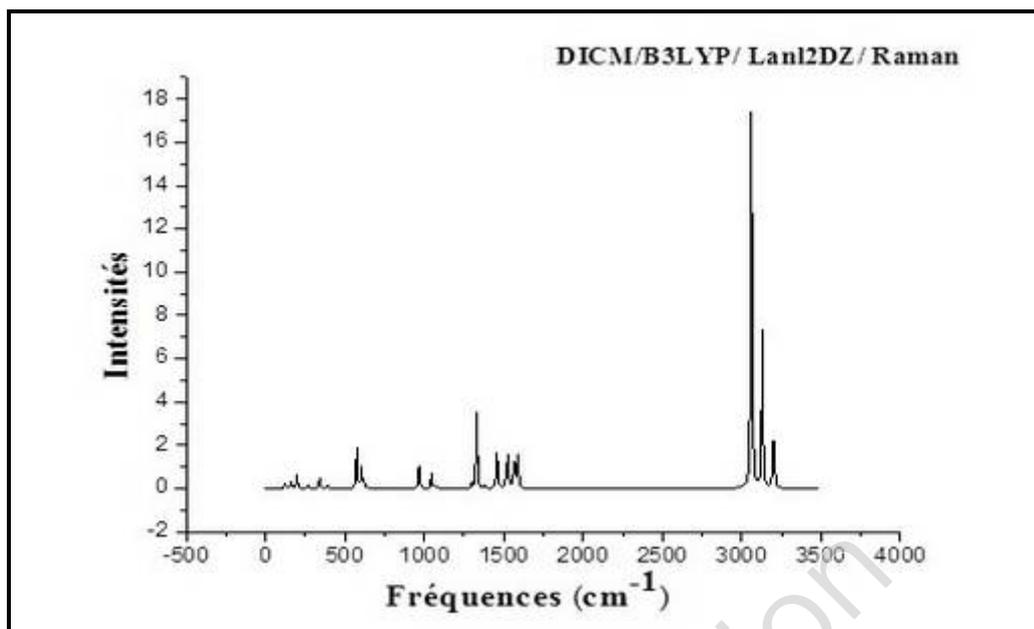


Figure IV-8 : Spectre Raman du DICM obtenu par la DFT avec les fonctionnelle B3LYP/LanI2DZ

Parmi les 66 modes de vibration, 41 modes sont dans le plan et les 25 autres sont hors du plan. Les modes de vibration dans le plan sont spécifiés par des symétries A' , c'est-à-dire les mouvements tangentiels et d'étirement (mouvements contenus dans le plan moyen de la molécule) et les modes de vibration hors du plan par A'' . Le (tableau IV-14) liste les modes de vibrations du DICM et les types de vibrations qui leur correspondent. La symétries de la molécule a été également utile pour les attributions des modes de vibration.

Les données spectroscopiques ont montré que dans la région 84 à 200 cm^{-1} on trouve à la fois des excitations d'origine torsionnelle des groupes méthyles, des modes de réseau et quelques modes internes de vibration moléculaire. Ces excitations d'origines diverses ne facilitent pas leurs attributions ainsi que leur couplage, en particulier entre les rotateurs méthyles et les vibrations moléculaires ou cristallines.

Les modes vibrationnels du cycle aromatique et les substituants dans et hors du plan moyen de la molécule, sont compris entre 201 et 1681 cm^{-1} et correspondent aux mouvements d'élongation (stretching) $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$, de respiration (breathing) $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$, d'élongation (bending) $C_{\text{ar}}-\text{Br}$, $C_{\text{ar}}-\text{H}$ et trigonal bending $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$.

Dans la région 3000 cm^{-1} , on observe des mouvements des groupements méthyles qui correspondent uniquement aux élongations symétriques et anti-symétriques de la liaison C-H.

