

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

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

N<sup>o</sup> d'ordre:.....  
Série:.....

**MEMOIRE**

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

EN PHYSIQUE

**SPECIALITE : CRISTALLOGRAPHIE**

**Thème**

**STRUCTURE CRISTALLINE, CONFORMATION MOLECULAIRE ET  
SPECTROSCOPIE DU PENTACHLOROTOLUENE**

**Par  
BENOUATTAS ASSIA**

Soutenu le :

**Devant le jury :**

<b><u>Président :</u></b>	L.HAMDELLOU	M.C.	Univ.Freres Mentouri Constantine
<b><u>Rapporteur :</u></b>	A. BOUDJADA	Prof.	Univ.Freres Mentouri Constantine
<b><u>Examineurs :</u></b>	W. HALIMI	Prof.	Univ.Freres Mentouri Constantine
	A. BOUBERTAKH	Prof.	Univ.Freres Mentouri Constantine

# *Remerciements*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon Directeur de mémoire Monsieur*

*BOUDJAADA ALI. Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté à me rencontrer et répondre à mes questions durant mes recherches.*

*Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi.*

*Je remercie mes frères, et mes sœurs pour leur encouragement.*

*Je tiens à remercier mes amies, leur soutien inconditionnel et leur encouragement.*

*Enfin, je remercie tous mes Ami(e)s que j'aime tant, Pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.*

*À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.*

# *Table des matières*

<i>INTRODUCTION GENERALE .....</i>	<i>01</i>
------------------------------------	-----------

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

<i>I. INTRODUCTION.....</i>	<i>03</i>
<i>I.1. RAYONS X .....</i>	<i>03</i>
<i>I.1.1. Production des rayons X (Röntgen 1895).....</i>	<i>03</i>
<i>I.1.2. Propriétés des rayons X.....</i>	<i>04</i>
<i>I.2. RAYONS X EN CRISTALLOGRAPHIE.....</i>	<i>05</i>
<i>I.2.1 Choix du monocristal.....</i>	<i>05</i>
<i>I.2.2. Diffraction des rayons X par un monocristal .....</i>	<i>06</i>
<i>I.3. INTENSITES DIFFRACTEES PAR UN CRISTAL.....</i>	<i>7</i>
<i>I.3.1 Facteur de diffusion atomique.....</i>	<i>7</i>
<i>I-4 CORRECTION DES INTENSITES.....</i>	<i>16</i>
<i>I.4.1. Facteur de température .....</i>	<i>12</i>
<i>I.4.2. Facteur de Lorentz .....</i>	<i>13</i>
<i>I.4.3. Facteur d'absorption .....</i>	<i>14</i>
<i>I.4.4. Facteur de polarisation .....</i>	<i>15</i>
<i>I.5. EXTINCTION SYSTEMATIQUE .....</i>	<i>16</i>
<i>I.6. METHODES DE RESOLUTION.....</i>	<i>17</i>
<i>I.6.1. Problemes de phases .....</i>	<i>18</i>
<i>I.6.2. les méthodes directes .....</i>	<i>18</i>
<i>I.6.3 Méthode des moindres carrés.....</i>	<i>19</i>
<i>I.7. LES PROGRAMME DE DETERMINATION DE STRUCTURE.....</i>	<i>20</i>
<i>I.8. SPECTROSCOPIE RAMAN .....</i>	<i>22</i>
<i>I.8.1. Généralités .....</i>	<i>22</i>
<i>I.8.2 Principe de la spectrométrie Raman.....</i>	<i>22</i>

<b><i>I.9. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE</i></b> .....	25
<b><i>I.10. CONCLUSION</i></b> .....	27

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

<b><i>II.1. INTRODUCTION</i></b> .....	28
<b><i>II.2. LA METHODE DE HARTREE-FOCK</i></b> .....	28
<b><i>II.2.1. Equation de Schrödinger</i></b> .....	29
<b><i>II.2.2. Approximation relativiste</i></b> .....	31
<b><i>II.2.3. Approximation de Born-Oppenheimer</i></b> .....	31
<b><i>II.2.4. Approximation orbitale</i></b> .....	32
<b><i>II.3. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)</i></b> .....	35
<b><i>II.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn</i></b> .....	35
<b><i>II.3.2. Les équations de Kohn-Sham</i></b> .....	37
<b><i>II.4. Codes de DFT</i></b> .....	42
<b><i>II.5. Signification de quelques bases gaussiennes</i></b> .....	42

**Chapitre III : RAPPELS SUR DES ETUDES DES PRODUITS AROMATIQUES**

<b><i>III.1. INTRODUCTION</i></b> .....	43
<b><i>III.2. Sources de quelques produits aromatiques</i></b> .....	44
<b><i>III.3. Résultats de quelques structures cristallines de produits aromatiques</i></b> .....	45

**Chapitre IV : LA STRUCTURE MOLECULAIRE ET CRISTALLINE D'UN  
COMPOSE DESORDONNE PENTACHLOROTOLUENE**

<i>IV.1. INTRODUCTION</i> .....	48
<i>IV.2. PREPARATION DES CRISTAUX DU PENTACHLOROTOLUENE</i> .....	49
<i>IV.3. COLLECTE DES INTENSITES</i> .....	54
<i>IV.4. AFFINEMENT DE LA STRUCTURE X</i> .....	61
<i>IV.4.1. Analyse et discussion</i> .....	63
<i>IV.5. Analyse structurale et empilement moléculaire du PCT</i> .....	52
<i>IV.6. CONCLUSION</i> .....	66

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

<i>V.1. INTRODUCTION</i> .....	68
<i>V.2. CONFORMATION MOLECULAIRE CALCULEE A PARTIRE DE LA DFT</i> .....	69
<i>V.2.1. Description de la conformation moléculaire de (PCT) par la Fonctionnelle         (B3LYP)</i> .....	69
<i>V.2.2. Conformation moléculaire de (PCT) par la Fonctionnelle         (MPW1PW91)</i> .....	74
<i>V.2.3. Comparaison des deux conformations calculées avec la conformation         expérimentale obtenue à 293K</i> .....	78
<i>V-3 - Modes internes calculés à partir de la DFT.</i> .....	82
<i>V.4. CONCLUSION</i> .....	91
 <i>CONCLUSION GENERALE</i> .....	 93
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i> .....	96

## *Introduction générale*

Ce travail est une partie d'une étude systématique de la structure cristalline et de la spectroscopie des halogéno dérivés du benzène. Les structures cristallines établies par la diffraction des rayons X et des neutrons indiquent qu'il y a toujours une phase désordonnée à haute température avant la température de fusion. Un des intérêts de ces matériaux est lié au fait qu'ils permettent d'étudier en détail l'influence de l'environnement moléculaire qui perturbe la symétrie de la molécule et en particulier les conséquences sur propriétés spectroscopiques.

Dans ce mémoire nous présentons une étude cristallographique du pentachlorotoluène à température ambiante et à 120 K. Un travail expérimental et théorique de spectroscopie Raman et IR sera aussi entrepris sur ce composé.

La cristallographie est une science charnière indispensable à la compréhension de nombreux phénomènes aussi bien physiques, chimiques, pharmaceutique, 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.

De nos jours la cristallographie est arrivée à un tel un degré de développement, notamment en ce qui concerne la collecte des données à partir d'équipement 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.

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

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

**Dans le chapitre 1 sont présentées les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail : la diffraction des rayons X, l'absorption infrarouge et la diffusion Raman.**

**Les méthodes de diffraction offrent la possibilité de déterminer les structures cristallines complètes des composés, mais elles ne sont pas capables d'expliquer certains phénomènes physiques de ces composés. Ce qui nécessite l'utilisation des techniques de spectroscopie. Ces techniques d'investigation sont utilisées dans le chapitre 4 pour la résolution structurale du pentachlorotoluène est d'une partie essentielle de notre travail dans ce mémoire.**

**Dans le chapitre 2 nous présentons un aperçu théorique général sur les méthodes de chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour une molécule isolée. Nous avons utilisé la chaîne des programmes Gaussian(03) pour exécuter les calculs de la DFT avec les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les jeux de bases les plus appropriés conduisant aux faibles énergies de formation.**

**Dans le chapitre 3 nous présentons un rappel sur les travaux relatifs à quelques produits aromatiques.**

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

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



## I. INTRODUCTION

*Dans ce chapitre sont présentées les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail : la diffraction des rayons X, l'absorption infrarouge et la diffusion Raman.*

*Les méthodes de diffraction offrent la possibilité de déterminer les structures cristallines complètes des composés, mais elles ne sont pas capables d'expliquer certains phénomènes physiques de ces composés. Ce qui nécessite l'utilisation des techniques de spectroscopie.*

*Les spectroscopies infrarouges et Raman sont des techniques expérimentales complémentaires et sont utilisés pour renseigner sur les modes de vibrations.*

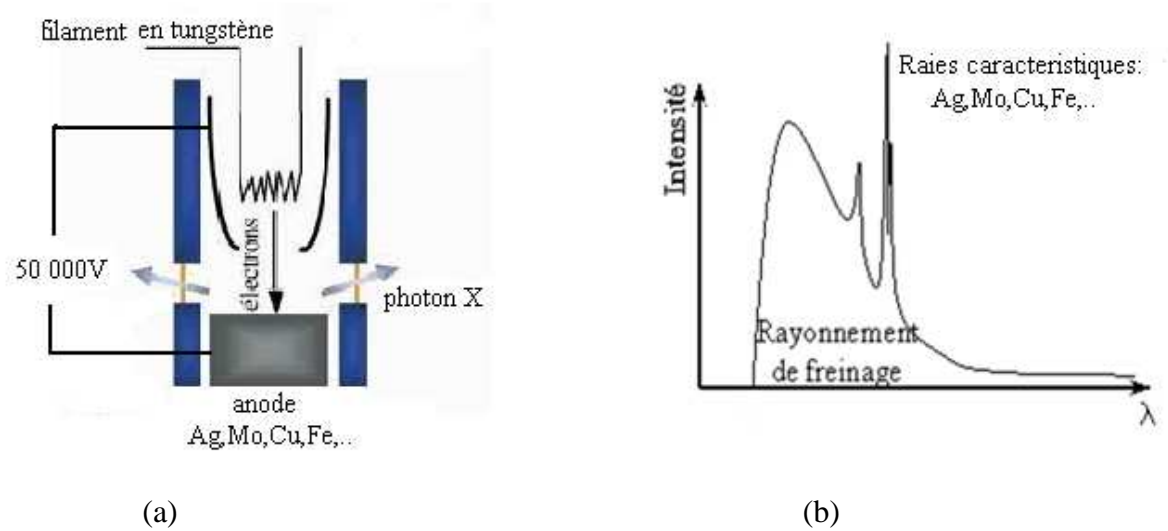
### I. 1 Diffraction des rayons X

#### I.1.1 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) [1]. 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.

##### I.1.1.1 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.1).

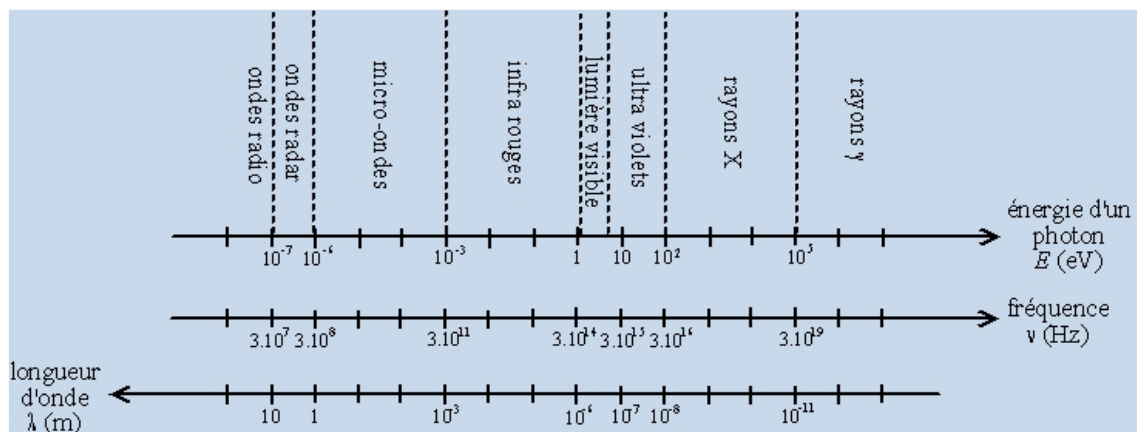


**Figure I.1 :** (a) Production de rayons X, (b) Intensité du spectre RX .

### I.1.1. 2 Propriétés des rayons X

Les caractéristiques principales des rayons X sont les suivantes:

- 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 inter atomiques dans les cristaux, 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 .



**Figure I.2 :** Spectre des ondes électromagnétique

Les propriétés principales des rayons X sont les suivantes:

- ✓ Ils pénètrent facilement la matière molle, la matière solide peu dense et constituée d'éléments légers comme le carbone, l'oxygène et l'azote, et ils sont facilement absorbés par la matière dure; matière solide dense constituée d'éléments lourds, c'est ce qui permet l'imagerie médicale (radiographie, scanner): ils traversent la chair et sont arrêtés par les os ;
- ✓ 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 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 Rayon en cristallographie**

Un cristal est un corps solide, pouvant affecter une forme géométrique bien définie, et caractérisé par une répartition régulière et périodique des atomes, contenant le motif de base constitué d'atomes. Un monocristal peut être considéré comme formé d'une infinité de familles de plans parallèles.

### **I.2.1 Choix d'un monocristal**

C'est le monocristal qui constitue l'élément de base pour la résolution des structures. Il permet en effet d'obtenir, sans ambiguïté, un grand nombre de réflexions et de les mesurer. La meilleure façon de s'assurer du caractère monocristallin du cristal choisit consiste à l'examiner au microscope polarisant. Il doit être suffisamment gros pour

que les intensités diffractées soient convenablement mesurées et suffisamment petit pour que l'absorption soit négligeable. Si l'on dispose des cristaux groupés en agrégats, on tentera d'en isoler un à l'aide d'une lame de rasoir ou d'une baguette de verre effilée. Donc un monocristal est choisi en fonction de sa dimension et de sa morphologie, il doit être relativement brillant et présente une forme régulière.

### I.2.2 Diffraction des rayons X par un monocristal

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

$$\lambda = 2 d \sin \theta_B$$

Où:

$\lambda$ : Est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$d_{hkl}$ : La distance inter réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$ .

$\theta_B$  : L'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et  $n$  un entier.

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

Si l'angle d'incidence  $\theta$  est différent de  $\theta_B$ , 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.

Les interactions intra et intermoléculaires nous permettront une meilleure compréhension des propriétés macroscopiques du matériau. Une réflexion de Bragg n'est possible que si  $\lambda \leq 2d$ .

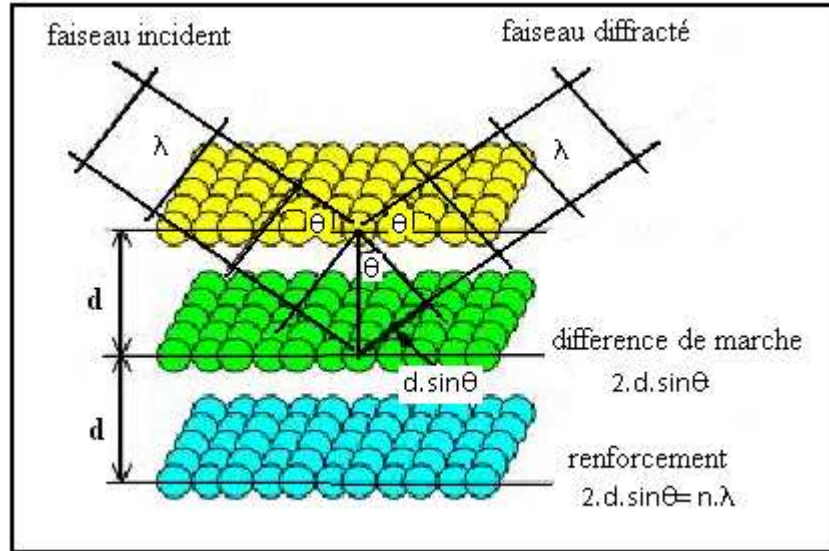


Figure I.3 : Diffraction des rayons X par un cristal.

### I.3 Intensités diffractées par un cristal

#### I.3.1 Facteur de diffusion atomique

Les vitesses de déplacement des électrons à l'intérieur de l'atome sont tellement grandes vis-à-vis de la vitesse d'alternance du champ électrique des rayons X que le rayonnement ne voit qu'un nuage électronique moyen immuable caractérisé en chaque point de l'espace autour du noyau par une certaine « densité électronique ». L'amplitude de diffusion par le nuage est proportionnelle au nombre d'électrons  $Z$  (nombre atomique) de l'atome [2].

Ce facteur de proportionnalité est appelé facteur de forme atomique  $f(\theta)$  et dépend de la forme de l'atome et la direction de diffusion  $2\theta$ .

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 p(\theta) \|f(\theta)\|^2$$

Dans son expression apparaissent deux termes : La polarisation et le module de facteur de diffusion atomique [3]. L'amplitude diffusée par un atome  $a_k$  ne pourrait

toujours être égale à  $Za_e$  ( $a_e$  est l'amplitude diffusée par un électron) que dans le cas où on considèrerait tous les électrons de l'atome comme rassemblés en un même point.

La réponse globale de l'atome dépend de l'angle de diffusion.

$$a^k = a^e f(\theta)$$

Le déphasage entre les ondes diffusées par le contenu électronique de différents éléments de volume de l'atome est responsable de la variation du facteur de forme atomique  $f$  avec l'angle de diffusion.

$$f(\theta) = \frac{\lambda}{\sin \theta} \int_0^\infty \rho(r) \sin \frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda} dr$$

$\lambda$  : Est la longueur d'onde des rayons X diffusés.

$\rho(r)$  : La densité électronique d'un atome de rayon  $r$ .

Dans la direction du faisceau diffusant  $\theta=0$  :  $f(0) = Z$ .

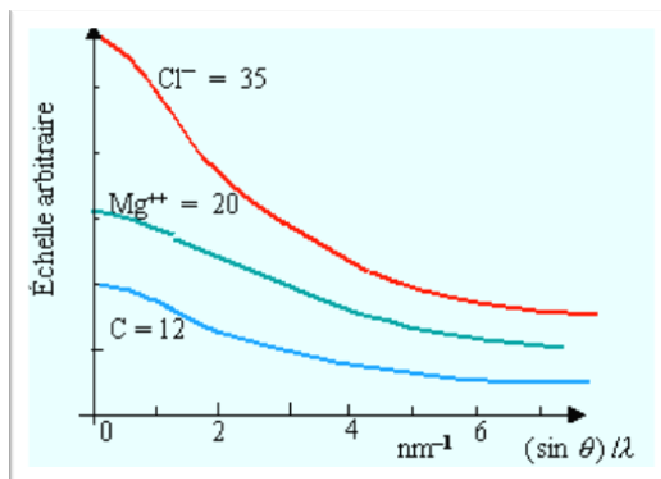


Figure I.4 : Variation du facteur de forme atomique avec l'angle de diffusion.

$$f(0) = \int_0^{\infty} 4\pi r \rho(r) dr$$

- Aux petites valeurs de  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ , les électrons effectifs dans la contribution à la diffusion sont majoritairement des électrons de valences, (r est grand).
- Aux grandes valeurs de  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$  ce sont principalement des électrons des couches internes (r est petit).

### I.3.1 Densité électronique et Facteur de structure

L'ensemble des atomes d'un cristal peut être divisé en K familles, correspondant aux k atomes de la maille élémentaire. Tous les atomes occupant les sites homologues de toutes les mailles de cristal se trouvent aux extrémités du vecteur :

$$\vec{R}_j = \vec{r}_k + m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

$\vec{r}_k$  : Vecteur position de l'atome k par rapport à l'origine de la maille.

a, b et c sont les paramètres de réseau directe et m, n et p sont des entiers (Figure I.9).

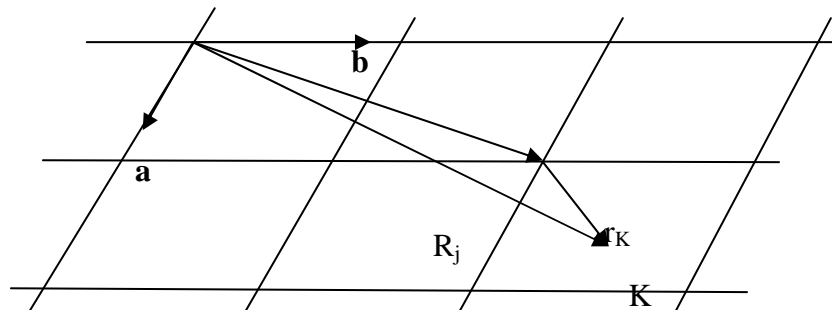


Figure I.5 : Structure cristalline avec modulation des positions atomiques.

L'amplitude diffusée par tout le cristal s'écrit :

$$A = \sum_j a_j \exp i 2 \pi \vec{H} \vec{R}_j$$

$\vec{H}$  : est un vecteur du réseau réciproque.

$$\vec{H} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$$

$\vec{s}$  et  $\vec{s}_0$  sont les vecteurs unitaires des rayons incidents et diffractés. Cette amplitude est nulle sauf si les conditions de diffraction sont vérifiées.

$$\vec{aH} = n_1 \quad \vec{bH} = n_2 \quad \vec{cH} = n_3$$

Donc l'amplitude s'écrit alors :

$$A = N a_e \sum_k f(\theta)_k \exp i 2 \pi (h x_k + k y_k + l z_k)$$

N est le nombre de mailles dans le cristal.