Tableau IV-9 : Fréquences (IR) calculées (DFT) en (cm^{-1}) des modes internes

Mode	Sym C_s	B3LYP/6-311		
		Fréquences (cm^{-1})	IR C_s	Nature
1	A''	-42.9527	0.0021	CH3
2	A''	-30.4294	0.0170	CH3
3	A''	26.4606	0.9146	Cycle/CH3
4	A''	119.3673	0.0334	CH3
5	A''	123.0619	3.5117	CH3
6	A''	138.7389	0.3153	CH3
7	A''	157.2120	1.9225	CH3
8	A'	195.9222	0.8865	CH3/cycle
9	A'	213.6986	0.0055	C_{ar} -Br
10	A''	217.0933	2.3130	CH3/cycle
11	A'	246.5537	0.0183	Cycle/CH3
12	A'	286.8842	4.9611	Cycle/CH3
13	A'	330.7889	0.5833	Cycle/CH3
14	A''	369.6512	0.0002	Cycle/CH3
15	A''	373.7823	0.0122	Cycle/CH3
16	A'	401.7849	2.2321	CH3/xy
17	A'	424.5170	30.7291	CH3/xy
18	A'	432.8661	0.2930	C_{ar} -Br
19	A'	510.9240	0.0034	Cycle/CH3
20	A'	609.0946	0.2709	Cycle/CH3
21	A''	622.9099	0.0483	Cycle/CH3
22	A''	633.7869	0.0510	Cycle/ CH3
23	A'	711.7242	21.5805	Cycle/CH3

24	A''	805.8714	0.0288	Cycle/CH3
25	A'	843.6520	0.3610	Cycle/CH3
26	A'	876.9390	0.1986	Cycle
27	A'	921.8505	3.1015	Cycle/CH3
28	A'	1006.1820	246.4792	CH3
29	A'	1038.8610	1.5339	CH3
30	A''	1056.3177	0.0523	CH3
31	A''	1066.4396	7.8236	CH3
32	A'	1067.9480	28.2040	CH3
33	A''	1100.8260	0.0005	Cycle/CH3
34	A''	1112.2682	0.0021	Cycle/CH3
35	A'	1119.3392	1.2278	cycle
36	A'	1216.7363	110.7640	Cycle
37	A'	12.34.8220	7.6384	Cycle/CH3
38	A'	1245.3982	4.0176	Cycle
39	A'	1319.8474	125.7805	Cycle/CH3
40	A'	1323.0497	60.2440	Cycle/CH3
41	A'	1433.7061	77.6104	CH3
42	A'	1457.2968	20.9810	CH3
43	A'	1459.2268	16.9001	CH3
44	A'	1466.1733	13.9113	CH3
45	A'	1479.0938	5.7689	CH3
46	A'	1506.7026	3.2309	CH3
47	A'	1511.6021	6.8981	CH3
48	A''	1518.1963	29.0870	CH3
49	A''	1523.1978	0.5559	CH3
50	A''	1532.4567	36.3217	CH3
51	A'	1543.0410	46.5999	CH3
52	A'	1544.7278	56.5835	CH3
53	A''	1545.0139	0.2724	CH3
54	A'	1589.5826	7.3783	cycle
55	A'	3037.7028	0.2661	CH3
56	A'	3038.9981	0.5220	CH3
57	A'	3041.9344	0.0140	CH3
58	A'	3044.7996	0.1350	CH3
59	A''	3087.5157	2.7561	CH3

Chapitre IV Structure cristalline et conformation moléculaire du diiodochloromésitylène

60	A''	3091.3101	1.5851	CH3
61	A''	3092.8216	1.9934	CH3
62	A''	3094.5969	2.9833	CH3
63	A'	3173.5563	0.0660	CH3
64	A'	3176.7481	6.9818	CH3
65	A'	3181.2369	2.8909	CH3
66	A'	3199.0309	17.1592	CH3

PDF Pro Evaluation

Conclusion générale

PDF Pro Evaluation

- La structure cristalline moléculaire de l'iiodochlorométhylbenzène a été déterminée par la diffraction des rayons X à température ambiante (293K). A cette température , il ya a réorientation probable de la molécule autour d'un axe perpendiculaire au plan benzénique avec des sauts de $2\pi/3$ dans son plan moyen.
- Trois types d'affinements ont été menés :

Modèle 1 : Dans le premier modèle ou la molécule est supposé immobile, les affinements qui ont porté sur tous les paramètres à l'exception des facteurs d'occupation qui sont considérés fixes ont conduit à $R=5.33$ et $R_w=5.48$.