Le terme  $\sum_k f(\theta)_k \exp i 2 \pi (h x_k + k y_k + l z_k)$  est appelé le facteur de structure, il représente le nombre fictif d'électrons que contiendrait la maille pour reproduire l'amplitude diffractée dans la direction  $\vec{s} = \vec{s}_0 + \lambda \vec{H}$

.Le facteur de structure  $F_{hkl}$  [5] dépend de la nature chimique des atomes et de leur position spatiale.

$$F^{hkl} = \sum_k f(\theta)^k \exp i 2 \pi (h x_k + k y_k + l z_k)$$



Dans le cas où  $\vec{s}$  et  $\vec{s}_0$  sont parallèles :  $F_{000}$  = le nombre des électrons dans la maille.

Une structure est résolue si les coordonnées et les paramètres d'agitation thermique des atomes constituant la maille cristalline sont connus. Pour déterminer les caractéristiques pour une structure cristalline donnée nous disposons des mesures expérimentales qui sont les intensités diffractées par un échantillon. La répartition tri périodique des atomes dans la maille cristalline peut être considérée comme une distribution de charge définie en un point  $(x, y, z)$  par sa densité électronique  $\rho(x, y, z)$  [9] :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum F_{hkl} \exp(-i2\pi(hx + ky + lz))$$

$F_{hkl}$  : Facteur de structure.

Pour accéder aux pics de la densité électronique représentés par les centres atomiques, il est impératif de déterminer complètement en module et en phase la grandeur complexe  $F_{hkl}$ . La seule information que nous pouvons déduire des données expérimentales est le module du facteur de structure ; en effet l'intensité diffractée est proportionnelle au carré de son module.

$$I^{hkl} = K_{\alpha}^2 C(h, k, l) |F^{hkl}|^2$$

$K_{\alpha}$  est un facteur d'échelle associé à l'amplitude, dans le cas des rayons X :

$$K_{\alpha} = I^0 r_e^2 \left[ \frac{\lambda^3}{\omega V^2} \right] V^{cr} A(\Phi)$$

Où:

$I_0$  est l'intensité du faisceau incident

$r_e$  le rayon de l'électron

$\lambda$  la longueur d'onde

$\omega$  la vitesse de rotation angulaire

$V$  le volume de la maille

$V_{cr}$  le volume de cristal

$A(\Phi)$  le coefficient d'absorption.

$C(h, k, l)$  est un facteur correctif englobant divers phénomènes géométriques et physiques.

## I.4 Correction des intensités

Il est très important d'avoir des valeurs des intensités très correctes pour déterminer la position des atomes dans la maille cristalline. L'ensemble des intensités enregistrées à partir d'un diffractomètre constitue les données de base à l'état brut pour la résolution de la structure. Des corrections sur les intensités mesurées sont prises en considération avant le traitement des données.

### I.4.1. Facteur de température

Nous n'avons jusqu'ici envisagé que des atomes immobiles, 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.

L'amplitude de diffusion par un atome est affectée par la vibration d'origine thermique de l'atome dans le cristal; chaque atome d'une structure vibre en générale d'une façon anisotrope. Et une description exacte du phénomène nécessite plusieurs paramètres qui dépendent de la direction.

La correction apportée au facteur de diffusion atomique appelé le facteur de température [6], s'écrit :

$$T_{j\theta} = \exp \left\{ \frac{-B^j \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\}$$

Où:

$B_j$  est le paramètre de déplacement atomique de l'atome  $j$  qui s'exprime en fonction du déplacement quadratique moyen  $\overline{U_j^2}$  de l'atome.

$$B_j = 8\pi^2 \overline{U_j^2}$$

La matrice  $B_j$  étant définie pour l'atome  $j$  par :

En général le facteur de température est incorporé directement dans l'expression du facteur de structure tel que :

$$\underline{\underline{B}} = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{12} & u_{22} & u_{23} \\ u_{13} & u_{23} & u_{33} \end{bmatrix}$$

$$F_{hkl} = \sum_k f_j \exp\left\{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}\right\} \exp 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

#### I.4.2 Facteur de Lorentz

Puisque l'intensité brute du faisceau diffracté est influencée par la polarisation partielle des rayons X incidents et que la vitesse de traversée de la sphère d'Ewald par les différents nœuds n'est pas la même, une correction systématique est réalisée. Elle se fait dans notre cas à l'aide du programme «XCAD4» [7] lequel utilise une correction combinée Lorentz-Polarisation donné par l'expression :

$$Lp = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

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

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

#### I.4.3 Facteur d'absorption

Quand le rayonnement X traverse un cristal, une partie de ce rayonnement est absorbée et se traduit par une diminution de son intensité. L'intensité diffusée est donnée par la formule de Beer-Lambert [8] :

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

où :

$I_0$  : Intensité incidente.

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

$\mu$  : Coefficient d'absorption.

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

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

$V$  : le volume du cristal.

$T$  : Facteur de transmission, il évalue la fraction d'intensité transmise par le cristal.

$C$ 'est un nombre inférieur à l'unité.

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

- 1- Les corrections numériques : analytique [9], Gaussienne [10], sphérique et cylindrique.
- 2- Les corrections semi-empiriques : Psi-Scan [11], Camel-Jockey [12] et Multiscan[13]

3-Les corrections affinées : DIFABS [14], XABS2 [15] et SHELXA [16]

#### I.4.4 Facteur de polarisation

Un faisceau X usuel n'est pas polarisé. La polarisation provient des réflexions successives sur le monochromateur et sur l'échantillon. Cette polarisation dépend de l'arrangement du dispositif de diffraction mis en cours et de l'angle avec lequel le faisceau est diffracté [17].

- Sans monochromateur le facteur de polarisation dû à la diffraction sur les plans réticulaires est :

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

où  $2\theta$  est l'angle de diffraction.

- Avec un monochromateur placé avant l'échantillon et le facteur devient :

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m}$$

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

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

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{2}$$

## I.5 Extinction systématique

- Mode de réseau

Exemple :

- **Mode de réseau I**

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

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

Donc on aura extinction pour toutes les réflexions telles que :

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

-**Miroirs translatatoires**

Exemple : Dans le cas d'un cristal cristallisant dans le système orthorhombique : Un miroir translatatoire de type C perpendiculaire à  $\vec{b}$  (x0z)

$$x, y, z \rightarrow x, \bar{y}, z + 1/2$$

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

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

Les extinctions principales figurent dans le tableau suivant :

Mode de réseau	Réflexions	Extinctions
A	$h, k, \ell$	$k + \ell = 2n + 1$
B	$h, k, \ell$	$h + \ell = 2n + 1$
C	$h, k, \ell$	$h + k = 2n + 1$
I	$h, k, \ell$	$h + k + \ell = 2n + 1$
F	$h, k, \ell$	$h, k, \ell$ parité différente

### Miroirs

$0yz$ $b$ $c$ $n$	$0, k, \ell$	$k = 2n + 1$ $\ell = 2n + 1$ $k + \ell = 2n + 1$
$x0z$ $a$ $c$ $n$	$h, 0, \ell$	$h = 2n + 1$ $\ell = 2n + 1$ $h + \ell = 2n + 1$
$xy0$ $a$ $b$ $n$	$h, k, 0$	$h = 2n + 1$ $k = 2n + 1$ $h + k = 2n + 1$
Axe $2_1$ $x00$ $0y0$ $00z$	$h, 0, 0$ $0, k, 0$ $0, 0, \ell$	$h = 2n + 1$ $k = 2n + 1$ $\ell = 2n + 1$

## I. 6 Méthodes de résolutions

Les considérations qui ont conduit aux méthodes de résolution reposent en fait sur une évidence. Le facteur de structure est la transformée de Fourier de la densité électronique selon l'expression [18] :

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

Si un facteur de structure peut être une grandeur complexe ou réelle, positive ou négative, la densité électronique par contre est toujours réelle et positive. Cependant une grandeur d'intensité ne peut donner la phase. Il n'est donc pas possible de calculer directement la densité électronique. Tout le problème réside dans l'obtention de la phase de

chaque facteur de structure. La résolution de ce problème est la détermination des phases se font essentiellement grâce à deux méthodes différentes :

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

### I.6.1 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.6.2 Les méthodes directes

Ces méthodes ont été développés pour la première fois par les deux pionniers de la recherche dans ce domaine KARLE et HAUPTMAN [19] et sont bien adaptées pour les composés organiques. Elles sont également appelées les méthodes mathématiques car elles sont basées sur les calculs de statistique et de probabilités pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques.

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

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

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



U : appelé le facteur de structure unitaire.

E : appelé le facteur de structure normalisé.

N : nombre d'atomes par maille.

$f_j$  : Facteur de diffusion de l'atome j.

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

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

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

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

Les facteurs de diffusion atomiques utilisés par les différents programmes dans notre travail sont ceux donnés dans "International tables of X-Ray Crystallography." [20]

### I.6.3 Méthode des moindres carrés.

Les méthodes d'affinement [21] consistent à faire varier les paramètres (coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique) de chaque atome pour minimiser la fonction de reliabilité :

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

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

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

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

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

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

Pour les valeurs initiales, on a:

Au premier ordre, on  $\frac{\partial R}{\partial x_i} = \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial x_i} \neq 0$ . peut écrire:

$$\Delta \left( \frac{\partial R}{\partial x_i} \right) = \sum_i \left[ \frac{\partial}{\partial x_i} \left( - \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial x_j} \right) \right] \Delta x_i$$

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

En posant :

$$\sum_i \Delta x_i \cdot \sum_s \omega_s \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_i} = \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_j}$$

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

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

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

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

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

## I.7 Affinement des structures

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

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés la position atomique trouvée grossièrement par l'hypothèse de départ. Son évolution est vérifiée par les facteurs de reliabilité  $R_1$ ,  $\omega R_2$  ainsi que l'estimation du facteur de goodness GooF. [22]

### I.7.1 Facteurs de fiabilité

On peut suivre l'avancement de la résolution et surtout sa validité à l'aide des facteurs de fiabilité  $R_1$  (facteur non pondéré) et  $\omega R_2$  (facteur pondéré) définis par :

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

$$\omega R_2 = \left[ \frac{\sum [\omega(F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2]}{\sum [\omega(F_{obs})^2]} \right]^{1/2}$$

Avec :

$F_{obs}$  : Facteur de structure observé.

$F_{cal}$  : Facteur de structure calculé.

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

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2(F_{obs}^2) + (a\rho)^2 + b\rho]}$$

(a et b sont des constantes).

Où

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

Plus la concordance entre les  $F_{obs}$  et les  $F_{cal}$  est meilleure plus les valeurs de  $R_1$  et  $\omega R_2$  tendent vers zéro.

### I.7.2 L'estimation du facteur de confiance de Goodness(GooF)

Afin de déterminer si l'affinement est significatif et de tester la pondération utilisée, le programme LSFM (least-Squares-Full-Matrix) [23] se sert d'un autre moyen dans le même ordre d'idée que le facteur R, pour renseigner sur l'écart existant entre le modèle calculé et la structure réelle, qui est le facteur GooF (Goodness of fit) défini par :

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

Où :

n : nombre de réflexions considérés.

p : nombre de paramètres affinés.

## I.8 Les programmes de détermination des structures.

Aujourd'hui, il existe des systèmes complets de détermination des structures. Ces logiciels modulaires permettent la recherche de la structure brute et son affinement, et parmi ce lot de programmes nous avons utilisé dans notre travail les logiciels WINGX [24], SIR92, SIR97, SHELX et CRYSTALS [25].

## I.9 Spectroscopie Raman

### I.9.1 Généralités

En 1928, en Inde, Sir *C.V. Raman* a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible, approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente (figure 2.1). Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son découvreur, et le changement de fréquence est appelé *effet Raman*. A la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue la principale méthode d'analyse chimique.

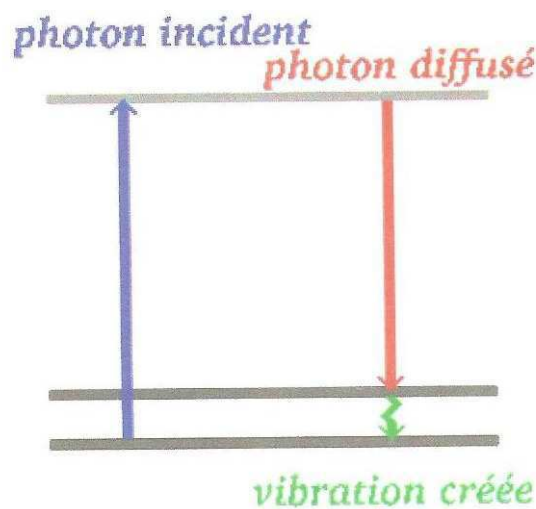
Cette technique permet d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et a la capacité de collecter un grand nombre de spectre avec une haute résolution en une seule mesure.

### I.9.2 Principe de la spectrométrie Raman:

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type

laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion *Rayleigh* : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe ou cède de l'énergie aux photons incidents produisant des radiations. La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Dans le cadre de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison de celles des photons incidents.

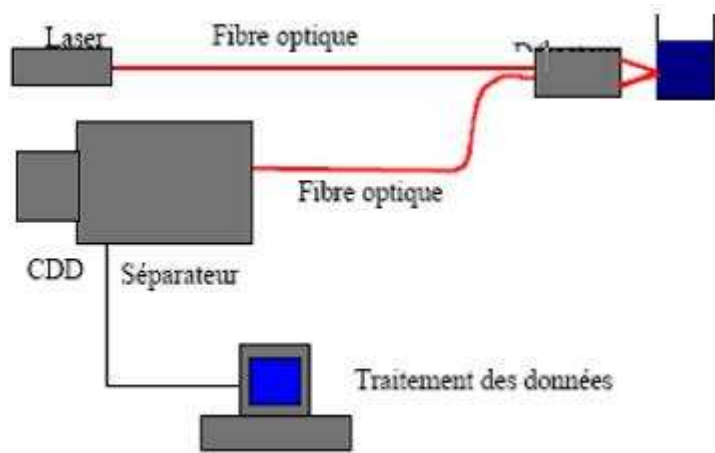


**Figure I.6 : Schéma d'un processus de diffusion**

### I.9.3 Structure d'un spectromètre Raman :

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues:

- ✓ Identification de phases ou de composés chimiques.
- ✓ Caractérisation des matériaux.
- ✓ Détermination de la structure moléculaire.
- ✓ Etude des systèmes amorphes et cristallins.



**Figure I.7 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.**

On envoie un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et la lumière diffusée est analysée après avoir été recueillie par une autre lentille et envoyée dans un monochromateur permettant de mesurer son intensité grâce à un détecteur type CCD.

Lorsque le champ électrique d'une excitation laser interagit avec le milieu à l'étude il se produit un transfert d'énergie du champ vers la molécule et un moment dipolaire  $P$  est induit :

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Où

$\alpha$  est la polarisabilité

$E_0$  L'amplitude de vibration du champ

$\nu_0$  La fréquence du laser

Plusieurs géométries de diffusion sont possibles. On collecte en général la lumière diffusée soit à  $180^\circ$ , soit à  $90^\circ$ . On peut également faire varier la polarisation des faisceaux incidents et diffusés.

La spectroscopie Raman est une technique de mesure en microscopie : en focalisant le faisceau laser sur une petite partie du milieu, on peut sonder les propriétés de ce milieu sur

un volume de quelques  $\mu\text{m}^3$ , par exemple utilisée pour analyser la formation et l'évolution dans le domaine du nucléaire.

### ***Les avantages de la spectroscopie Raman :***

Elle présente un grand nombre d'avantages :

- L'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, décomposition des substances colorées...) en choisissant une longueur d'onde adéquate.
- Aucune polarisation permanente des molécules n'est nécessaire (méthode efficace sur les molécules diatomiques mononucléaires).
- la présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman.
- L'utilisation de cellules en verre est possible car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés et son spectre Raman est très faible.
- Les échantillons peuvent être utilisés sous n'importe quelle forme, sans être dilués ni altérés.

## **I.10 La Spectroscopie Infrarouge**

### **I.10.1 Historique**

Après la Seconde Guerre Mondiale, la spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est devenue la méthode la plus répandue, principalement à cause du fait qu'elle est beaucoup plus facile à utiliser de part le développement de capteurs infrarouges très sensibles et des avancées de l'électronique. Les mesures par spectroscopie infrarouge devinrent une pure routine, alors que la spectroscopie Raman nécessitait des opérateurs très qualifiés et des chambres noires.

### **I.10.2 Principe**

C'est une spectroscopie d'absorption dont le principe repose sur l'absorption du rayonnement IR par la matière qui se situe entre  $2\mu\text{m}$  et  $50\mu\text{m}$  en longueur d'onde. Lorsqu'une radiation traverse une molécule, on constate que pour certaines longueurs d'ondes une absorption de la lumière correspond aux fréquences de vibration caractéristiques des différentes liaisons chimiques.

Le principe de cette technique consiste en considérant un dipôle soumis à l'influence d'un champ électrique oscillant. Ce champ imposé va provoquer alternativement l'éloignement puis le rapprochement des extrémités de ce dipôle c'est-à-dire une vibration.

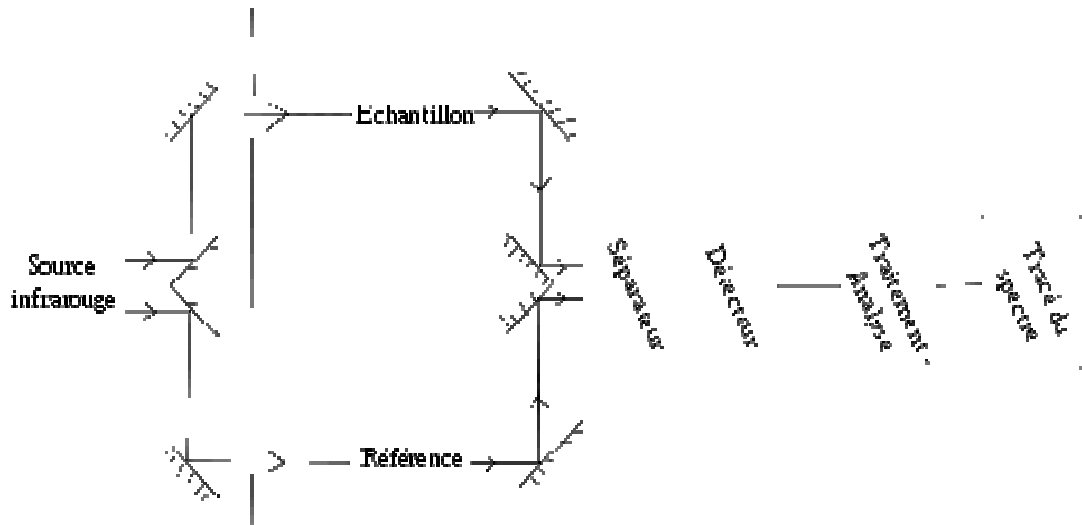


Figure I.8 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge « classique ».

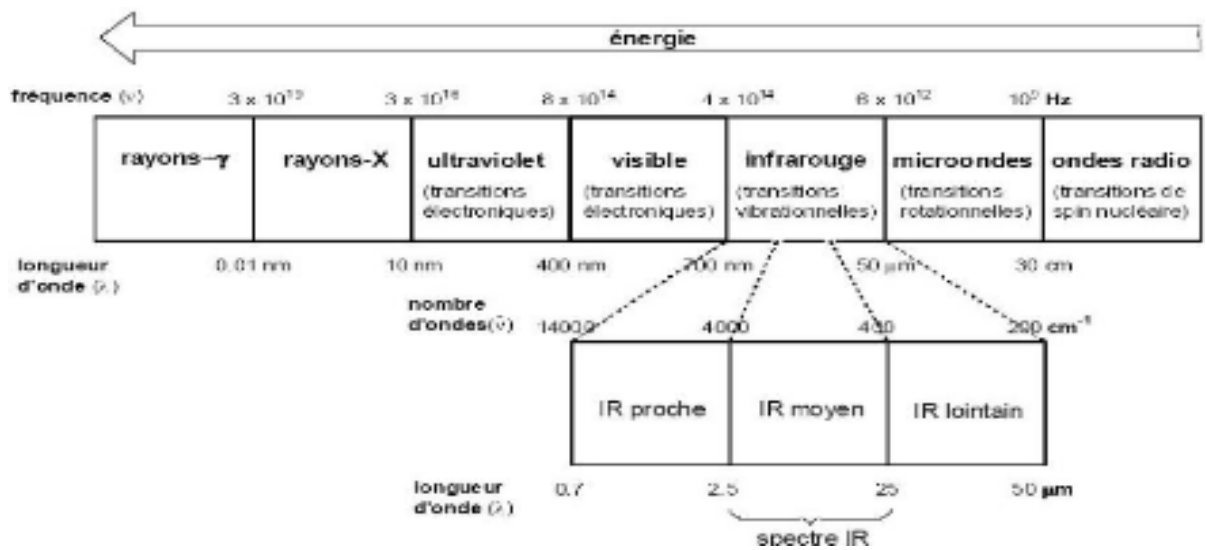


Figure I.9 : Spectre électromagnétique



## I.11 Conclusion

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

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

- obtention de la maille élémentaire à partir des positions des pics de Bragg mesurés par l'utilisation d'un modèle d'indexation automatique*
- Recherche du modèle structural à optimiser en utilisant les méthodes directes à partir des modules des facteurs de structures observés nous avons utilisé le programme SHELX et/ou SIR 97.*
- détermination des symétries possibles pour le groupe spatial par l'extinction des réflexions systématique dans notre cas nous avons utilisé la chaîne de programme WINGX.*
- affinement par moindre carrés des intensités c'est-à-dire des module S de facteur de structures dans notre cas nous avons utilisé le programme d'affinement CRYSTALS.*
- Synthèse de différence de Fourier pour vérifier l'écart entre le modèle structural proposé et la réalité.*

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

## II.1 Introduction

*Dans cette partie du travail, il est présenté très brièvement la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode de Hartree-Fock que nous utilisons dans le chapitre 5 pour l'optimisation et le calcul des modes internes du Pentachlorotoluène (PCT).*

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

*On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :*

*- Les méthodes issues du cadre de Hartree-Fock (HF), dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à  $n$  électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi(1,2,\dots,n)$ .*

*- La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), basée sur une approximation différente. Cette dernière approche, qui tient compte de la corrélation électronique, s'est imposée ces dernières années, comme outil de modélisation en chimie.*

*La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT (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.*

## II.2 La méthode de HARTREE-FOCK

La méthode de Hartree - Fock (HF) [26] consiste à négliger les corrélations électroniques. Les équations de HF [27] peuvent donc être considérées comme étant des équations de Schrödinger décrivant un électron se déplaçant dans un potentiel moyen créé par les noyaux et les autres électrons restants. Les valeurs propres seront les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui correspondent dans ce cas à des orbitales. Cependant, ces équations ne sont pas réellement de type valeurs propres /vecteurs propres car les fonctions sont développées sur une base de dimension finie.

La fonction d'onde totale est le produit de fonctions mono - électronique et chaque fonction mono - électronique est elle même le produit d'une fonction de spin - orbital. Une

solution numérique des équations de HF conduisant à l'obtention d'orbitales atomiques est possible pour les atomes à cause de leur symétrie sphérique (le champ de potentiel étant considéré comme sphérique); cependant sa résolution pour des systèmes polyatomiques requiert des développements supplémentaires.

### II.2.1 Equation de Schrödinger

La chimie quantique consiste en l'utilisation des méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$H\Psi = E\Psi$$

Où

H est l'hamiltonien non relativiste.

E l'énergie totale

$\Psi$  la fonction d'onde du système.

Il sera alors possible de déterminer toutes les informations du système étudié. Pour un système d'atomes à n électrons l'hamiltonien dans le repère de centre de masse du système s'écrit [30] :

$$H = T_n + T_e + V(\vec{r}, \vec{R})$$

Où :

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

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

$$V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$$

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

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

L'état d'un système moléculaire à  $n$  électrons et  $m$  noyaux est décrit complètement en mécanique quantique par une fonction d'onde  $\Psi$ , solution de l'équation de Schrödinger [28]  $H\Psi = E\Psi$ :

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

Les différents opérateurs concernés représentent :

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

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

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

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

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

$\Delta_i$  est l'opérateur Laplacien, relatif à l'électron  $i$  défini par :

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

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

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

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

### II.2.3 Approximation relativiste.

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

### II.2.4 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\Psi$ . Cette approximation la plus couramment utilisée est celle de Born - Oppenheimer, elle permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en se basant sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers et qu'ils bougent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux. Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique. L'équation de Schrödinger à  $n$  électrons et à  $m$  noyaux peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque la fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de

paramètres liés aux coordonnées nucléaires, dont l'état électronique  $i$  peut s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde électronique  $\Psi_i$  et d'une fonction d'onde nucléaire  $\Psi_n$ .

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_i(\vec{R}, \vec{r}) * \Psi_n(\vec{R})$$

$$(T_e + V)\Psi_i(\vec{R}, \vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{R}, \vec{r})$$

$$[T_N + E_i(\vec{R}, \vec{r})]\Psi_n(\vec{R}) = E_{tot}\Psi_n(\vec{R})$$

L'hamiltonien électronique  $H_i$  fournit l'énergie  $E_i$  pour des positions fixes des noyaux, et cette équation permet de calculer l'énergie totale du système [29 ,30].

### II.2.5 Approximation orbitale

Le modèle de Hartree - Fock [31, 32] introduit l'approximation orbitalaire consistant, pour un système donné, à développer la fonction polyélectronique  $\Psi(1, 2, \dots, n)$  sous forme d'un produit antisymétrisé de spin - orbitales monoélectroniques orthonormées, elles mêmes définies comme le produit d'une fonction d'espace par une fonction de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ). En tenant compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe d'exclusion de Pauli [33], pour un système à  $n$  électrons répartis en  $m$  spin-orbitales, la fonction d'onde totale polyélectronique du système est construite, au moyen d'un déterminant de Slater [34] :

$$\Psi_{et} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha(1) & \Phi_1(1)\beta(1) & . & . & . & \Phi_m(1)\alpha(1) & \Phi_m(1)\beta(1) \\ \Phi_1(2)\alpha(2) & \Phi_1(2)\beta(2) & . & . & . & \Phi_m(2)\alpha(2) & \Phi_m(2)\beta(2) \\ . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . \\ \Phi_1(n)\alpha(n) & \Phi_1(n)\beta(n) & . & . & . & \Phi_m(n)\alpha(n) & \Phi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix}$$

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

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

L'énergie électronique associée à la fonction  $\Psi$  normée, se calcule par la relation :

$$E = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle$$

Où:

$H_{el}$ , opérateur hamiltonien électronique.

La minimisation de l'énergie du système, par utilisation du principe variationnel [28] conduit à rechercher la meilleure énergie de l'état fondamental. En posant :

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

Où:

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

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

$$\begin{aligned} h_{kk}^c &= \langle \phi_k(i) | h^c | \phi_k(i) \rangle \\ J_{kl} &= \langle \phi_k(i) \phi_l(i) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_l(j) \phi_k(j) \rangle \\ K_{kl} &= \langle \phi_k(i) \phi_l(i) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_k(j) \phi_l(j) \rangle \end{aligned}$$



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

$$\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl}$$

$$\delta_{KL} = 0 \quad \text{si } K \neq L \quad \text{et} \quad \delta_{KL} = 1 \quad \text{si } K = L$$

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

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

F étant l'opérateur de Fock défini par :

$$F(i) = h^c(i) + \sum_{j=1}^{i-1} (2J_j(i) - K_j(i))$$

Où:

( $J_j$  est l'opérateur de Coulomb), ( $K_j$  est l'opérateur d'échange, définis par leurs

actions sur l'orbitale) et  $i, j$  décrivant l'électron  $i$  de la manière suivante :

$$J_j \phi_k(i) = \left[ \int_{\mathcal{V}} \phi_k^*(j) \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \phi_k(j) d\tau \right] \phi_k(i)$$

$$K_j \phi_k(i) = \left\{ \int_{\mathcal{V}} \phi_k^*(j) \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \phi_k(j) d\tau \right\} \phi_k(i)$$

$h^c(i)$  est l'hamiltonien de cœur relatif à l'électron  $i$ .

## II.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a pour objet de décrire un système en considérant la densité  $\rho(r)$  comme variable de base. Les méthodes issues du cadre de Hartree-Fock (HF) utilisent plutôt la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi(1, 2, \dots, n)$ . Ainsi, en méthode DFT, le problème à  $n$  électrons est étudié dans l'espace de  $\rho(r)$  qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension  $3n$  dans les méthodes HF. La DFT a véritablement débuté avec les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [35].

### II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

#### a- Premier théorème

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

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

Tel que :

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

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

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

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

$$E_{ne}[\rho(r)] = \int v(r) \rho(r) dr$$

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

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

Où:

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

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

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

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

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

Avec

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

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

### b- Second théorème

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

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

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

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

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

Il est évident que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. C'est à dire, qu'ils ne s'appliquent que pour les densités qui correspondent à un potentiel externe  $V(r)$  au travers du premier théorème Hohenberg et Kohn. Ce problème, connu sous le nom de  $V$ -représentabilité [36], limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Pour contourner ce problème, Levy [37], puis Lieb [38], ont étendu la validité du second théorème aux états dégénérés et aux densités dites  $N$ -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à  $N$  particules). Le formalisme des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn a permis d'exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction de sa densité électronique mais ne fournit pas d'information sur la manière de trouver la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$ .

#### II .4. 2 Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [39] ont montré que le problème pour un gaz d'électrons en présence de noyaux incluant les corrélations entre les électrons est équivalent au problème d'un seul

électron évaluant dans un potentiel effectif non - local. Cette méthode, plus indirecte, est donc basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique. La base des équations de Kohn - Sham consiste à relier la densité électronique  $\rho(r)$  avec l'orbitale comme :

$$\rho(r) = \sum n_i \psi_i^* \psi_i$$

Où:

$n_i$  est le nombre d'occupation.

Kohn et Sham ont proposé que l'énergie électronique totale se décompose de la manière suivante :

$$E_{DFT}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$

Où

$T_S[\rho(r)] = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_i \Delta \psi_i dr^3$  : est l'énergie cinétique des électrons n'interagissant pas entre eux et ayant la densité électronique totale représentée à l'aide des orbitales mono électronique  $\{\psi_i(r)\}$ .

$E_{ne}[\rho(r)] = \int \rho(r) V_{ion} dr^3$  : Terme d'attraction entre le nucléon et l'électron

Avec

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2$$

Où:

N est le nombre d'électrons dans le système

$E_{ne}[\rho(r)] = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2$  : Terme d'attraction entre le nucléon et les électrons

$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3$  : représente le terme d'interaction coulombienne des électrons entre eux

$E_{xc}$  est le terme d'échange - corrélation et s'écrit :

$$E_{xc} = (T - T_{nc}) + (E - E_c)$$

Où:

$T$  est l'énergie cinétique exacte

$T_{nc}$  l'énergie du système d'électron non corrélés

$E - E_c$  : est l'énergie électronique d'échange. Finalement le calcul numérique de  $T_{nc}$  demande l'explicitation de la fonction d'onde et il faut résoudre l'équation self-consistant de Kohn-Sham.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r)$$

On définit  $V_{eff}$  le potentiel effectif.

$$V_{eff} = V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)$$

Avec :

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

Le potentiel d'échange - corrélation est donné formellement par la différenciation :

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

La forme explicite de la dépendance fonctionnelle de l'énergie avec la densité électronique du système reste cependant de nature inconnue, et le théorème de Hohenberg et Kohn [40] ne dit rien quant à la manière de calculer l'énergie fondamentale  $E_0$ . A l'heure actuelle encore, il n'existe aucune procédure rigoureuse permettant de dériver exactement  $E_0$  de la densité et des approximations sont donc nécessaires. La quantité la plus importante est le terme d'échange- corrélation  $V_{xc}$  et la difficulté vient de son estimation en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ .

Parmi les méthodes d'approximation qui permettent de déterminer ce terme :

**- LDA (local density approximation) :** La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange - corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange - corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int e_{xc}(\rho) dr$$

Où:

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

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on décompose l'énergie d'échange - corrélation en deux termes (densité d'énergie d'échange  $e_x$  et densité d'énergie de corrélation  $e_c$ ) tel que :

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

- **LSDA (local spin densité approximation)** : L'approximation de la densité de spin local permet de prendre en compte des densités de spin  $\alpha$  et  $\beta$  non identiques.

- **GGA (generalised gradient approximation ou gradient correct)** : La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange - corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (GEA). Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que la LDA. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange -corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{xc}^{GGA} = \int e_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr$$

Où:

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

- **Hybride** : les méthodes hybrides utilisent l'énergie d'échange calculé exactement par la méthode de Hartree-Fock. Elles évaluent sa contribution dans le terme d'échange - corrélation. La détermination de la fonctionnel hybride de corrélation d'échange B3LYP est :

$$E_{xc} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + cE_c^{GGA}$$

Le paramètre a, b, et c sont déterminés à partir des données expérimentales.



## II.5 Code de DFT

Un code de DFT est caractérisé par :

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

## II.6 Signification de quelques bases gaussiennes

Il existe un grand nombre de bases de gaussiennes [41] possibles. Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs.

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

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

***Chapitre III : RAPPELS SUR DES  
ETUDES DES PRODUITS  
AROMATIQUES***

### III.1 Introduction

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

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

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

#### Structure cristalline de benzène

##### **Le benzène :**

Malgré la découverte tardive du benzène en 1825 par Michael Faraday 1791-1867 dans des résidus huileux des gaz d'éclairage utilisé dans les lampes des rues de Londres la structure cristalline et la confirmation de la conformation aux rayons a été réalisée en 1958 par Cox & al [42] à 270 K soit à 7 K seulement de sa température de fusion. La conformation moléculaire obtenue du benzène était conforme avec la symétrie  $D_{6h}$  pour le cycle aromatique, bien que la forte agitation thermique isotrope observée ( $6 \text{ \AA}^2$ ) donne une imprécision sur la structure déterminée. La conformation moléculaire du benzène retrouvée en 1964 par Bacon & al [43] à partir de la diffraction des neutrons à 218 K et 138 K confirme la forte agitation thermique avec la localisation des atomes d'hydrogène. En 1953, à partir de la RMN, Andrew [45] a montré que le benzène exécute des sauts de  $2\pi/6$  dans son plan moyen moléculaire.

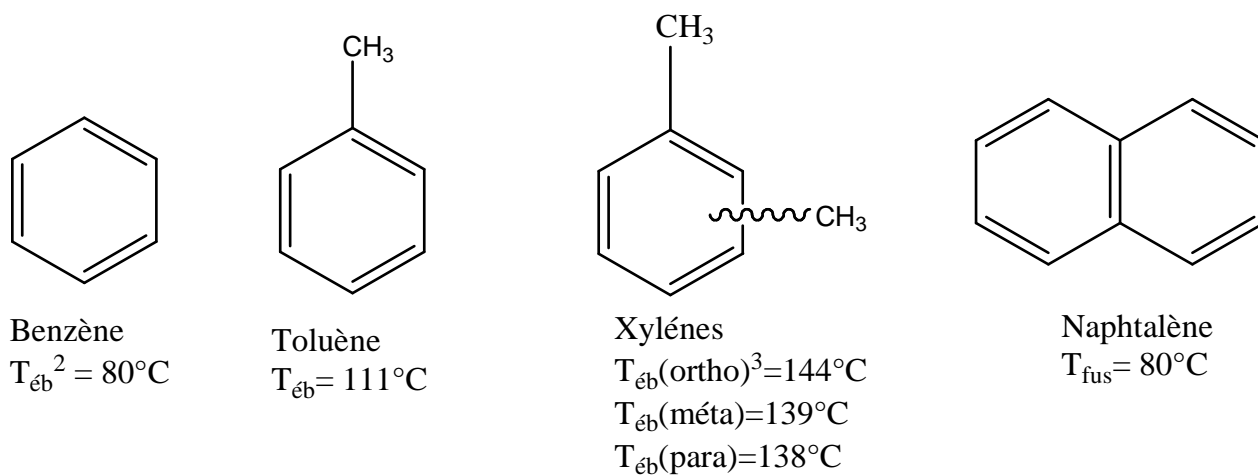
Le benzène cristallise dans le groupe spatial  $P_{bca}$  avec quatre molécules par maille élémentaire ( $Z=4$ ). La détermination de sa structure par rayons (RX) a été faite par Cox 1932 puis affinée à 270 K en 1958 (tableau 3.1). Pour le noyau carboné et malgré la forte agitation thermique, la conformation moléculaire est compatible avec la symétrie  $D_{6h}$ . Par la suite, avec les neutrons à 218 K et à 138 K, Bacon 1964 a affiné les longueurs de liaisons C-C et calculé les positions des hydrogènes qui sont toujours soumis à une forte agitation thermique (tableau III.1)

Paramètre de maille	RX	Neurons	
	270 K	218 K	138 K
<i>a</i>	7.460	7.44	7.390
<i>b</i>	9.666	9.55	9.420
<i>c</i>	7.034	6.920	6.810
C-C <sub>moy</sub>	1.37	1.39	1.393
C-H <sub>moy</sub>	-	1.072	1.086
C-C-C	120	12	120
C-C-H	120	12	120

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

### III.2 Sources de quelques produits aromatiques

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



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

### III.3 Résultats de quelques structures cristallines de produits aromatiques

#### ✦ La structure cristalline de l'haxachlorobenzene (HCB)

Tulinsky & al. (1958) [45] ont confirmé les résultats structuraux établis en 1931 par K. Lonsdale [59] sur le HCB qui cristallise dans système monoclinique P21/c avec les paramètres :

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

Le cycle benzénique trouvé a une forme pseudo – hexagonale avec des distances Car-Cl= 1.70 Å et Car-Car= 1.39 Å. Les plans moyens moléculaires font un angle de 20° par rapport à la direction [010].

#### ✦ La structure cristalline de l'haxabromobenzene(HBB)

La structure cristalline de l'hexabromobenzene cristallise dans le groupe d'espace P21/n avec deux molécules par maille.

Les paramètres cristallins de la maille sont :

$$\begin{array}{lll} A15.357(4) \text{ \AA} & b= 4.007(1) \text{ \AA} & c= 8.364(2) \text{ \AA} \\ \beta= 92^{\circ}65' & Z=2 & \end{array}$$

La molécule est plane comme il est généralement observé dans la famille des produits benzéniques substitués. L'empilement se fait selon la direction [101].

#### ✦ La structure cristalline de l'haxaiodobenzene (HIB)

La structure cristalline de l'hexaiodobenzene est monoclinique avec un groupe d'espace P21/c. L'empilement cristallin se fait selon l'axe *b* et la cohésion cristalline est dictée par les distances de contact I-I le long de ce même axe.

#### ✦ La structure cristalline tétraméthylbénéne

En 1973 Prince & al. [46] ont confirmé le travail structural du durène fait en 1933 par Robertson & al. [47] grâce à des mesures de diffractions des neutrons qui ont permis la localisation des hydrogènes du radical CH<sub>3</sub>. La structure cristalline du DBD cristallise dans le système monoclinique avec deux molécules par maille. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 11.57 (3) \text{ \AA} \quad b = 11.57(3) \text{ \AA} \quad c = 7.03 (4) \text{ \AA}$$

$$\beta = 112.93^\circ \quad Z = 2$$

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

#### ✦ La structure cristalline du dibromodurène (DBD)

N. Hamdouni (2008) [48] 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 :

$$a = 8.9379 (3) \text{ \AA} \quad b = 7.373(3) \text{ \AA} \quad c = 9.3217 (4) \text{ \AA}$$

$$\beta = 118.873^\circ \quad Z = 2$$

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  $b$

#### ✦ La structure cristalline du dichlorodurène (DCD)

Messenger & al. [49] ont trouvé que la structure cristalline du DCD cristallise dans le système monoclinique (P21/a) à 122 K avec les paramètres :

$$a = 16.92 (5) \text{ \AA} \quad b = 3.89(2) \text{ \AA} \quad c = 8.18 (5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 117.5^\circ \quad Z = 2$$

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.

#### ✦ La structure cristalline du dinitromésithylène (DNM)

Brihi & al. (2008) [50] a trouvé que la structure cristalline du DNM à la température ambiante cristallise dans le système orthorhombique (P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>) avec quatre

molécules par maille. La structure du DNM est ordonnée. Les paramètres de la maille sont :

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

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

#### ✦ La structure cristalline d'hexaméthylbenzène (HMB) ; C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>

En 1929, K. Lonsdale [51] 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 :

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

En 1969, l'étude structurale à partir de la diffraction des neutrons a été faite par Hamilton & al. [36]. Afin de préciser les positions des atomes d'hydrogène des groupements méthyles. La résolution structurale cristalline du HMB à la température 130 K propose les longueurs de liaison suivantes :

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

#### ✦ Structure du pentabromotoluène.

Le pentabromotoluène [52] cristallise dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c avec deux molécules par maille. Les paramètres de la maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 8.3798(8) \text{ \AA} & b &= 4.008(7) \text{ \AA} & c &= 17.2526(9) \text{ \AA} \\ \beta &= 116.84^{\circ} \end{aligned}$$

Les molécules sont désordonnées dans le cristal ce qui permet à chaque molécule d'occuper un site de symétrie -1. Chacun des sites est occupé statistiquement à la fois et de façon égale par des méthyles et des bromes. Ce produit est isoype du pentachlorotoluène qui fera l'objet d'une étude détaillé dans ce manuscrit.