Modèle 2 : Dans ce cas de figure , la molécule fait des sauts $2\pi/3$ perpendiculairement à son axe sénaire passant par son centre de gravité ou deux sites des halogènes sont occupés alternativement par des (Cl,I) dans des proportion (2/3,1/3) et le troisième site restant iode-iode est occupé dans des proportions identiques soit moitié moitié les affinements menés en imposant des contraintes molles ont conduit à des facteurs résiduels $R=4.46$ et $R_w=4.65$.

Modèle 3 : Quand on tourne la molécule dans son plan moyen toujours perpendiculairement par rapport à son axe sénaire de $2\pi/3$ et en imposant les taux d'occupation pour chacun des sites de 1/3 et des contraintes molles le modèle moléculaire ainsi proposé converge vers des affinements de $R=3.95$ et $R_w=3.56$.

- La détermination de la structure par les rayons X à la température ambiante a montré qu'elle cristallise dans le groupe d'espace P-1 et qu'elle présente un désordre qui est à priori d'ordre dynamique .
- La croissance cristalline se fait selon l'axe cristallographique le plus court a .
- La cohésion du cristal est assurée par des liaisons de type π - π entre les couches et de type halogène – halogène sur une même couche .
- Une importante agitation thermique est observée au niveau des substituants et particulièrement sur les atomes des halogènes .
- Comme il est généralement observé dans les produits trihalogénomésitylènes (TIM ,TCM,TBM) étudiés par notre groupe le diiodochloromésitylène présente des halogènes et des méthyles qui forment des triangles.

- La planéité du plan moyen des atomes constituant la molécule DICM est confirmée comme il est généralement observé dans les halogénomésithylènes étudiés par notre groupe.
- Le plan moyen de la molécule fait respectivement un angle de 87.64° et 88.48° avec les directions [100] et [010] .
- Les méthodes de calcul de la DFT montrent en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec la base LanI2DZ que la conformation la plus stable de la molécule isolée présente une symétrie C_s .
- Les résultats de calcul de la DFT ont permis l'attribution des 66 modes internes de la molécule du DICM .
- Les longueurs de liaison et les angles de liaison calculés à partir de la DFT ne peuvent faire l'objet d'une comparaison avec l'expérience au vu du désordre observé lors de la résolution structurale cristalline à la température ambiante .
- Les longueurs de liaison C-Halogéne calculées à partir de la DFT n'ont pas permis de prévenir le désordre observé expérimentalement .
- Les fréquences calculées à partir de la mécanique quantiques sont proches de celles obtenues à partir de l'expérience dans notre cas la spectroscopie IR .
- La difficulté observée lors des affinements dans la répartition de la densité électronique dans les taux d'occupation dans chacun des sites peut être résolue à partir d'autres mesures de diffraction des rayons X et/ou de neutrons à basse température.

Références Bibliographiques

PDF Pro Evaluation

- [1] G.R. Acad. Sc. Paris, T. 272, p. 684-686 (1971).
- [2] Mémoire de Magister de N. Hamdouni, Univ.Mentouri Constantine (2008).
- [3] Thèse de doctorat d'état de A. Boudjada, Univ.Mentouri Constantine , (2002).
- [4] A. Boudjada, Q. Hernandez, J. Meinel, M. Mani, and, W. Paulus, Acta Cryst. C.57,1106 (2001).
- [5] A. Boudjada, J. J. Meinel, A. Boucekkine, O. Hernandez, M. T. Fernandez-Diaz, J. Chem. Phys., 117, 10173 (2002)
- [6] M. Tazi, J. Meinel, M. Sanquer, M. Nusimovici, F. Tonnard, R. Carrie, Acta Crystallogr., Sect. B 51, 838 (1995).
- [7] D. Britton, W. B. Gleson, Acta Cryst., C59, 0439 (2003).
- [8] J. Meinel, M. Mani, A. Cousson, F. Boudjada, W. Paulus, M. Jonshon, Chem. Phys, 165, 261 (2000).
- [9] O.Hernandez, A.Cousson, M.plazanet, M.Nierlich., J.Meinel., Acta. Cryst. C59 (58) 445-450, 2002.
- [10] G- Kistiakowcki, J. Larcher & F.Stit, J. Chem. Phys., 7, 289, (1939).
- [11] H. D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaschke & P. wendling, Z. Naturforsch, 22A, 940-944, (1967).
- [12] H. D. Rudolph & H. Seiler, Z. Naturforsch, 20A, 1682-1686, (1965).
- [13] H. D. Rudolph & A. Trinkaus, Z Naturforsch, 23A, 68-76, (1968).
- [14] J. Susskind, J. Chem. Phys., 53, 2492-2501, (1970).
- [15] K. Okuyama, N. Mikami & M.Ito, J. phys. Chem., 89, 5617-5625, (1985).
- [16] Z-K Zhao, C.Parmenter, D.Moss, A. Bradley, A.K,ight & K. Owens, J.Chem. Phys., 96, 6362-6377,(1992).
- [17] K. Takazawa, M.Fujii & M. Ito, J.Chem. Phys., 99, 3205-3217, (1993).
- [18] E. Richard, R. Walker & J.Weissnar, J.Phys. Chem., 99, 4451-4469, (1996).
- [19] E. Richard, R. Walker, K-T Lu & J. Weissnar, J. Phys. Chem., 99, 12422-12433, (1995).