***Chapitre IV : LA STRUCTURE  
MOLECULAIRE ET CRISTALLINE  
D'UN COMPOSE DESORDONNE  
PENTACHLOROTOLUENE***



## IV.1 Introduction

*Ce travail est une partie d'une étude systématique des molécules aromatiques hexasubstitués par des méthyles et des halogènes (I, Cl, Br, F,...). L'objectif initial est de fournir les informations structurales indispensables pour comprendre et interpréter le comportement du groupement méthyle, ce qui peut provoquer une modification de la géométrie hexagonale du noyau benzénique en agissant sur les angles et les longueurs de liaison du cycle.*

*Les molécules hexa substitués par des méthyles et des halogènes présentent souvent une tendance à un empilement de molécules parallèles entre elles et appartiennent généralement aux systèmes monoclinique ou triclinique avec des groupes d'espace  $P2_1/m$ ,  $P2_1/c$ ,  $P-1$ . Parfois, ces produits peuvent cristalliser dans le système hexagonal, comme c'est le cas pour le 1, 3, 5-trichloro-2, 4, 6-trifluoro-benzène.*

*Pour notre cas, la structure cristalline du pentachlorotoluène à la température ambiante présente un désordre réorientationnel qui se manifeste par des sauts de  $2\pi/6$  de la molécule dans son plan moléculaire autour de l'axe  $C_6$  perpendiculaire à ce plan moyen et passant par son centre. Ce désordre est similaire à celui déjà observé dans des produits de la famille des halogénométhylbenzène tels que le pentabromotoluène appelé communément (PBT) et le pentaïodotoluène (PIT). Ces deux produits présentent des structures isotypes avec des désordres réorientationnels d'origine dynamique et cristallisent respectivement dans les groupes d'espace  $P2_1/c$  et  $Z=2$  pour le PBT et  $P2_1/n$  et  $Z=2$  pour le PIT.*

*La molécule du pentabromotoluène occupe six sites équivalents avec possibilité de saut d'un site à l'autre, les six substituants indépendants devenant une distribution statistique d'atome de brome et d'atome de carbone méthyle pour donner une symétrie moléculaire sensiblement hexagonale. Chacun de ces substituants est occupé par  $5/6$  Br et  $1/6$  C (carbone plus méthyle) ce qui donne un désordre total pour cette molécule.*

*Nous allons montrer dans ce chapitre que le pentachlorotoluène présente aussi le même comportement concernant le désordre réorientationnel par des sauts de la molécule dans son plan moléculaire. Ce travail concerne une étude structurale détaillée à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante et à 120K avec l'effet du désordre sur le reste de la molécule et le champ cristallin. Dans notre cas la structure cristalline du*

*pentachlorotoluène (PCT) est une structure désordonnée d'origine dynamique et cristallisent dans les groupes d'espace  $P2_1/n$ . La détermination structurale cristalline très précise de ce composé à la température ambiante et à basse température à partir de la diffraction des rayons est présentée dans ce chapitre.*

*La structure de cette molécule observée par les rayons X à la température ambiante et 120K sera comparée à la conformation moléculaire trouvée par les calculs de la DFT dans le dernier chapitre.*

## **IV.2 Préparation des cristaux pentachlorotoluene**

La synthèse de certains produits halogén-méthyl-benzène comme dans notre cas le pentachlorotoluène que nous étudions a été faite au laboratoire de chimie dirigé par le professeur J. Meinel et Y. Carrier de l'université de Rennes 1 (France).

## **IV.3 Collectes des intensités**

L'enregistrement des intensités des raies diffractées à partir des rayons X à la température ambiante **293K** et à basse température **120K** par un monocristal de dimension 0.10 x 0.3 x 0.2 mm a été effectué avec un diffractomètre Nonius Kappa CCD en utilisant un détecteur bidimensionnelle CCD « charge coupled device ». Dans le Tableau IV-1 sont résumées les données expérimentales se rapportant au cristal, la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés dans l'affinement. Les affinements de la structure ont été exécutés avec le programme CRYSTALS. La résolution de la structure à été menée en utilisant la chaîne des programmes WINGX (SHELX, SIR92, SIR97).

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

-A une température ambiante **T=293K**

<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique	C7 H3 Cl5
Masse molaire	130.09
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> (Å)	8.112
<i>b</i> (Å)	3.853
<i>c</i> (Å)	14.969
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	91.80
$\gamma$ (°)	90
Z	2
V (Å <sup>3</sup> )	467.62216 (3)
Taille du cristal (mm)	0.10x0.3x0.2
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	1.85
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	6621
Forme du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Blanc
F (000)	253.222
$\mu$ mm <sup>-1</sup>	1.474
<b>Collecte des données</b>	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK $\alpha$ ((Å))	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multiscan
Nombre de réflexions mesurées	6621

Nombre de réflexions indépendantes	2047
$R_{int} \%$	0.0002
$\Theta_{max} (^\circ)$	34.9802
$h$	-13 $\rightarrow$ 11
$k$	-5 $\rightarrow$ 6
$l$	-24 $\rightarrow$ 22
<b>Données de l'affinement</b>	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	678
Nombre de paramètres affinés	40
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)
Facteur d'affinement R	0.030
Facteur d'affinement pondéré $R_w$	0.021
S	1.09
$(\Delta/\sigma)$ max	0.0002
$\Delta\rho_{max}$ ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	0.19
$\Delta\rho_{min}$ ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	-0.31
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)

- A basse température **T=120K**

<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique	C7 H3 Cl5
Masse molaire	130.09
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> (Å)	8.028
<i>b</i> (Å)	3.788
<i>c</i> (Å)	14.751
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	92.26
$\gamma$ (°)	90
Z	2
V (Å <sup>3</sup> )	448.18924 (4)
Taille du cristal (mm)	0.10x0.3x0.2
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	1.93
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	10754
Forme du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Blanc
F (000)	252.916
$\mu$ mm <sup>-1</sup>	1.534
<b>Collecte des données</b>	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK $\alpha$ (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multiscan
Nombre de réflexions mesurées	10754
Nombre de réflexions indépendantes	2696
$R_{int}$ %	0.0004

$\theta_{max}(^{\circ})$	39.9829
$h$	-14 $\rightarrow$ 14
$k$	-6 $\rightarrow$ 3
$l$	-26 $\rightarrow$ 26
<b>Données de l'affinement</b>	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	1870
Nombre de paramètres affinés	40
Critère sur les réflexions utilisées	$\geq 3 \sigma_{(I)}$
Traitement des hydrogènes	Non traités
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de <i>Chebychev</i> avec 3 paramètres (1.81 1.90 1.33)
Facteur d'affinement R	0.030
Facteur d'affinement pondéré $R_w$	0.038
S	1.00
$(\Delta/\sigma)$ max	0.0010
$\Delta\rho_{max}$ ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	0.41
$\Delta\rho_{min}$ ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	-0.66
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.4 Affinement de la structure

- ✓ **Affinement dans le groupe d'espace  $P 2_1/n$  en affinant les taux d'occupation des atomes à  $T=293K$  :**

La résolution structurale cristalline du PCT ont été faite en utilisant la chaîne de programme WINGX.

L'analyse des extinctions systématiques observées a conduit au choix non ambigu du groupe d'espace monoclinique  $P2_1/n$ . Les affinements ultérieurs par moindres carrés ont été exécutés avec le programme Crystals ((Betteridge & al.,2001). Ce groupe d'espace monoclinique présente une multiplicité générale égale à 2.

La résolution de la structure a été faite par les méthodes directes grâce au programme SIR92 (Casarano et al. 1996). Lors de la résolution structurale du pentachlorotoluene, il est remarqué que les longueurs de liaison Car-Cm et Car-Cl présentaient des valeurs intermédiaires qui correspondaient à la valeur moyenne Car-(Cm/Cl). Autrement dit chacun des sites est occupé à la fois par une portion du Cl et une portion du Cm dans des proportions qui seront détaillées dans la suite de ce paragraphe. Ce qui signifie que la molécule présente un désordre à priori d'ordre dynamique en exécutant des sauts de  $2\pi/6$  perpendiculairement au plan moyen de la molécule et présente un centre de symétrie ce qui a mené à utiliser un demi cycle comportant 9 atomes (3 atomes de carbone du cycle aromatique et 3 sites occupés à la fois par des atomes de chlore et du méthyle).

Les positions des 9 atomes de l'unité asymétrique, à l'exception des atomes d'hydrogène, ont été déduites du jeu de phases le plus probable à partir d'un ensemble de caractéristiques calculées par ce programme CRYSTALS (Watkin et al. 1996) [53] et ont porté sur 40 paramètres, ces derniers correspondent à 9 atomes (les atomes de carbone et de chlore), chacun avec 3 coordonnées, (puis 6) termes paramètres de déplacements atomiques, un facteur d'extinction et un facteur d'échelle. Nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev [54] avec trois paramètres. Parmi les 2047 réflexions mesurées indépendantes, 678 réflexions observées dont les intensités satisfont à  $I \geq 3\sigma(I)$  ont été conservées pour les affinements et affectées d'un poids unitaire ( $w = 1$ ) au début de l'affinement et d'un poids  $w = 1 / (1 + w F_0)$  en fin d'affinement. En imposant des contraintes sur les taux d'occupation chimiques, la planéité de la molécule, les distances et les angles de

liaison, le nombre de paramètres qui est réduit à 40 et les affinements ont porté d'abord sur les paramètres d'occupation des atomes de la molécule. Après affinement du facteur d'échelle, plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacement atomiques isotrope des atomes de l'unité asymétrique, suivis d'autres cycles d'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacement atomiques anisotrope conduisent à  $R=3.0\%$ ,  $RW=2.1\%$  et  $S=1.09$  et  $\Delta\rho_{\max}=0.1\text{ e}\text{\AA}^{-3}$  et  $\Delta\rho_{\min}=-0.31\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . 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 dynamique. 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  $2\pi/6$  dans le plan benzénique. On doit donc envisager une redistribution à priori disproportionnée des sites occupés hypothétiquement par des atomes de chlore et de méthyle dans des proportions telles que le taux d'occupation de chaque site des substituants reste égal à un. On obtient donc une molécule hexasubstituée similaire à ce qui a été obtenu sur des produits isotypes comme le penabromotoluène et le pentaïodotoluène où chaque site est occupé à la fois « dans le temps et dans l'espace » dans des proportions inégales par un  $5/6$  d'atome de chlore et de  $1/6$  d'atome du méthyle. Les atomes du cycle benzénique ainsi que les atomes de  $C_m$  et du Cl voient leurs paramètres de déplacements atomiques équivalents moyens se stabiliser respectivement à 0.04, 0.07 et  $0.1041\text{ \AA}^2$ . Les atomes de cycle benzénique présentent des paramètres de déplacements atomiques plus faibles que ceux des atomes substituant. Un dernier cycle d'affinement des coordonnées atomiques, des paramètres de déplacement atomiques anisotropes en tenant compte de l'extinction du paramètre de Larson (1970) [55] dans le calcul du facteur de structure a conduit aux résultats finaux rassemblés dans le (tableau IV-2).

Afin de mieux élucider cette disproportion des taux d'occupation dans chacun de ces sites d'occupation ou suivre l'évolution du désordre observé à la température ambiante, des mesures de diffraction des rayons X ont été entreprises à 120 K.



**Tableau IV-2** : liste des contraintes sur les taux d'occupation chimiques utilisées lors des affinements dans le groupe d'espace  $P 2_1/n$ .

```
#LIST 16:  
NO  
SUM 0.0001 CL(9,OCC) UNTIL C(9)  
SUM 0.0001 CL(10,OCC) UNTIL C(10)  
SUM 0.0001 CL(11,OCC) UNTIL C(11)  
END
```

Un dernier cycle d'affinement des coordonnées des 9 atomes de l'unité asymétrique, les paramètres de déplacement anisotrope et isotrope des atomes de carbone et de chlore ainsi le taux d'occupation, le calcul du facteur de structure a conduit aux facteurs d'accord finaux suivants :

$$R = 2.978 \%$$

$$R_w = 2.097\%$$

$$S = 1.090$$

✓ **Affinement dans le groupe d'espace  $P 2_1/n$  en affinant les taux d'occupation des atomes à  $T=120K$  :**

Dans une première étape nous avons étudié l'affinement à température ambiante et pour mieux suivre l'évolution de la structure du PCT qui est désordonnée nous reprenons ce même travail mais à la température de 120 K. Le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/n$  étant centrosymétrique, il présente une multiplicité générale égale à 2.

Les mêmes affinements ont été repris avec la méthode des moindres carrés dans le groupe d'espace  $P2_1/n$ . Mais cette fois-ci, nous avons fait un traitement de la molécule à basse température  **$T=120K$** .

Les résultats obtenus après plusieurs cycles d'affinement indiquent que les trois paramètres polynomiaux utilisés dans le dernier cycle d'affinement sont 1.147, 1.111, 1.125 et les paramètres de déplacement anisotrope et isotrope des atomes de carbone et de chlore ainsi le taux d'occupation, le calcul du facteur de structure ont conduit aux facteurs d'accord finaux suivants :

$$R = 3.047 \%$$

$$R_w = 3.791 \%$$

$$S = 1.005$$

La valeur du paramètre de Goodness  $S$  pour la structure du PCT à basse température est 1.005 et à température ambiante est 1.090.

Les résultats d'affinement nous ont conduits à déduire que la structure cristalline traitée à  $T=120K$  demeure désordonnée comme celle trouvée à  $T=293K$ .

Les structures cristallines de symétrie  $P 2_1/n$  du Pentachlorotoluène (PCT) obtenues à partir de la diffraction des rayons X à 293K et 120K sont représentées sur les figures IV.1 et figure IV.2 qui illustrent respectivement les longueurs de liaison intramoléculaire et les angles de valence :

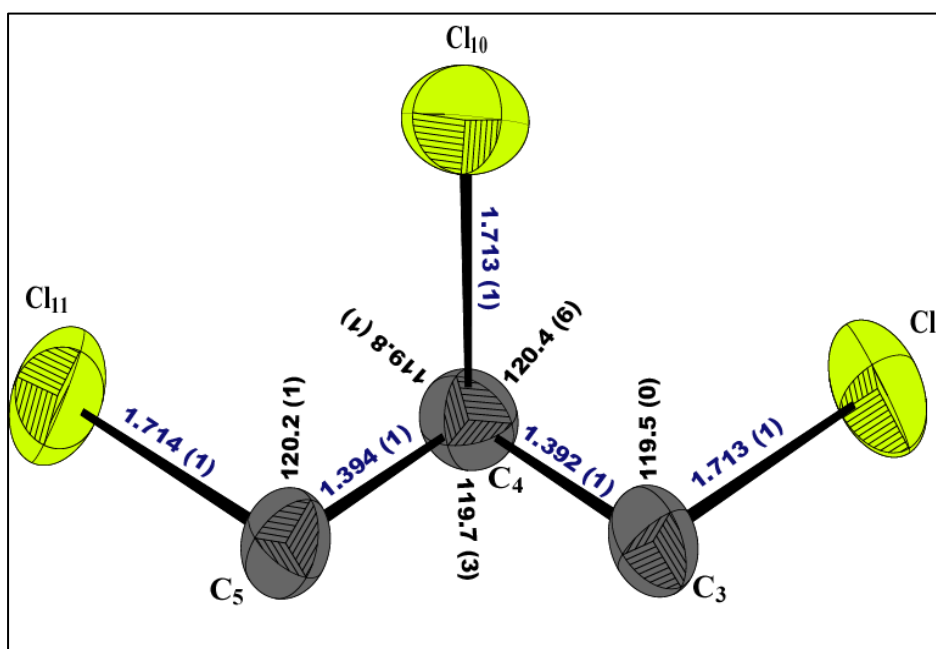


Figure IV.1: Conformation moléculaire à 293K donnant les longueurs de la liaison intramoléculaire (Å)

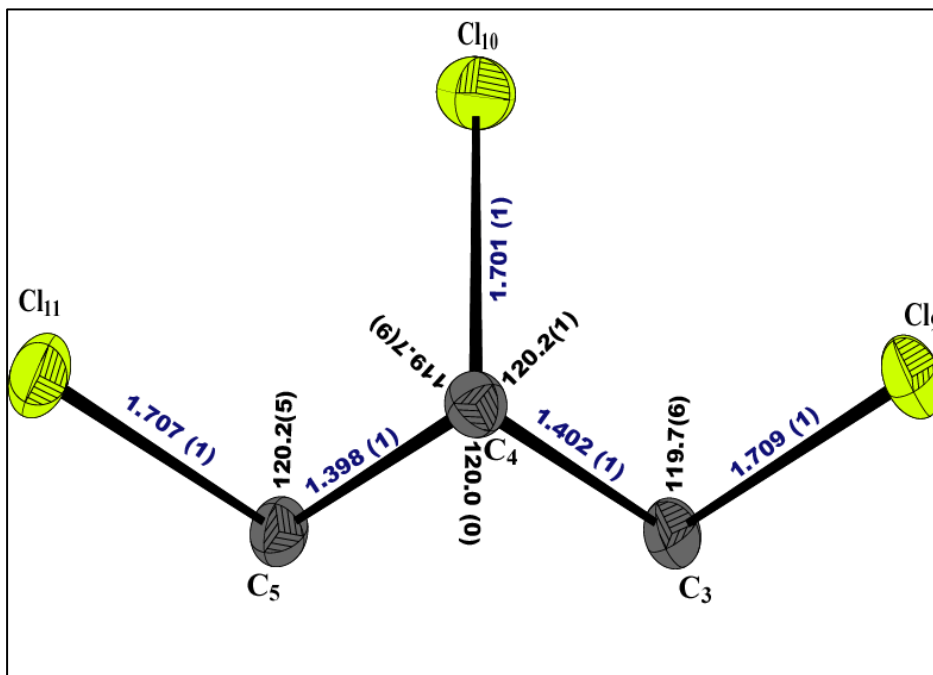


Figure IV.2: Conformation moléculaire à 120K donnant les longueurs de la liaison intramoléculaire (Å)

La molécule qui reste désordonnée présente toujours une forte agitation thermique et ce désordre est d'origine à priori soit dynamique. Nous constatons sur la densité électronique finale que la distance C-C est de 1.40 Å, ce qui correspond exactement à la distance entre deux carbones en para du cycle benzénique. Des longueurs approximatives des liaisons, soit 1.70 Å pour Substituant Cl-C, on remarque qu'elles sont comprises entre les valeurs pour les distances C-C (1.53) et Cl-C (1.89). Ceci confirme donc le caractère désordonné de la structure à la température de 120 K.

Une analyse structurale par diffraction des rayons X ou des neutrons à basse température pourraient permettre de statuer sur la nature du désordre au niveau du plan benzénique.

**Tableau IV-2 :** Coordonnées atomiques et fractionnaires et paramètres de déplacements atomiques équivalents avec affinement des taux d'occupation des atomes de Cl et C<sub>m</sub>.

**T=293K**

Atome	x	y	z	U <sub>iso</sub>	Occupation
<b>C3</b>	0.38	-0.128	-0.0595	0.0388	1
<b>C4</b>	0.53	-0.0182	-0.0913	0.0396	1
<b>C5</b>	0.651	0.11	-0.0316	0.0386	1
<b>Cl9</b>	0.231	-0.284	-0.133	0.0593	0.836
<b>C9</b>	0.231	-0.284	-0.133	0.0593	0.146
<b>Cl10</b>	0.596	-0.043	-0.203	0.0694	0.836
<b>C10</b>	0.596	-0.043	-0.203	0.0694	0.187
<b>Cl11</b>	0.837	0.251	-0.0699	0.0621	0.833
<b>C11</b>	0.837	0.251	-0.0699	0.0621	0.167

**T=120K**

Atome	x	y	z	U <sub>iso</sub>	Occupation
<b>C3</b>	0.622	0.173	0.56	0.0148	1
<b>C4</b>	0.468	0.028	0.592	0.0153	1
<b>C5</b>	0.346	-0.11	0.532	0.015	1
<b>Cl9</b>	0.771	0.302	0.635	0.0204	0.845
<b>C9</b>	0.771	0.302	0.635	0.0204	0.155
<b>Cl10</b>	0.428	0.0664	0.704	0.0249	0.805
<b>C10</b>	0.428	0.0664	0.704	0.0249	0.199
<b>Cl11</b>	0.159	-0.248	0.57	0.0218	0.829
<b>C11</b>	0.159	-0.248	0.57	0.0218	0.171

Nous observons des paramètres de déplacements atomiques élevés pour l'atome du chlore Cl<sub>10</sub> avec  $U(22) = 0.100724 \text{ \AA}^2$  et C<sub>10</sub> avec  $U(22) = 0.100724 \text{ \AA}^2$  à une température de 293K. En comparant ces valeurs pour la même structure à basse température 120K pour l'atome Cl<sub>10</sub> avec  $U(22) = 0.035289 \text{ \AA}^2$  et C<sub>10</sub> avec  $U(22) = 0.035289 \text{ \AA}^2$ , nous remarquons que l'atome Cl<sub>10</sub> sous une température ambiante a un paramètre de déplacement plus élevé que celle à basse température.

Les paramètres de déplacement isotropiques des atomes des carbones méthyles et des halogènes observés à la température ambiante sont deux fois plus importants que ceux trouvés à 120 K.

L'analyse des paramètres de déplacements anisotropes, montre un effet de l'agitation thermique plus important selon l'axe de l'ellipsoïde  $u_{22}$  des atomes substituant pour la molécule de chlore  $Cl_{10}$  et  $C_{10}$  (voir Tableau IV-3).

Ainsi les atomes du demi cycle benzénique ainsi que les atomes de  $C_m$  et du Cl voient leurs paramètres de déplacements atomiques plus faibles à basse température. Ainsi les atomes de demi-cycle benzénique présentent des paramètres de déplacements atomiques plus faibles que ceux des atomes substituant.