- [20] L.J. Furrugia, *J. App. Cryst.* 32, 837 (1999)
- [21] SHELX , Suite of Programs for Crystal Structure Analysis (release 97-2). G.M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany (1997).
- [22] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori , *Acta Cryst.* A52, C-79 (1992).
- [23] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, *Acta Cryst.* A52, C-79 (1996).
- [24] D. J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P. W. Betteridge, (CRYSTALS) Issue11. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK (1996).
- [25] Gaussian 03 (Revision A.5), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [26] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O'Keefe, T. M. Sabine et B. T. M. Willis, 'International Tables for Crystallography', Vol. B, Kluwer Academic Publishers (1992).
- [27] [www.chez.com /deuns /sciences/fluo/fluo/.html](http://www.chez.com/deuns/sciences/fluo/fluo/.html).
- [28] http://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon_X.
- [29] www-drfmc.cea.fr/sp2m/sgx/appareils/monocristaux/monocristaux.htm
- [30] B.T. M. Willis, A.W. Pryor, 'Thermal Vibrations in Crystallography', Cambridge University Press (1975).
- [31] G. J. McIntyre, R. F. D. Stansfield, *Acta Cryst.*, A44, 257-262 (1988).
- [32] R. Kahn, R. Fourme, A. Gadet, J. Janin, C. Dumas et D. André, *J. Appl. Cryst.*,15, 330 (1982).
- [33] R.Ouahes, 'Eléments de Radiocristallographie', Office des publications universitaires, (1995).
- [34] C.T. Prewitt, 'Fortran IV Full-Matrix: Crystallographic Least-Squares Program, SFLS-5' (1966).

- [35] F. H. Moore, *Acta Cryst.*, 16, 1169 (1963).
- [36] M. Evain, 'Diffraction par les poudres', Faculté des sciences et des techniques de Nantes (1999-2000).
- [37] A. Streitwieser, Jr. Clayton, H. Heathcock, 'Introduction à la chimie organique', Ellipses (1986).
- [38] D. A. Devito, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Genève (2003).
- [39] W. Koch, M. C. Holthausen, 'A Chemist's Guide to Density Functional Theory', Wiley-VCH (2000).
- [40] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, 1133 (1965)
- [41] J.P. Perdew, 'Electronic Structure of Solids', Akademie Verlag, Berlin (1991).
- [42] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 33, 8822 (1986).
- [43] C. Lee, W. Yang et Parr, R.G. *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1988).
- [44] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 939 (1980).
- [45] M. Eveno, J. Meinel, *J. Chim. Phys.*, 1, 108 (1966)
- [46] M. Tazi, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Rennes 1, France (1990).
- [47] J.M. Robertson, *Proc. Roy. Soc.*, A141, 594 (1933).
- [48] J.L. Baudour, M. Sanquer, *Acta Cryst.*, B30, 2371 (1974).
- [49] A. I. Kikaigorodsky, 'Organic Chemical Crystallography', New York: Consultants Bureau (1961).
- [50] K. Lonsdalz, *Proc. Roy. Soc. London*, A123, 494 (1929).
- [51] A. Domenicano, A. Vaciago & C. Coulson, *Acta Cryst.*, B31, 221 (1975).
- [52] D. Britton, W. B. Gleason, *Acta Cryst.*, E58, o1375 (2002)
- [53] Collect, Denzo, Scalepack, SORTAV: KappaCCD Program Package, Nonius, B. V. Delft, The Netherlands. Nonius (1999).
- [54] R. H. Blessing, *Acta Cryst.* A51, 33 (1995).