**Tableau IV-3 :** paramètres de déplacement anisotropes en ( $\text{Å}^2$ ) pour le groupe d'espace  $P 2_1/n$  avec affinement des taux d'occupation des atomes de  $C_m$  et Cl

**T=293K**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>C3</b>	0.034606	0.040272	0.041139	-0.001494	-0.005752	0.003831
<b>C4</b>	0.038980	0.045184	0.034557	0.001750	-0.001486	0.007124
<b>C5</b>	0.032119	0.040748	0.042924	0.004253	0.001513	0.003128
<b>Cl9</b>	0.050632	0.067723	0.058458	-0.008353	-0.016863	-0.006026
<b>C9</b>	0.050632	0.067723	0.058458	-0.008353	-0.016863	-0.006026
<b>Cl10</b>	0.066217	<b>0.100724</b>	0.041440	-0.002147	0.003686	0.004244
<b>C10</b>	0.066217	<b>0.100724</b>	0.041440	-0.002147	0.003686	0.004244
<b>Cl11</b>	0.037722	0.081071	0.067719	0.013257	0.006070	-0.007882
<b>C11</b>	0.037722	0.081071	0.067719	0.013257	0.006070	-0.007882

**T=120K**

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C3	0.013118	0.016033	0.015158	-0.000279	-0.001556	0.000078
C4	0.014428	0.017787	0.013722	0.000053	-0.000106	0.001256
C5	0.012331	0.017394	0.015371	0.001622	0.000426	0.000232
Cl9	0.017294	0.023661	0.019926	-0.002114	-0.005012	-0.002415
C9	0.017294	0.023661	0.019926	-0.002114	-0.005012	-0.002415
C10	0.022771	<b>0.035289</b>	0.016727	-0.001427	0.001028	0.000808
C10	0.022771	<b>0.035289</b>	0.016727	-0.001427	0.001028	0.000808
Cl11	0.014046	0.028722	0.022758	0.004339	0.002006	-0.002479
C11	0.014046	0.028722	0.022758	0.004339	0.002006	-0.002479

**IV.4.1 Analyse et discussion**

L'affinement de la structure du pentachlorotoluène (PCT) à température ambiante et à basse température a été réalisé dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  deux molécules par maille composant l'unité asymétrique de la structure. Lors de la détermination de la structure, on a constaté qu'elle est symétrique ce qui a mené à choisir un demi cycle benzénique pour l'affinement composé de trois carbones du cycle aromatique liés fortement à trois pseudo sites occupé chacun à la fois dans des proportions de 5/6 d'atome de chlore et à 1/6 d'atome de carbone.

En affinant les taux d'occupations des substituant et en imposant des contraintes molles sur les distances, les angles inter atomiques et la planéité de la molécule nous avons constaté une évolution nette dans les paramètres de confiance à savoir le R, le  $R_w$  et le Goodness ce qui justifie amplement un désordre dont la nature est d'origine dynamique.

Dans l'hypothèse d'un désordre dynamique nous avons imposé en  $P2_1/n$  des contraintes sur les occupations compatibles avec une molécule doublée du PCT, en affinant avec la molécule doublée les taux d'occupation et en imposant à leur somme de rester égale à 1, nous avons mis en œuvre cette approche avec plus de succès à basse température ou il y a une faible agitation thermique des molécules.

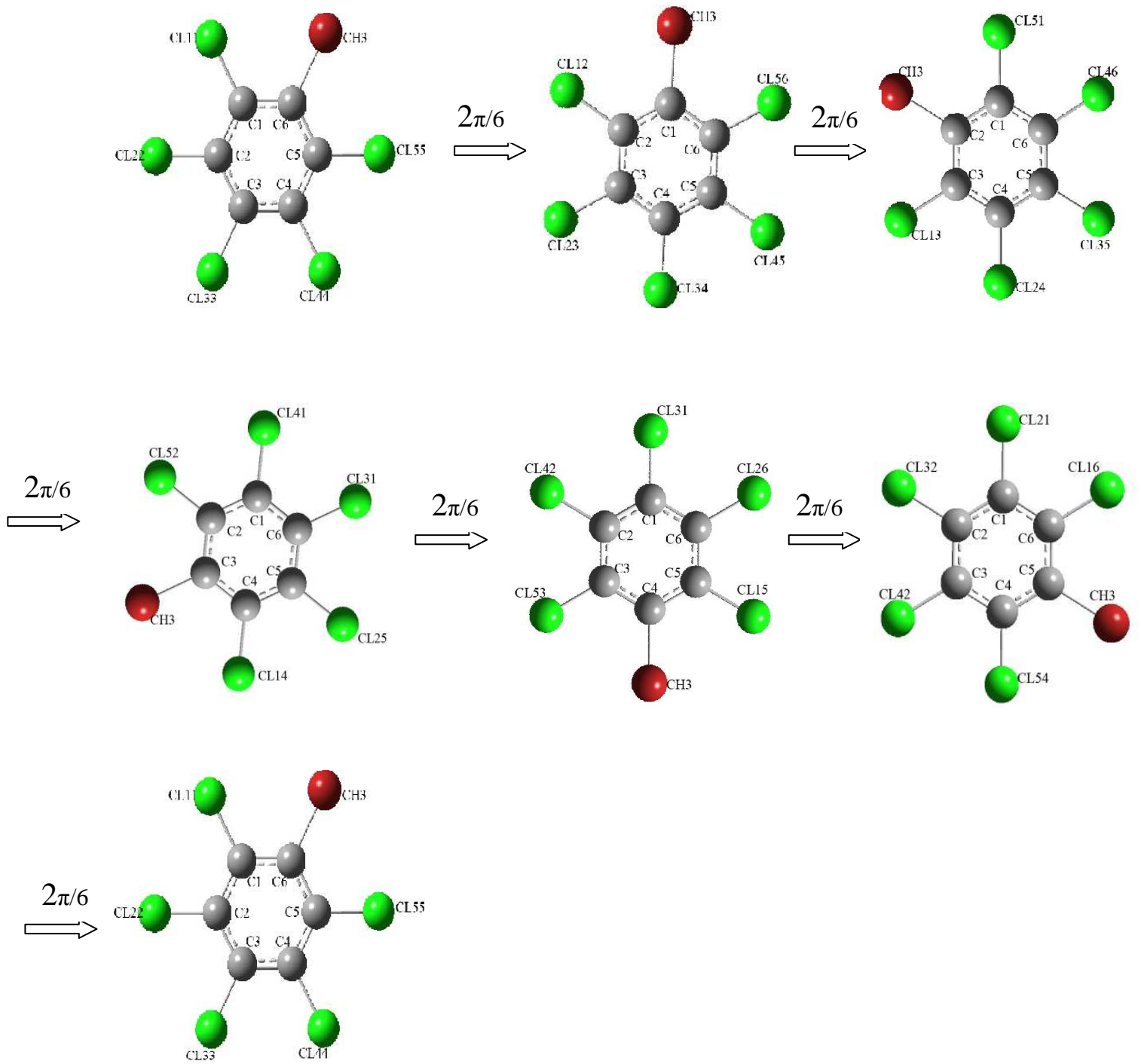
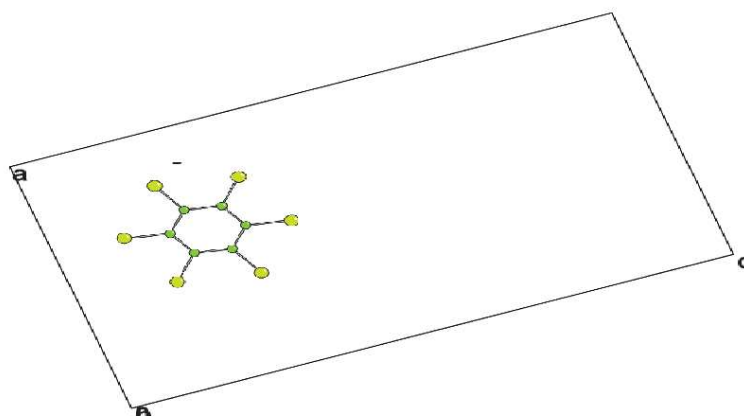


Figure IV.3 : les différentes structures cristallines obtenues par rotation  $2\pi/6$

## IV.5 Analyse structurale et empilement moléculaire du PCT

L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique dans l'espace cristallin (P21/n ) se fait par la répétition des molécules de pentachlorotoluène suivant l'axe cristallographique **b** (Figure IV.4). La croissance cristalline suivant le plan (**b**) est assurée par les atomes d'halogène qui présentent les plus fortes interactions avec des distances de contact Cl...Cl= 3.468 Å [3.50 Å vdW].



**Figure IV.4 : Vue de la molécule du PCT dans le plan (b)**

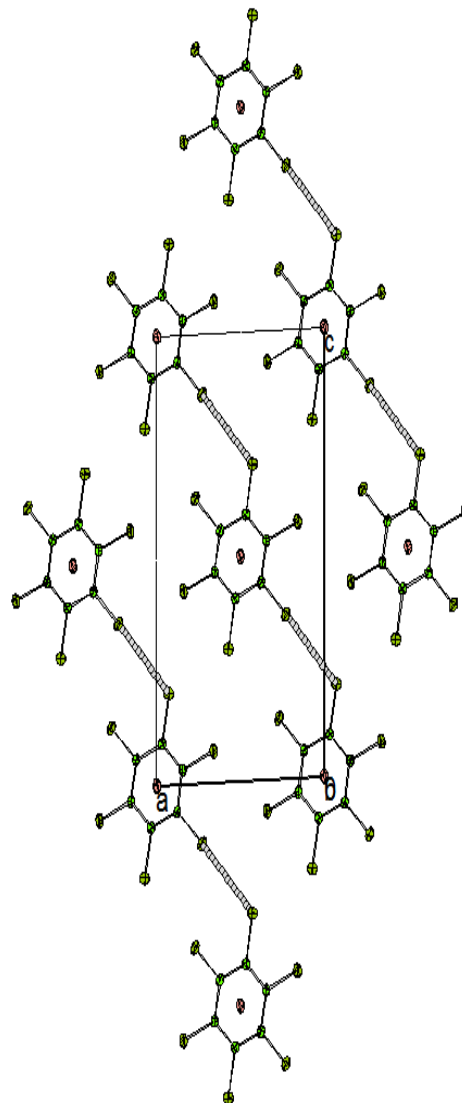
L'empilement moléculaire inter- couche dans le cristal donne une projection du cristal PCT suivant plusieurs plans, la répétition de cet empilement moléculaire est gouvernée par une forte interaction intermoléculaire de type Cl...Cl.

En prenant l'empilement moléculaire suivant l'axe [010] (Figure IV-4) , il apparaît que la plus courtes distances  $Cl_m-Cl_n$  le long de l'axe **b** est de 3.4688 Å. Tous les atomes (Car, Cm et Cl) sont contenus dans le plan moyen de la molécule avec écarts de l'ordre de  $\pm 0.01$  Å .Ceci est généralement observé dans des produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles et explique la planéité de la molécule.

Les valeurs de la distance du plus proche contact  $Cl_m-Cl_n$  suivant la direction [010] est légèrement supérieure à la distance (3.27 Å de Van der Waals) séparant ces deux atomes. Cette plus courte distance de contact observée entre les atomes de chlore pour une distance



de Van der Waals de (3.27 Å) conforte la cohésion du cristal suivant cette direction. La valeur moyenne des longueurs de liaison Car-Car à la température ambiante est de l'ordre de 1.40 Å. Aucun changement significatif des longueurs de liaison Car-Car n'est observé à la température 120K, ce qui justifie la symétrie hexagonale de la molécule. Les longueurs de liaison Car-Cl à la température ambiante sont légèrement plus longues de l'ordre de 0.01 Å par rapport à ce qui est trouvé à 120 K. Les angles endocycliques Car-Car-Car sont tous équivalents avec une valeur moyenne de 120°.



**Figure IV.5 :Empilement moléculaire suivant l'axe [010]**

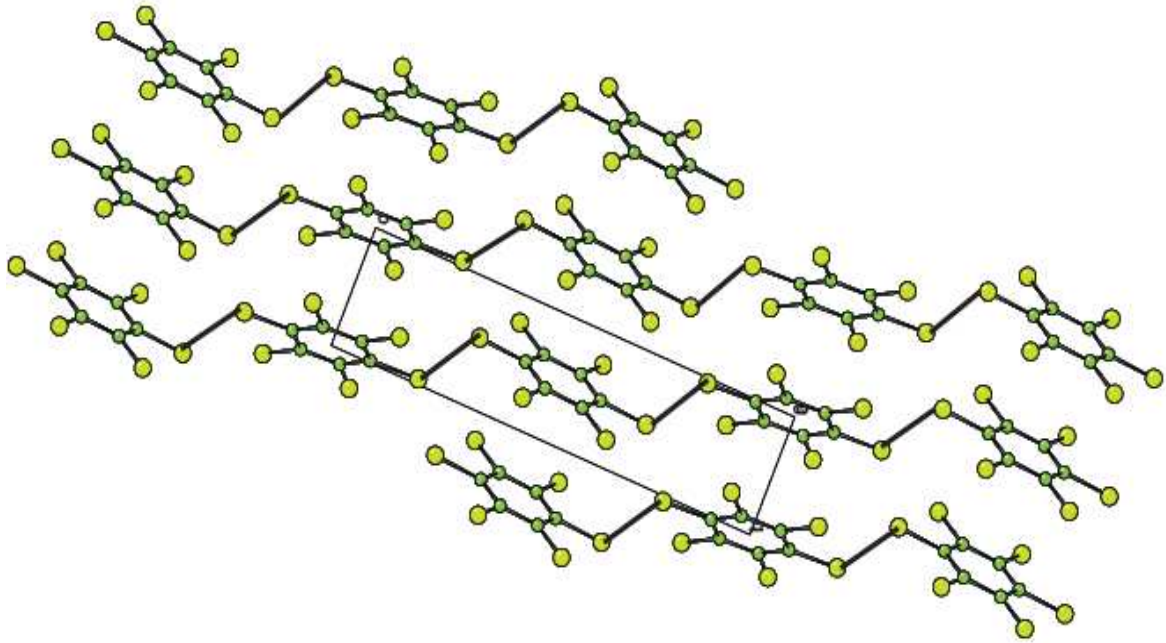


Figure IV.6 :Empilement moléculaire suivant l'axe [100]

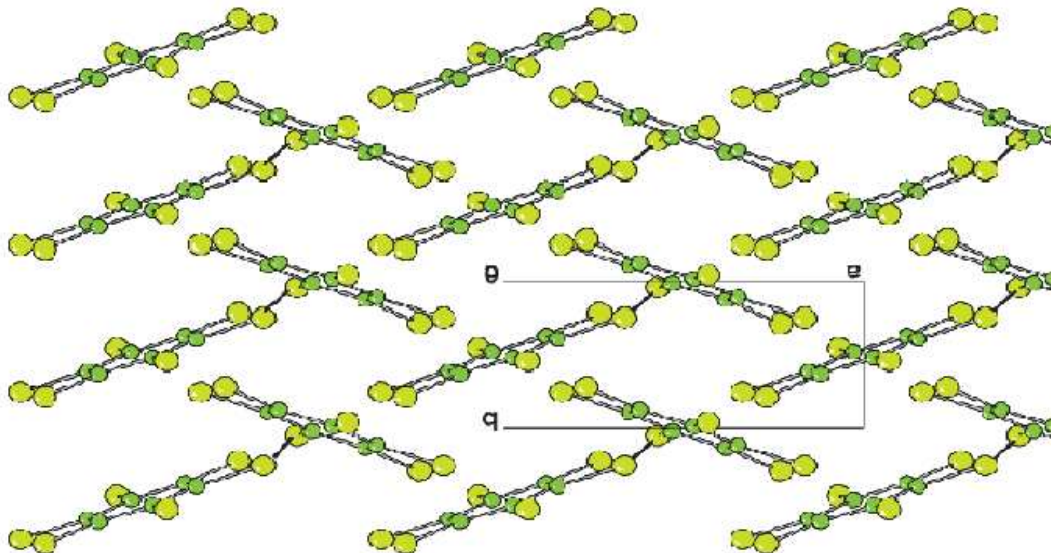


Figure IV.7 :Empilement moléculaire suivant l'axe [100]

## VI.6 Conclusion

- *L'objectif initial de ce travail était de fournir les informations structurales indispensables pour comprendre et interpréter le comportement du groupement méthyle.*
- *La structure cristalline du pentachlorotoluène est déterminée à la fois à partir des rayons X à la température ambiante et à basse température 120K.*
- *Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P21/n$  avec deux molécules par maille dans l'unité symétrique.*
- *La molécule est plane avec des atomes contenus dans le plan moyen de la molécule avec des écarts de l'ordre de  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ . Ceci est généralement observé dans des produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles.*
- *L'empilement moléculaire se fait suivant l'axe cristallographique le plus court b.*
- *Les longueurs de liaison Car-Car sont toutes équivalentes ce qui explique le caractère hexagonale observé dans la molécule.*
- *Le plan moyen de la molécule fait respectivement  $68.86^\circ$  avec l'axe a,  $23.29^\circ$  avec l'axe b et il est presque perpendiculaire avec l'axe c ( $81.51^\circ$ ).*
- *La structure cristalline du PCT observée à la température est désordonnée. Ce désordre est déjà observé dans des produits isotypes tels que le pentabromotoluène et le pentaiodotoluène.*
- *La résolution structurale cristalline du PCT à 120K demeure désordonnée comme celle déjà obtenue à la température ambiante. Des mesures à basse température s'imposent pour mieux suivre l'évolution de ce désordre.*
- *La molécule présente un désordre à priori d'origine dynamique en faisant des sauts de  $2\pi/6$  perpendiculairement selon l'axe sénile au plan moyen de la molécule.*

- *Chacun des substituants (halogènes et méthyles) constitue un pseudo-site qui est occupé à la fois par des méthyles et du chlore dans des proportions 1/6C<sub>m</sub> et 5/6Cl.*
- *Les paramètres de déplacement des substituants (pseudo-sites) observés à la température ambiante sont pratiquement divisés par deux par rapport à ce qui a été obtenu à 120 K.*
- *La cohésion du cristal est assurée par des liaisons du type Cl...Cl qui présente les fortes interactions moléculaires.*

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

## V.1 Introduction

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

*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'un des outils le plus important pour la description des cristaux.*

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

*Au cours de ce travail nous avons déterminé d'une part la structure cristalline du Pentachlorotoluène (PCT) à partir de la diffraction des rayons X à 293K et à 120K 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.*

## V.2 Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT

La structure cristalline du pentachlorotoluène a été résolue à la température ambiante (293K) et à basse température (120K) dans le chapitre précédent. Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les conformations moléculaires de la molécule isolée à 0K de pentachlorotoluène avec deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et les bases 6-311 et Lan12DZ en s'aidant de la chaîne de programme GAUSSIAN03 ont conduit à des résultats similaires par rapport à l'expérience mais avec de légers écarts pour les angles et les longueurs de liaison. Les énergies minimales de formation correspondantes aux conformations les plus stables du pentachlorotoluène sont rassemblées dans le tableau (V-1). Dans ce paragraphe il sera décrit en détail les résultats de calcul obtenu à partir de la fonctionnel B3LYP et les bases utilisées à savoir 6-311 et Lan12DZ tout en faisant appel dans notre comparaison à la fois au calcul théorique et à l'expérience..

**Tableau V-1 : Energies minimales de formation obtenues à partir des différentes fonctionnelles et jeux de base utilisés.**

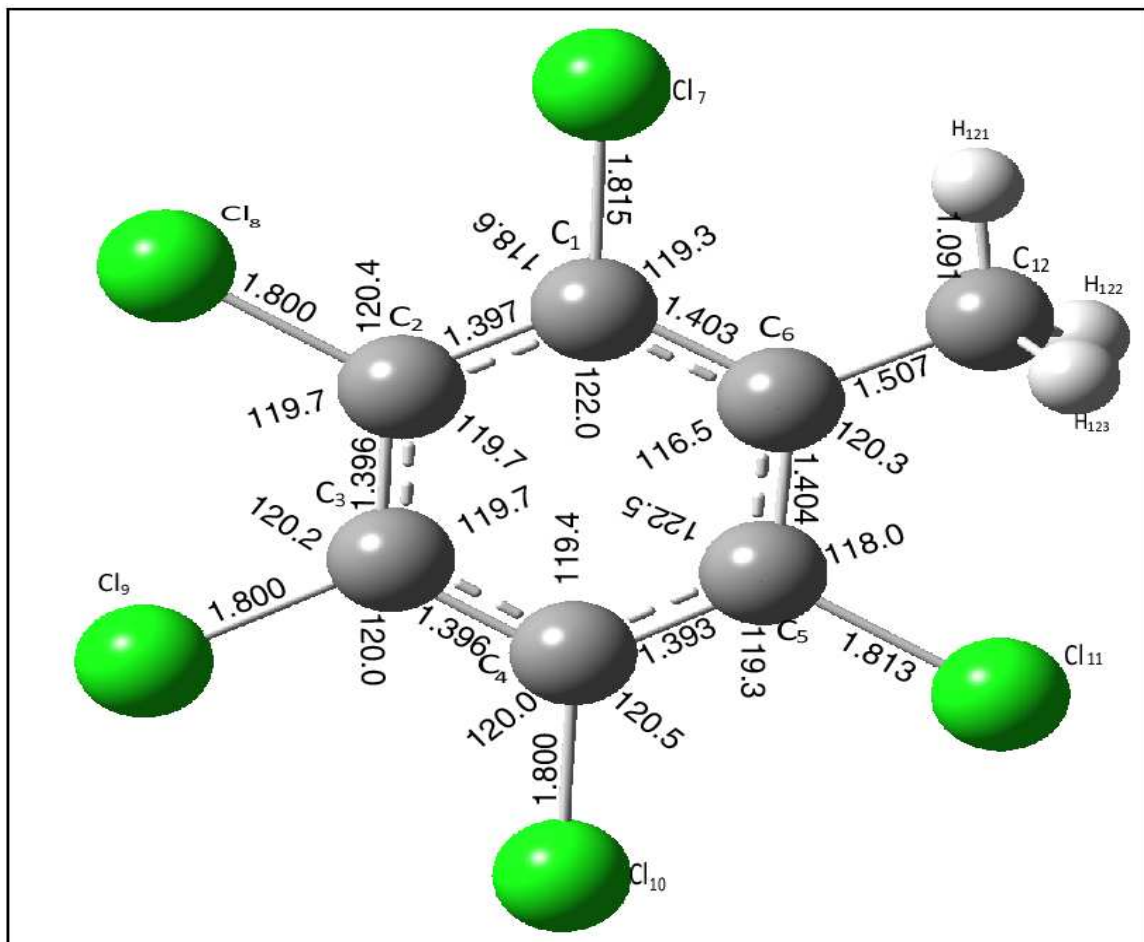
Fonctionnelles	B3LYP		MPW1PW91	
Jeu de base	Lan12DZ	6-311G	Lan12DZ	6-311G
Symétrie	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>
Energie de formation (u.a.)	-343.17942763	-2569.55152375	-343.18760721	-2569.51704103

### V.2.1 Conformation moléculaire du pentachlorotoluène (PCT) obtenu à partir de la Fonctionnelle (B3LYP)

Dans les (**Figures V.1 et V.2**) sont illustrées les deux conformations moléculaires du pentachlorotoluène obtenues à partir des calculs de la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-311G et Lan12DZ illustrant les longueurs de liaison et les angles de valences.