- [55] A.C. Larson, 'Crystallographic Computing', Ed. Ahmed, F. R. Munksgaard, Copenhagen, 291 (1970).
- [56] T. L. Kotchanova, T.A. Babushkina, G. K. Semin, Zh. Strukt. Khim, 152, 473, 636 (1967).
- [57] I. N. Strelcova, J.T. Stuchkov, Isvest. Akad. Nauk. SSSR., 2, 250 (1961).
- [58] Mémoire de Magister de Ou. Brihi, Univ.Mentouri Constantine (2008).
- [59] Mémoire de Magister de M.A. Medjroubi, Univ.Mentouri Constantine (2008).
- [60] W. Koch, M.C. Holthausen, 'Chemist's guide to density functional theory', Wiley-VCH, 119 (2000).
- [61] S.PORTMAN, Copyright MOLEKEL,Version 3, Win32, (2002).

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous avons déterminé d'une part la structure cristalline de diiodochloromesithylène (DICM) à partir de la diffraction des rayons X à 293K et d'autre part la conformation moléculaire de ce composé à partir des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce produit cristallise dans le groupe d'espace P-1 avec deux molécules par maille.

Dans ce composé les substituants sont affectés d'une forte agitation thermique à cause du désordre.

La détermination de la structure par les rayons X a montré quel était ce désordre et sa nature.

Les calculs à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base Lanl2DZ proposent après optimisation géométrique des conformations de symétrie C_s ont quasiment la même énergie de formation.

Parmi les deux conformations C_s prédites par les calculs de la mécanique quantique, la conformation qui donne des résultats très proches de ceux obtenus à partir de l'expérience est la conformation obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base Lanl2DZ.

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

المخلص:

في اطار هذه الاطروحة، اهتمنا من جهة بدراسة البنية البلورية للديودوكلورومزيثيلان (DICM) بواسطة إنعراج الأشعة السينية عند درجة الحرارة 293K ومن جهة أخرى بدراسة الإمتثال الجزيئي لهذا المركب اعتمادا على نظرية وظيفية الكثافة (DFT).

هذا المركب يتبلور في مجموعة فضاء (P-1) مع جزئتين في خلية الوحدة و يتميز بعدم الانتظام هذا الأخير أدى الى ارتجاج عالي للمستبدلات.

الحسابات التي أجريت باستعمال وظائف الكثافة (B3LYP) و القاعدة LanI2DZ أعطت إمتثالين يملكان تناظر C_s ولهما طاقات تكوين دنيا متقاربة.

من بين هذين الامتثالين اللذان يملكان التناظر C_s والمتحصل عليهما باستعمال ميكانيك الكم، نجد أن الامتثال المتحصل عليه بواسطة الوظيفية B3LYP والقاعدة LanI2DZ هو الأقرب الى البنية الملاحظة تجريبيا.

وقد سمحت الحسابات الطيفية النظرية ما تحت الحمراء و ريمان بإسناد 66 نمط داخلي لجزيء ديودوكلورومزيثيلان.

الكلمات المفتاحية: البنية البلورية ، DICM، انعراج الأشعة السينية، نظرية وظيفية

الكثافة.

Abstract

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

The crystalline structure of this product has been determinate at 293K as a triclinic P-1 with two molecules per unit cell.

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

Of the two conformations Cs predicted by the calculations of quantum mechanics, the shape which gives results very close to those obtained from the experiment is the conformation obtained from B3LYP functional and the base LanI2DZ.

Key word: crystal structure, DICM, X-ray diffraction, DFT.