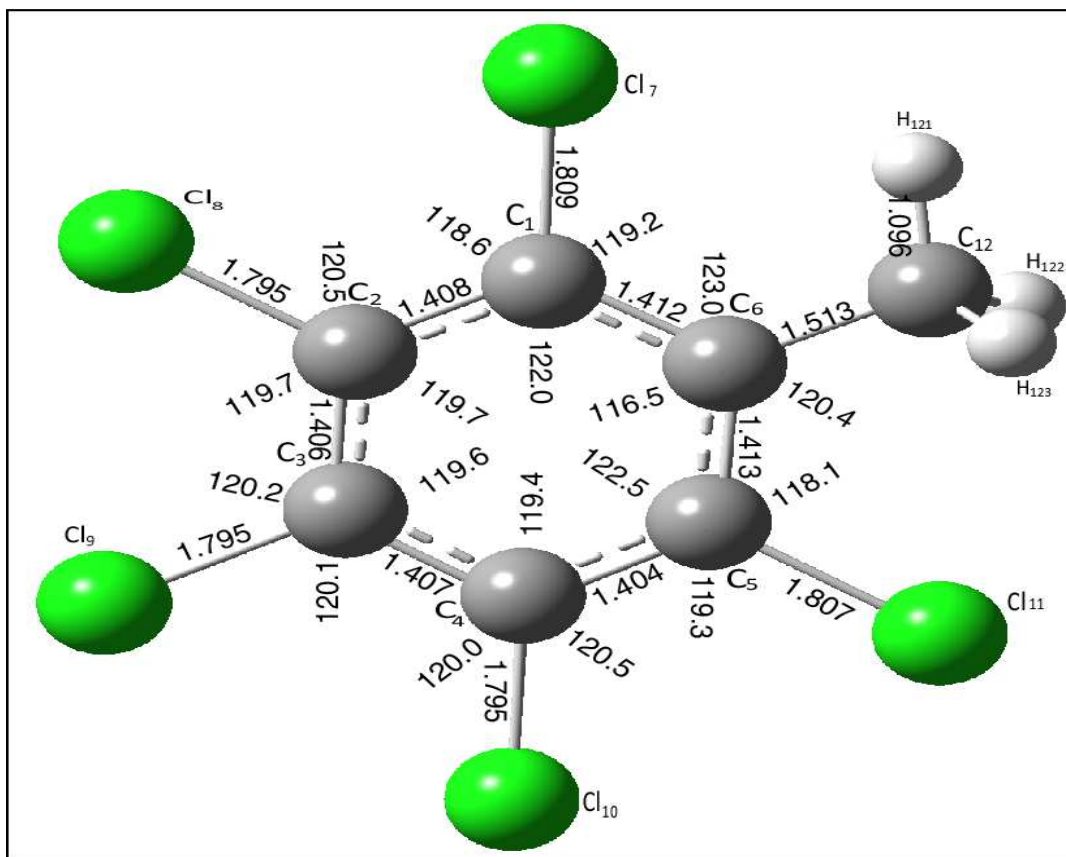
La géométrie la plus stable pour la molécule du pentachlorotoluène correspond à une énergie minimale  $E = -2569.55152375$  u.a. La polarité de la molécule du pentachlorotoluène trouvée à partir de ces calculs théoriques est 2.2382 Debyes. La conformation moléculaire

obtenue à partir de cette fonctionnelle et les bases 6-311G et Lan12DZ donne une géométrie de symétrie la plus basse  $C_s$ .



**Figure V.1 :** Conformation moléculaire du pentachlorotoluène (symétrie  $C_s$ ) obtenue à partir des calculs de la DFT (B3LYP; 6-311).





**Figure V.2 :** Conformation moléculaire du pentachlorotoluène (**symétrie**C<sub>s</sub>) obtenue à partir des calculs de la DFT (B3LYP; Lanl2DZ).

Dans les tableaux (V-2) et (V-3) sont rassemblés les principaux résultats obtenus à partir de la méthode de calcul théorique B3LYP avec les deux jeux de base 6-311 et Lanl2DZ, illustrant les longueurs de liaison et les angles de valence. La conformation moléculaire obtenue par les calculs du jeu de base Lanl2DZ donne une énergie  $E = -343.17942763 \text{ u.a}$  et la polarité de la molécule du pentachlorotoluène trouvée à partir de ces calculs théoriques est 2.1933 Debyes.

La conformation moléculaire calculée à partir de la base 6-311 présente une symétrie C<sub>s</sub>. Une seule liaison C-H du groupement CH<sub>3</sub> contenue dans le plan du cycle aromatique est orientée vers un atome de chlore. Les résultats de calcul de la B3LYP et de la base 6311G donnent des longueurs de liaison Car-Cl plus longues que celles trouvées par la même fonctionnelle et la base Lanl2DZ. Par contre les plus courtes longueurs de liaison Car-Car sont observées dans le calcul B3LYP et la base Lanl2DZ.

On observe un léger écart dans les valeurs des angles endocycliques et exocycliques du cycle benzénique pour un hexagone régulier (FigureV-1) et (FigureV-2) pour chacune des deux conformations obtenue à partir des deux jeux de base 6-311 et Lanl2DZ et la fonctionnelle B3LYP. Les angles de liaison endocycliques Car-Car-Car situés de part et d'autre du méthyle sont les plus grands angles observés dans les deux calculs B3LYP et les deux bases 6-311 et Lanl2DZ avec une valeur moyenne de  $122.3^\circ$ . Toujours avec la même fonctionnelle et les mêmes bases il est constaté que les deux plus grandes longueurs Car-Car sont moyennes de la liaison Car-Cm avec une valeur moyenne de  $1.40 \text{ \AA}$ . Le plus grand angle Car-Car-Cm= $123.0^\circ$  est observé du côté de la liaison éclipsée C<sub>m</sub>-H<sub>m</sub>. De même le plus grand angle Car-Car-Cl= $119.2^\circ$  est situé du côté de la liaison C<sub>m</sub>-H ce qui peut être à l'origine d'une grande interaction de type répulsive entre le proton H et l'halogène. Cette constatation reste valable pour les conformations moléculaires obtenues avec les mêmes bases mais la fonctionnelle MPW1PW91. Les résultats de calcul des angles de liaison obtenus par la fonctionnelle MPW1PW91 et la B3LYP et les mêmes bases ne présentent aucun écart significatif. Par contre les longueurs de liaison obtenues à partir de la MPW1PW91 et les mêmes bases sont plus courtes de l'ordre de  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ . Les conformations moléculaires du PCT calculées à partir de la fonctionnelle B3LYP et les bases Lanl2DZ et 6-311 sont planes avec des périmètres respectifs de  $8.49$  et  $8.39 \text{ \AA}$ .

Dans les tableaux V-2 et V-3 sont rassemblés les principaux résultats obtenus par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelles B3LYP et les deux bases 6-311G et Lanl2DZ.

**Tableau V-2 :** Angles de liaison (°) obtenus par la DFT avec la fonctionnelle (B3LYP ; 6-311G ; Lanl2DZ) pour la conformation moléculaire de PCT.

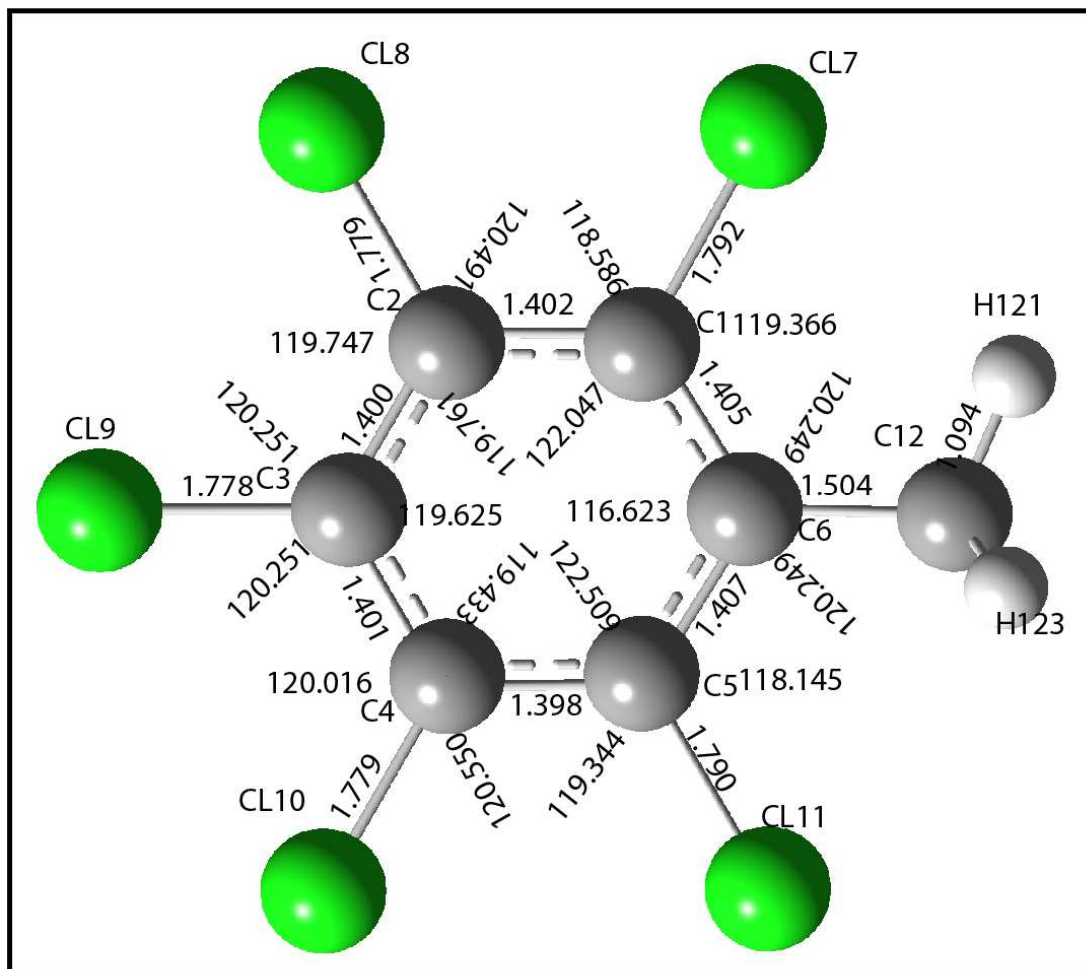
ANGLES (°)	B3LYP	
	6-311G C <sub>s</sub>	Lanl2DZ C <sub>s</sub>
C2- C1-C6	122.03	122.09
C1- C2-C3	119.76	119.74
C2-C3-C4	119.70	119.62
C3-C4-C5	119.41	119.44
C4-C5-C6	122.51	122.52
C5-C6-C1	116.55	116.56
C2-C1-C17	118.60	118.62
C1-C2-C18	120.46	120.52
C3-C2-C18	119.76	119.72
C2-C3-C19	120.22	120.24
C4-C3-C19	120.06	120.12
C3- C4-C110	120.06	120.01
C5- C4-C110	120.52	120.54
C4-C5-C111	119.39	119.32
C6-C5-C111	118.09	118.14
C5-C6-C12	120.31	120.40
C1-C6-C12	123.12	123.02
C6-C1-C17	119.35	119.28
H15-C12-H14	108.43	108.56
H14-C12-H13	107.05	106.97

**TableauV-3** : Longueurs de liaison (en Å) obtenues par la DFT avec la fonctionnelle NB (B3LYP ; 6-311G ; LANI2DZ) pour la conformation moléculaire de PCT

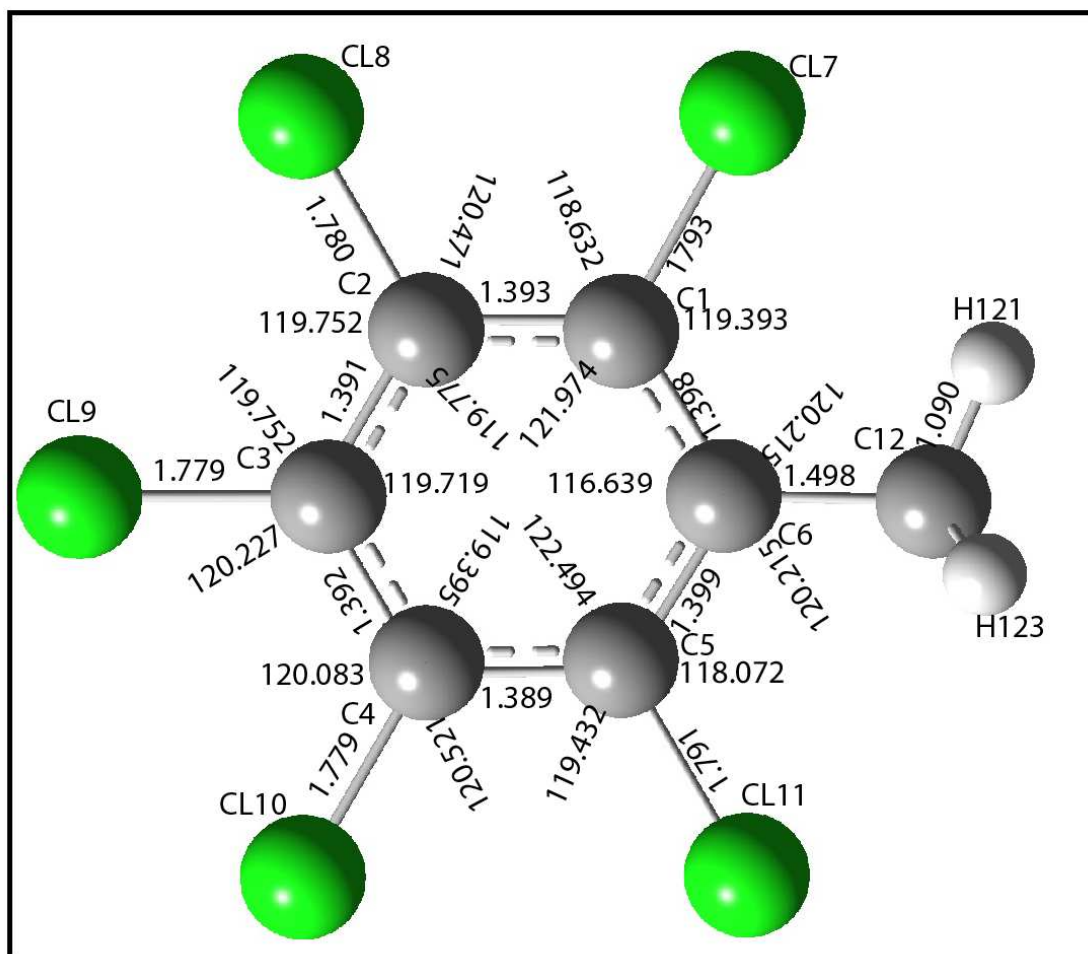
DISTANCES (Å)	B3LYP	
	6-311G C <sub>s</sub>	LanI2DZ C <sub>s</sub>
C1-C2	1.397	1.408
C2-C3	1.396	1.406
C3-C4	1.396	1.407
C4-C5	1.393	1.404
C5-C6	1.404	1.401
C6-C1	1.403	1.412
C1-Cl7	1.815	1.809
C2-Cl8	1.800	1.795
C3-Cl9	1.800	1.795
C4-Cl10	1.800	1.795
C5-Cl11	1.813	1.807
C6-Cl12	1.507	1.513
C12-H13	1.091	1.096
C12-H14	<b>1.091</b>	<b>1.096</b>
C12-H15	1.083	1.089

### V.2.2 Conformation moléculaire du pentachlorotoluène (PCT) obtenu à partir de la Fonctionnelle (MPW1PW91)

Les calculs théoriques de la chimie quantique à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 avec deux jeux de base différents la LanI2DZ et la 6-311 ont donné deux conformations différentes. La géométrie C<sub>s</sub> correspondant à l'énergie minimale de formation E= -2569.51704103 u.a est obtenue à partir de la MPW1PW91 (6-311G). La molécule de pentachlorotoluène (PCT) avec les distances et les angles interatomiques est illustrée dans la figure (V.3) et la figure (V.4).



**Figure V.3 :** Conformation moléculaire du pentachlorotoluène présentant une symétrie  $C_s$  obtenue à partir des calculs de la DFT (MPW1PW91 ; Lan12DZ).



**Figure V.4 :** Conformation moléculaire du pentachlorotoluène présentant une symétrie  $C_s$  obtenue à partir des calculs de la DFT (MPW1PW91 ; 6311G).

Nous observons le bon agrément de calcul (B3LYP, MPW1PW91) entre les deux méthodes bien que les longueurs de liaison de la MPW1PW91 soient systématiquement légèrement plus grandes que celles obtenues par la méthode B3LYP.

Dans le calcul de la conformation de symétrie  $C_s$ , donné par les deux fonctionnelles, on observe un léger écart de l'ordre de  $0.1^\circ$  dans les valeurs des angles endocycliques et un écart maximum de l'ordre  $0.2^\circ$  dans les valeurs des angles exocycliques. On trouve que la conformation de PCT, avec une symétrie  $C_s$  obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-311G correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable. Cette conformation  $C_s$  sera prise en compte dans la suite de notre travail pour comparer les résultats de la géométrie optimisée avec ceux trouvés par la diffraction des rayons X.

**TableauV-4** : Longueurs de liaison (en Å) obtenues par la DFT avec la fonctionnelle NB (MPW1PW91 ; 6-311G ; LANI2DZ) pour la conformation moléculaire de PCT

DISTANCES (Å)	MPW1PW91	
	6-311G C <sub>s</sub>	LanI2DZ C <sub>s</sub>
C1-C2	1.393	1.402
C2-C3	1.391	1.400
C3-C4	1.392	1.401
C4-C5	1.389	1.398
C5-C6	1.399	1.407
C6-C1	1.398	1.405
C1-Cl7	1.793	1.792
C2-Cl8	1.780	1.779
C3-Cl9	1.779	1.778
C4-Cl10	1.779	1.779
C5-Cl11	1.791	1.790
C6-Cl2	1.498	1.504
C12-H13	1.090	1.094
C12-H14	<b>1.090</b>	<b>1.094</b>
C12-H15	1.082	1.088

**Tableau V-5** : Longueurs de liaison (en Å) obtenues par la DFT avec la fonctionnelle NB (MPW1PW9 ; 6-311G ; LANI2DZ) pour la conformation moléculaire de PCT

ANGLES (°)	MPW1PW91	
	6-311G C <sub>s</sub>	LanI2DZ C <sub>s</sub>
C2- C1-C6	121.97	122.04
C1- C2-C3	119.77	119.76
C2-C3-C4	119.71	119.62
C3-C4-C5	119.39	119.43
C4-C5-C6	122.49	122.50
C5-C6-C1	116.63	116.62
C2-C1-C17	118.63	118.58
C1-C2-C18	120.47	120.49
C3-C2-C18	119.75	119.74
C2-C3-C19	119.75	119.74
C4-C3-C19	120.22	120.25
C3- C4-C110	120.08	120.01
C5- C4-C110	120.52	120.55
C4-C5-C111	119.43	119.34
C6-C5-C111	118.07	118.14
C5-C6-C12	120.21	120.24
C1-C6-C12	120.22	120.01
C6-C1-C17	119.39	119.36
H15-C12-H14	108.46	108.55
H14-C12-H13	107.14	107.04

### V.2.3 Comparaison des deux conformations calculées avec la conformation expérimentale obtenue à 293 K.

Au cours de notre travail, nous allons utiliser la spectroscopie optique IR et Raman pour obtenir les différents types de vibrations du pentachlorotoluène. La région (400-4000 cm<sup>-1</sup>) sera particulièrement analysée dans ce travail, car c'est dans cette région qu'il est trouvé la plupart des modes de vibration interne des ces molécules. Les fréquences des modes de réseau et des modes de torsion difficiles à discerner sont situées dans la gamme 0-200 cm<sup>-1</sup>. Dans notre cas nous ne disposons pas de la partie expérimentale relative à cette gamme de fréquences. Les calculs théoriques de ces modes de vibration ont été faits après optimisation de la molécule à partir de la mécanique quantique en s'aidant de la DFT.



Ils nous serviront par la suite à analyser les modes de vibration, à les compléter et à les comparer avec les études expérimentales de spectroscopies vibrationnelles (IR et Raman). 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 et diffusion Raman sur pentachlorotoluène.

Donc dans ce paragraphe, 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 (V-6) et (V7).

Les structures cristallines déterminées à partir de la cristallographie à la température ambiante et à 120 K sont désordonnées ce qui n'est pas retrouvé dans les conformations moléculaires calculées à partir de la mécanique quantique. Le cycle hexagonale presque parfait obtenu à partir de l'expérience prévoient des longueurs de liaison Car-Car= 1.393 Å et des longueurs de liaison Car-(Cm/Cl)=1.713. Ces mêmes longueurs de liaison déterminées à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6311G sont 1.393 Å et 1.80 Å.

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

**TableauV-6:** Angles de liaison(°) obtenus par la DFT avec les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les résultats de la diffraction des rayons X à 293K et 120K.

ANGLES (°)	PARTIE THEORIQUE (DFT)				PARTIE EXPERIMENTALE	
	MPW1PW91		B3LYP			
	6-311G C <sub>s</sub>	Lanl2DZ C <sub>s</sub>	6-311G C <sub>s</sub>	Lanl2DZ C <sub>s</sub>		
C2-C1-C6	121.97	122.04	122.03	122.09		
C1-C2-C3	119.77	119.76	119.76	119.74		
C2-C3-C4	119.71	119.62	119.70	119.62		
C4-C5-C6	122.49	122.50	122.51	122.52		
C5-C6-C1	122.49	122.50	116.55	116.56		
C2-C1-C17	116.63	116.62	118.60	118.62		
C1-C2-C18	120.47	120.49	120.46	120.52		
C3-C2-C18	119.75	119.74	119.76	119.72		
C2-C3-C19	120.22	120.25	120.22	120.24		
C3-C4-C5	119.35	119.43	119.41	119.44	119.73	120.00
C4-C3-C19	120.05	120.12	120.06	120.12	119.50	119.76
C3-C4-C110	120.08	120.01	120.06	120.01	120.46	120.21
	120.52	120.55	120.52	120.54	119.81	119.79
C4-C5-C111	119.43	119.34	119.39	119.32	120.21	120.25
C6-C5-C111	118.07	118.14	118.09	118.14		
C5-C6-C12	120.21	120.24	120.31	120.40		
C1-C6-C12	123.14	123.12	123.12	123.02		
C6-C1-C17	119.39	119.36	119.35	119.28		
H15-C12-H14	108.47	108.55	108.43	108.56		
H14-C12-H13	107.14	107.04	107.05	106.97		

**Tableau V-7:** Longueurs de liaison (Å) calculées par la DFT avec les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les résultats de la diffraction des rayons X à 293K et 120K.

DISTANCES (Å)	PARTIE THEORIQUE (DFT)				PARTIE EXPERIMENTALES	
	MPW1PW91		B3LYP		293K	120K
	6-311G C <sub>s</sub>	Lanl2DZ C <sub>s</sub>	6-311G C <sub>s</sub>	Lanl2DZ C <sub>s</sub>		
C1-C2	1.393	1.402	1.397	1.408		
C2-C3	1.391	1.400	1.396	1.406		
C3-C4	1.392	1.401	1.396	1.407	1.392	1.402
C4-C5	1.389	1.398	1.393	1.404	1.394	1.398
C5-C6	1.399	1.407	1.404	1.401		
C6-C1	1.398	1.405	1.403	1.412		
C1-C17	1.783	1.792	1.815	1.809		
C2-C18	1.780	1.779	1.800	1.795		
C3-C19	1.779	1.778	1.800	1.795	1.713	1.709
C4-C110	1.779	1.779	1.800	1.795	1.713	1.701
C5-C111	1.791	1.790	1.813	1.807	1.714	1.707
C6-C12	1.498	1.504	1.507	1.513		
C12-H13	1.090	1.094	1.091	1.096		
C12-H14	<b>1.090</b>	<b>1.094</b>	<b>1.091</b>	<b>1.096</b>		
C12-H15	1.082	1.088	1.083	1.089		

Parmi les deux conformations C<sub>s</sub> 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 6-311G. En conséquence, le calcul des modes normaux a été entrepris à partir de cette fonctionnelle.

### **V.3 Modes internes calculés à partir de la DFT**

La conformation de la molécule du PCT dans le cristal est connue avec précision (les atomes d'hydrogène non déterminés), il a été montré qu'elle correspond à un cycle benzénique hexagonal parfait avec une occupation statistique temporaire et spatiale dans les sites des substituants dans des proportions égales à 1/6Cm et 5/6Cl. Pour comprendre les conséquences de ce "désordre" nous présentons ici les résultats de la spectroscopie calculés à partir de la DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-311G. Nous rappelons que le choix de cette fonctionnelle n'est pas fortuit, c'est la fonctionnelle qui présente l'énergie de formation la plus basse et qui donne la conformation moléculaire calculée la plus proche de la structure cristalline expérimentale.

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

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

#### **V.3.1 Spectroscopie infrarouge**

L'objectif recherché dans notre travail de la spectroscopie IR est de mettre en évidence et séparer les divers types de mouvement de la molécule. A chacun des mouvements de la molécule correspond une fréquence de vibration. Les calculs théoriques de ces modes de vibration ont été faits après optimisation de la molécule à partir de la mécanique quantique en s'aidant de la DFT. Nous avons utilisé la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311G pour déterminer les 3n-6 modes normaux du Pentachlorotoluene. Chaque type de mouvement est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.

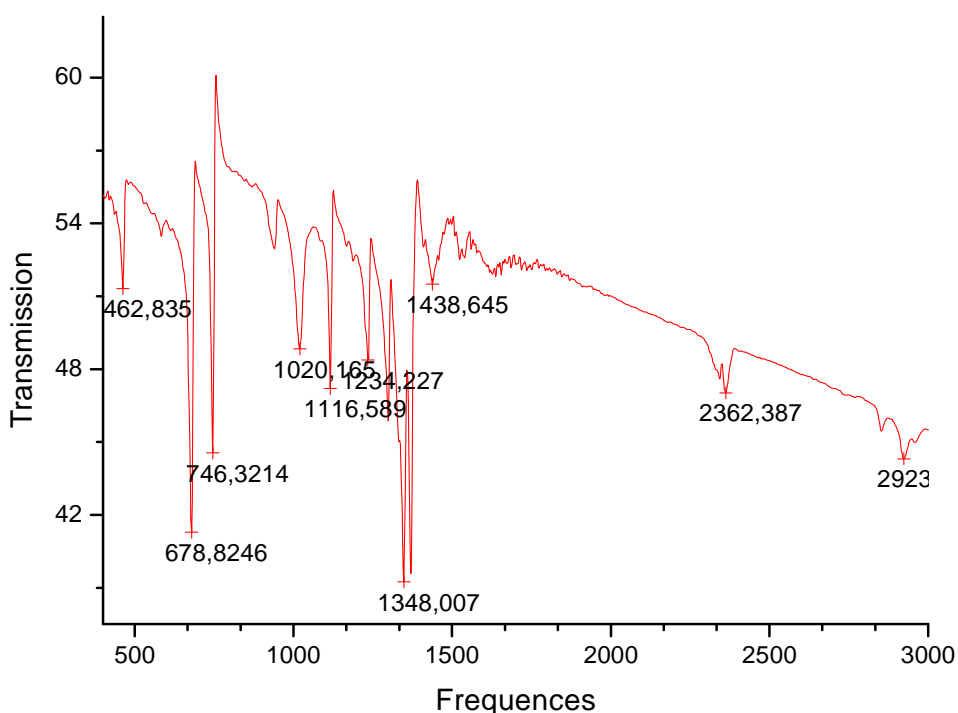
C'est donc dans le but de collecter les fréquences relatives aux mouvements moléculaires et d'attribuer les symétries correspondantes aux différents modes normaux de la molécule que nous avons réalisé des mesures d'absorption IR sur le Pentachlorotoluene.

### V.3.1.1 Dispositif expérimental utilisé

Pour l'étude infrarouge nous avons utilisé un échantillon solide sous forme de poudre, la méthode de préparation d'échantillon consiste à moudre un milligramme ou moins de l'échantillon avec environ 100 milligrammes de Pentachlorotoluène. Le mélange est ensuite pressé dans une matrice sous vide pour produire un disque opaque. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe les intensités de l'absorption.

### V.3.1.2 Spectroscopie expérimentale infrarouge du PCT à 293K

Le spectre d'absorption infrarouge a été réalisé au sein du laboratoire de cristallographie (université Mentouri Constantine) à la température ambiante (figure IV.3).



**Figure IV.3 :** Spectre expérimental IR du pentachlorotoluène à 293 K

### V.3.2 Spectroscopie Raman

Les mesures ont été réalisées au laboratoire de cristallographie de l'université de Constantine sur une poudre à température ambiante (Figure V.4). Ces mesures sont faites à l'aide d'un spectromètre avec une source de lumière laser (He-Ne) de longueur d'onde 514nm.

Nous avons utilisé un échantillon solide sous forme de poudre, la méthode de préparation d'échantillon consiste à moudre un milligramme ou moins de l'échantillon du Pentachlorotoluène. Le mélange est ensuite pressé dans une matrice sous vide pour produire un disque opaque. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre qui envoie sur l'échantillon un rayonnement laser et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe les intensités de l'absorption.

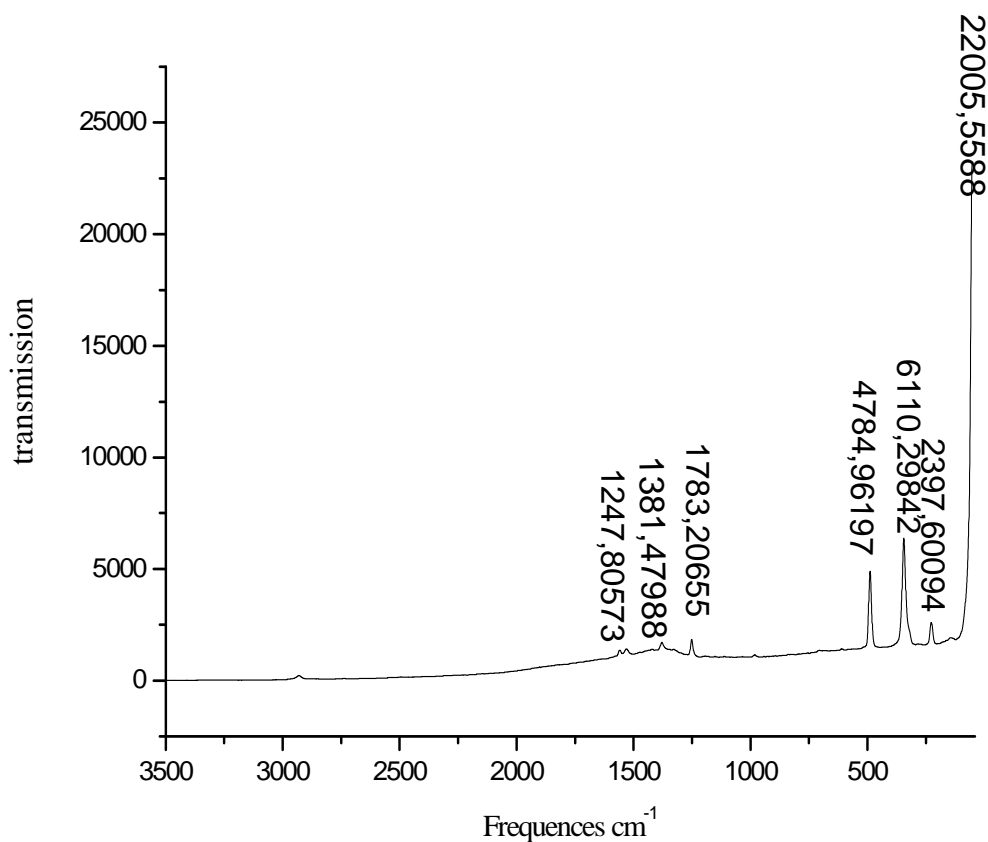


Figure IV.4 : Spectre expérimental RAMAN du pentachlorotoluène à 293 K

### **V.3.3 Calcul et attribution des modes normaux à partir de la DFT du PCT et comparaison avec les résultats expérimentaux**

Parmi les  $3n-6$  modes de vibration de la molécule c'est-à-dire les 39 fréquences vibrationnelles de la molécule du PCT (tableau VI), 3 modes sont actifs dans IR et Raman, 8 sont actifs uniquement en Raman, 8 sont actifs uniquement en IR, les 20 autres ne sont pas actifs. Les (figures IV.5 et IV.6) représentent les spectres IR et RAMAN théoriques obtenus à partir de la mécanique quantique.

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

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

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

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

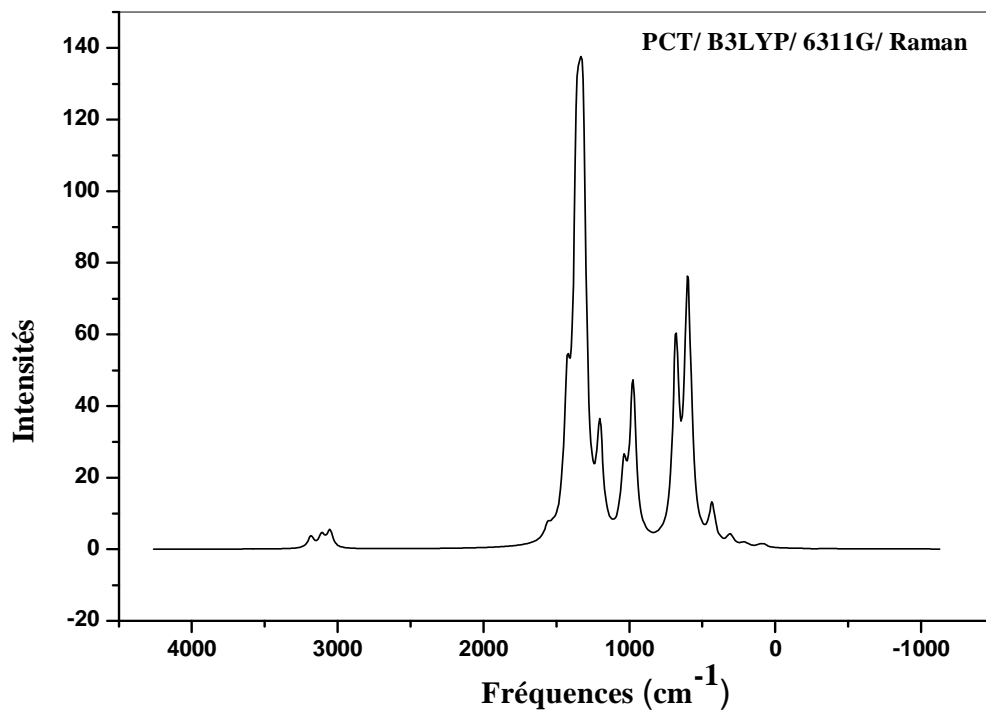


Figure IV.5 : Spectre RAMAN théorique du pentachlorotoluene

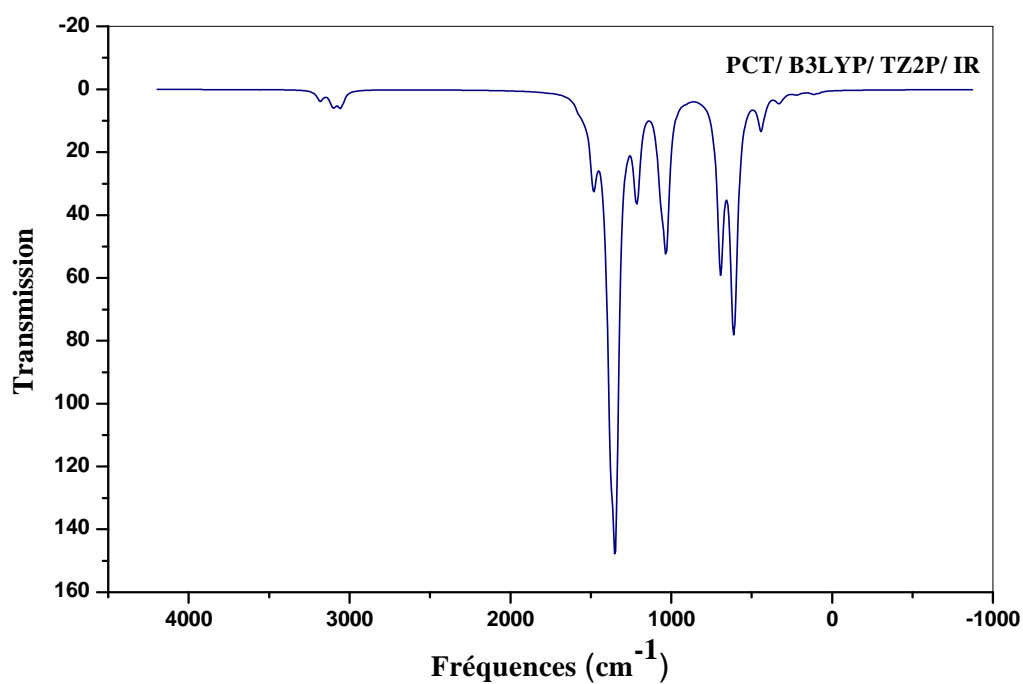


Figure IV.6 : Spectre IR théorique du pentachlorotoluene



Tableau V-8: Fréquences calculées à partir de la mécanique quantique en utilisant la DFT et la fonctionnelle B3LYP (6-311G) et expérimental infrarouge à la température ambiante.

Modes	(B3LYP ; 6-311G)			EXPERIMEN- -TALES	Nature
	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	IR	Raman	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	
A''	62.0231	0.0131	0.0021		C-Cl/ CH <sub>3</sub>
A''	69.0231	0.04823	0.0116		C-Cl/ CH <sub>3</sub>
A''	85.0658	0.2904	0.0206		C-Cl/ CH <sub>3</sub>
A''	129.7864	<b>0.9498</b>	.0.2132		CH <sub>3</sub>
A''	171.8692	0.9641	0.2276		CH <sub>3</sub> / CYCLE
A'	214.7913	0.3955	<b>1.4565</b>		C-Cl
A'	217.6716	0.0263	0.2824		C-Cl/ CH <sub>3</sub>
A'	223.2007	0.0405	<b>3.8243</b>		C-Cl/ CH <sub>3</sub>
A'	232.4184	<b>0.0975</b>	<b>0.9387</b>		C-Cl/ CH <sub>3</sub>
A'	313.3989	<b>0.4623</b>	<b>6.2265</b>		CYCLE/C-Cl/ CH <sub>3</sub>
A'	326.2130	<b>0.0634</b>	15.7753		CYCLE/C-Cl
A''	334.3273	<b>0.0513</b>	<b>0.6521</b>		CYCLE/CH <sub>3</sub>
A'	337.6754	<b>2.6040</b>	1.5805		CH <sub>3</sub>
A''	340.3423	<b>0.0844</b>	<b>0.4851</b>		CYCLE/CH <sub>3</sub>
A'	352.9136	0.0831	13.7599		C-Cl/ CH <sub>3</sub>
A'	441.9436	10.1286	11.3515	500	CYCLE/CH <sub>3</sub>
A''	601.6756	<b>0.0002</b>	<b>0.0528</b>		CYCLE
A''	602.1398	<b>0.0971</b>	<b>1.2672</b>		CYCLE/CH <sub>3</sub>
A'	641.9436	10.1286	11.3515		CYCLE/C-Cl/ CH <sub>3</sub>
A''	601.6756	<b>0.0002</b>	<b>0.0528</b>		CYCLE/C-Cl
A''	602.1398	<b>0.0971</b>	<b>1.2672</b>		CYCLE/CH <sub>3</sub>
A'	611.6508	<b>27..9726</b>	<b>1.0228</b>		CYCLE
A'	617.7537	<b>41.4919</b>	<b>0.0636</b>		CYCLE
A''	690.6013	0.4235	<b>0.8793</b>		CYCLE/CH <sub>3</sub>
A'	697.8776	<b>47.3041</b>	<b>1.4925</b>	700	CH <sub>3</sub>
A'	820.0188	<b>0.2305</b>	1.5925	800	CYCLE/CH <sub>3</sub>
A'	914.1412	0.9741	<b>1.8465</b>	950	CH <sub>3</sub>
A'	1060.3593	<b>45.7198</b>	<b>2.3002</b>	1000	CYCLE/CH <sub>3</sub>
A'	1089.0502	<b>24.7764</b>	<b>0.2359</b>		CYCLE/CH <sub>3</sub>
A''	1090.1705	<b>3.6171</b>	<b>0.0411</b>		CYCLE/C-Cl/ CH <sub>3</sub>
A'	1233.5407	<b>23.6862</b>	<b>20.2462</b>		CYCLE
A'	1286.7691	<b>0.8444</b>	<b>1.7657</b>		CH <sub>3</sub>
A'	1355.4474	<b>121.3141</b>	<b>0.2227</b>		CH <sub>3</sub>
A'	1380.0047	<b>85.9560</b>	<b>3.7568</b>		CH <sub>3</sub>
A'	1465.5409	<b>3.0843</b>	<b>17.7093</b>	1400	CYCLE/CH <sub>3</sub>
A'	1512.9943	<b>11.0531</b>	<b>3.6852</b>	1500	CYCLE/CH <sub>3</sub>
A''	1533.6726	<b>13.1106</b>	<b>13.9028</b>		CH <sub>3</sub>
A'	1554.8201	<b>6.7822</b>	<b>45.8276</b>		C-H
A'	1576.3113	<b>3.2256</b>	<b>42.9724</b>		CH <sub>3</sub>
A'	3040.6765	<b>5.5143</b>	<b>197.3689</b>	3000	CYCLE/CH <sub>3</sub>
A''	3092.6106	8.7146	<b>79.4764</b>		C-H
A'	3170.2832	5.3086	<b>40.3149</b>		C-H

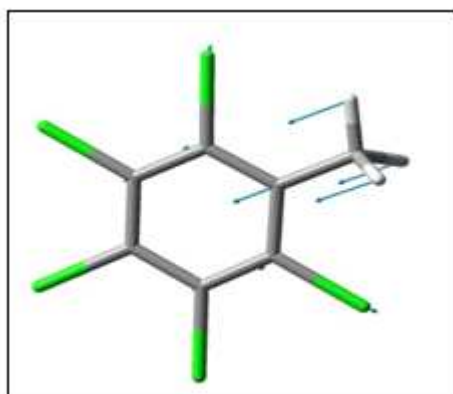
### V.3.4 Attributions et Illustration de quelques modes normaux du PCT obtenus à partir du calcul de la DFT

Les calculs de la mécanique quantique pour déterminer les modes normaux relatifs aux différents mouvements de la molécule PCT ont été faits en utilisant la chaîne de programme GAUSSIAN03 (DFT) et la fonctionnelle B3LYP (base 6-311G). On rappelle que cette fonctionnelle a donné la géométrie optimisée correspondant à la conformation la plus stable. Dans le tableau 6 sont rassemblées les fréquences calculées des modes normaux IR et RAMAN et la nature des mouvements des 39 modes de la molécule du pentachlorotoluène ainsi que les fréquences expérimentales.

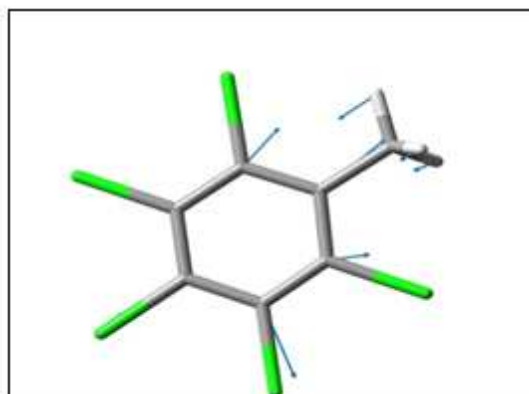
Parmi les 39 fréquences vibrationnelles de la molécule du PCT trouvées à partir du calcul de la DFT, 15 sont de symétrie  $A''$  et traduisent les mouvements hors du plan de la molécule, les 24 autres sont de symétrie  $A'$  et illustrent les mouvements tangentiels et/ou radiaux de la molécule.

L'attribution des différents mouvements moléculaires est faite en s'aidant des résultats obtenus à partir des calculs obtenus par la DFT. On représente les modes de vibration les plus intenses :

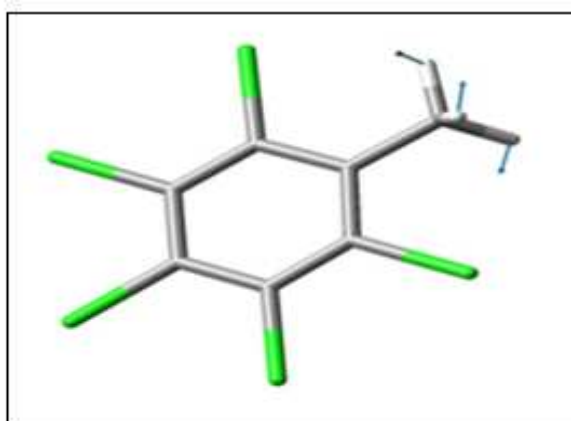
❖ *Modes de vibration les plus intenses : IR et RAMAN*



Symetrie  $A'$  441.944 $\text{cm}^{-1}$



Symetrie  $A'$  1233.54 $\text{cm}^{-1}$



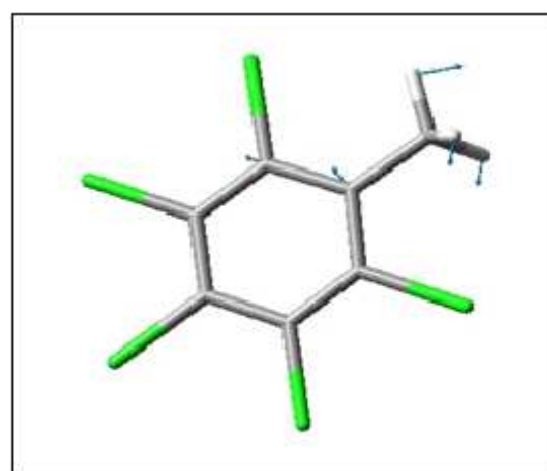
- ❖
- ❖
- ❖

Symetrie A' 611.651cm<sup>-1</sup>

❖ *Modes de vibration les plus intenses : IR*



Symetrie A' 611.651cm<sup>-1</sup>



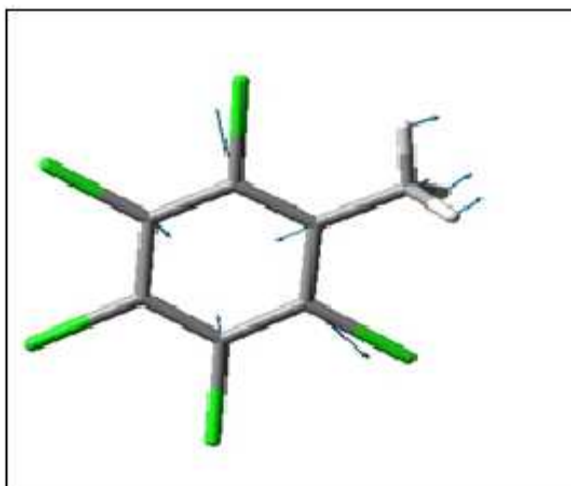
Symetrie A' 617.754cm<sup>-1</sup>



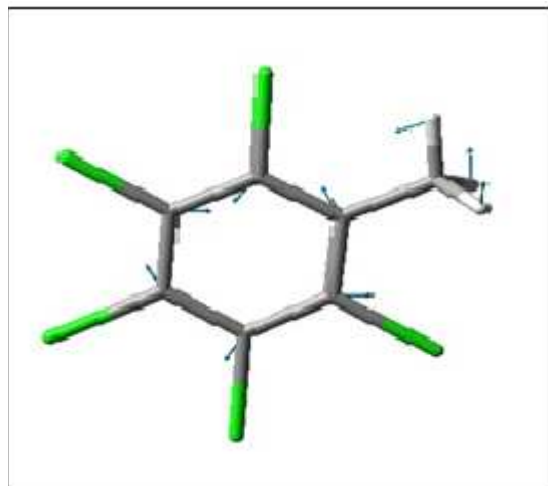
Symetrie A' 697.8782cm<sup>-1</sup>



Symetrie A' 1060.36cm<sup>-1</sup>



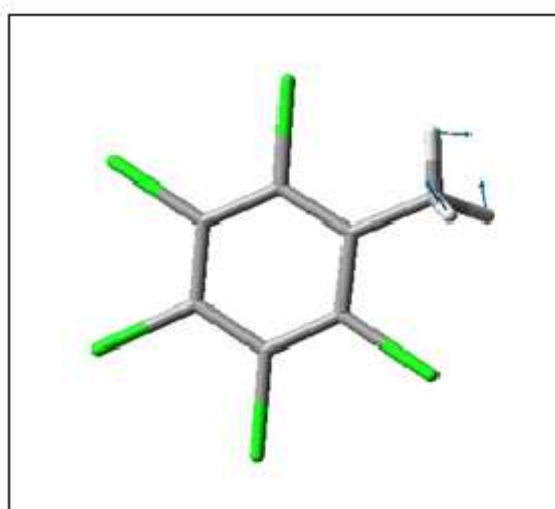
Symetrie A' 1089.05cm<sup>-1</sup>



Symetrie A' 1355.45cm<sup>-1</sup>

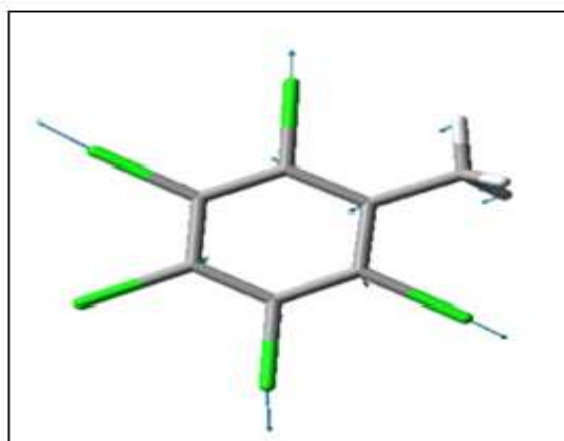


Symetrie A' 1512.99cm<sup>-1</sup>

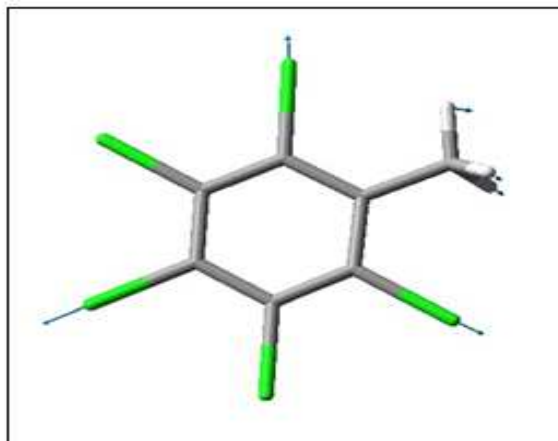


Symetrie A' 1380cm<sup>-1</sup>

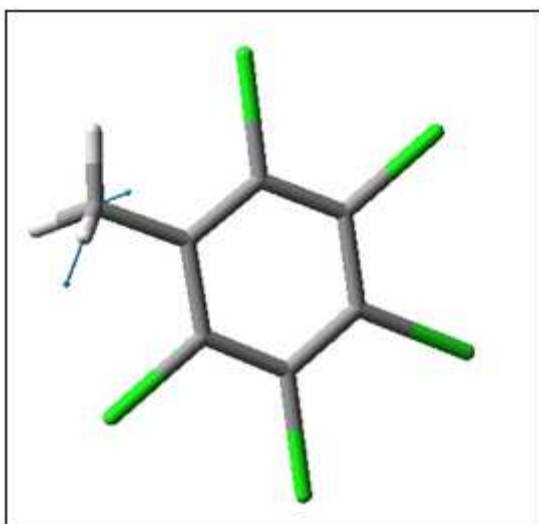
❖ *modes de vibration les plus intenses : RAMAN*



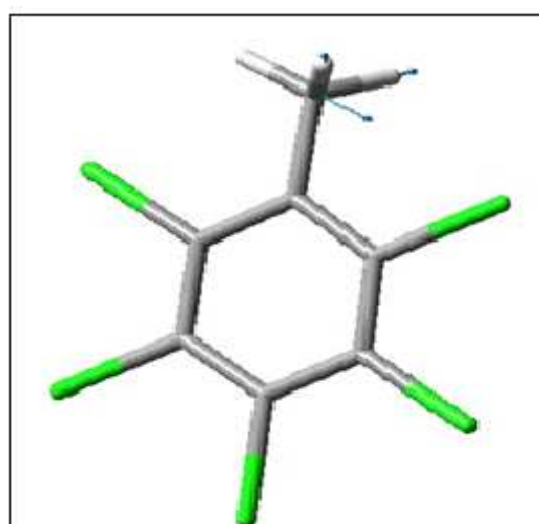
Symetrie A' 326.213cm<sup>-1</sup>



Symetrie A' 352.914cm<sup>-1</sup>



SymetrieA' 1576.31cm<sup>-1</sup>



SymetrieA' 3040.68cm<sup>-1</sup>

#### V.4 Conclusion

- *A partir des méthodes de calcul basées sur la fonctionnelle de la densité DFT, nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique de la conformation moléculaire et de spectroscopie infra-rouge et Raman du pentachlorotoluène en utilisant deux fonctionnelles différentes la B3LYPet MPW1PW91 et des bases différentes 6-311G et Lanl2DZ.*
- *Les résultats de calcul d'optimisation géométrique des deux fonctionnelles utilisées ont donné des valeurs très proches entre elles pour les longueurs et angle de liaison.*
- *Le désordre dans la structure moléculaire cristalline trouvé à partir de l'expérience n'est pas retrouvé par les calculs théoriques.*
- *La valeur moyenne des longueurs et angle de liaisons expérimentales sont plus courtes par rapport ce qui est calculé à partir de la mécanique quantique.*
- *Aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction des rayons X.*
- *les calculs de spectroscopie IR ont permis l'identification des différents modes de vibration des différents mouvements de la molécule isolée.*

*-Les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales des fréquences Infrarouges et Raman ne sont pas significatifs, même si les mesures ont été faites à la température ambiante et 120 K.*

*- Des mesures à basse températures sont prévues pour mieux suivre :*

*i- l'évolution du comportement du radical CH3*

*ii- le désordre observé dans la molécule du PCT.*

*iii- stabiliser l'agitation thermique et approcher les valeurs des calculs théoriques de celles trouvées à partir de la cristallographie.*

## *Conclusion générale*

L'objectif de ce travail était d'accomplir une étude de la façon la plus claire possible de la conformation moléculaire d'un composé de la famille des molécules aromatiques méthylées et halogénées, d'une part à partir de la diffraction des rayons X en utilisant des techniques très récentes de détermination de la structure et d'autre part grâce aux méthodes actuelles de calcul de la mécanique quantique. Dans le cadre des recherches entreprises au laboratoire de cristallographie de Constantine, nous avons concentré notre travail sur l'étude structurale du pentachlorotoluène (PCT).

Le but initial de ce travail était de fournir les informations structurales indispensables pour comprendre et interpréter le comportement du groupement méthyle soumis à des environnements différents.

### *Partie expérimentale*

*Au cours de ce travail, nous avons déterminé d'une part la structure cristalline pentachlorotoluène à l'aide de la diffraction des rayons X à température ambiante 293K et à basse température 120K.*

- *La structure cristalline du pentachlorotoluène est déterminée à la fois à partir des rayons X à la température ambiante et à basse température 120K.*
- *Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P21/n avec deux molécules par maille dans l'unité symétrique.*
- *La molécule est plane avec des atomes contenus dans le plan moyen de la molécule avec des écarts de l'ordre de  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ . Ceci est généralement observé dans des produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles.*
- *L'empilement moléculaire se fait suivant l'axe cristallographique le plus court b.*
- *Les longueurs de liaison Car-Car sont toutes équivalentes ce qui explique le caractère hexagonale observé dans la molécule.*
- *Le plan moyen de la molécule fait respectivement  $68.86^\circ$  avec l'axe a,  $23.29^\circ$  avec l'axe b et il est presque perpendiculaire avec l'axe c ( $81.51^\circ$ ).*

- *La structure cristalline du PCT observée à la température est désordonnée. Ce désordre est déjà observé dans des produits isotypes tels que le pentabromotoluène et le pentaïodotoluène.*
- *La résolution structurale cristalline du PCT à 120K demeure désordonnée comme celle déjà obtenue à la température ambiante. Des mesures à basse température s'imposent pour mieux suivre l'évolution de ce désordre.*
- *La molécule présente un désordre à priori d'origine dynamique en faisant des sauts de  $2\pi/6$  perpendiculairement selon l'axe sénile au plan moyen de la molécule.*
- *Chacun des substituants (halogènes et méthyles) constitue un pseudo-site qui est occupé à la fois par des méthyles et du chlore dans des proportions  $1/6C_m$  et  $5/6Cl$ .*
- *Les paramètres de déplacement des substituants (pseudo-sites) observés à la température ambiante sont pratiquement divisés par deux par rapport à ce qui a été obtenu à 120 K.*
- *La cohésion du cristal est assurée par des liaisons du type  $Cl...Cl$  qui présente les fortes interactions moléculaires.*

### Partie Théorique.

*A partir des méthodes de calcul basées sur la fonctionnelle de la densité DFT, nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique de la conformation moléculaire et de spectroscopie infra-rouge et Raman du pentachlorotoluène en utilisant deux fonctionnelles différentes la B3LYPet MPW1PW91 et des bases différentes 6-311G et Lanl2DZ.*

*- Les résultats de calcul d'optimisation géométrique des deux fonctionnelles utilisées ont donné des valeurs très proches entre elles pour les longueurs et angle de liaison.*

*- Le désordre dans la structure moléculaire cristalline trouvé à partir de l'expérience n'est pas retrouvé par les calculs théoriques.*



*- La valeur moyenne des longueurs et angle de liaisons expérimentales sont plus courtes par rapport ce qui est calculé à partir de la mécanique quantique.*

*aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction des rayons X.*

*-les calculs de spectroscopie IR ont permis l'identification et l'attribution des 39 modes de vibration des différents mouvements de la molécule isolée.*

*-Les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales des fréquences Infrarouges et Raman ne sont pas significatifs, même si les mesures ont été faites à la température ambiante et 120 K.*

*- Des mesures à basse températures sont prévues pour mieux suivre :*

*i- l'évolution du comportement du radical CH3*

*ii- le désordre observé dans la molécule du PCT.*

*iii- stabiliser l'agitation thermique et approcher les valeurs des calculs théoriques de celles trouvées à partir de la cristallographie.*

#### **Perspective :**

**-Faire des mesures à basse température (au-delà de 120 K) afin de :**

**i- mieux suivre l'évolution du désordre observé dans la molécule pentachlorotoluène comme déjà constaté dans des produits isotopes comme le pentabromo et le pentaiiodotoluène.**

**ii- faire l'étude théorique et expérimentale du penafluorotoluène isotype du penachlorotoluène.**

**ii- faciliter l'attribution des modes internes de la molécule**

**REFERENCES**

- [1] M. Tazi, J. Meinnel, M. Sanquer, M. Nusimovici, F. Tonnard, R. Carrie, *Acta Crystallogr., Sect. B* 51, 838 (1995).
- [2] J. Meinnel, M. Mani, A. Cousson, F. Boudjada, W. Paulus, M. Jonshon, *Chem. Phys.*, 261, 165 (2000)
- [3] A. Boudjada, Q. Hernandez, J. Meinnel, M. Mani, and, W. Paulus, *Acta Cryst. C.57*, 1106 (2001).
- [4] A. Boudjada, J. J. Meinnel, A. Boucekkine, O. Hernandez, M. T. Fernandez-Diaz, *J. Chem. Phys.*, 117, 10173 (2002)
- [5] J. C. Messenger, J. Blot, *C. R. A. S. Paris*, 272, 684 (1971)
- [6] D. Britton, W. B. Gleson, *Acta Cryst.*, C59, 0439 (2003)
- [7] L.J. Furrugia, *J. App. Cryst.* 32, 837 (1999)
- [8] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori, *Acta Cryst. A52*, C-79 (1992).
- [9] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, *Acta Cryst. A52*, C-79 (1996).
- [10] D. J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P. W. Betteridge, (CRYSTALS) Issue 11. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK (1996).
- [11] CAMERON - A Molecular Graphics Package. D. M. Watkin, L. Pearce, C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.
- [12] Gaussian 03 (Revision A.5), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. 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).
- [13] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O'Keefe, T. M. Sabine et B. T. M. Willis, 'International Tables for Crystallography', Vol. B, Kluwer Academic Publishers (1992).
- [14] [www.chez.com /deuns /sciences/fluo/fluo/.html](http://www.chez.com/deuns/sciences/fluo/fluo/.html).

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

- [32] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos., 24, 89 (1928).
- [33] D. A. Devito, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Genève (2003).
- [34] A.Hinchcliff, 'Modeling Molecular Structure', Wiley & Sons, Chichester (1996).
- [35] W. Koch, M. C. Holthausen, 'A Chemist's Guide to Density Functional Theory', Wiley-VCH (2000).
- [36] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A, 140,1133 (1965)
- [37] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098 (1988).
- [38] J.P. Perdew, 'Electronic Structure of Solids', Akademie Verlag, Berlin (1991).
- [39] J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822 (1986).
- [40] C. Lee, W. Yang et Parr, R.G. Phys. Rev. B, 37, 785 (1988).
- [41] J. Harris, R.O. Jones, J. Phys., 4, 1170 (1974).
- [42] A. Tulinsky & J. G. White, Acta. Cryst. , 11, 15-25 (1958).
- [43] W. C. Hamilton, J. X. Edmons, A. Tippe & J. J. Rush, Discuss. Faraday Soc., 48, 192-204 (1969)..
- [44] K. Lonsdale, Proc. ROY. Soc. , A133, 536 (1931).
- [45] E. Prince, L. W. Shroeder & J. J. Rush, Acta. Cryst. , B29, 184 (1973).
- [46] J.M. Robertson, Proc. Roy. Soc. , A141, 594-602 (1933).
- [47] Thèse de doctorat d'état de J. C. Messager université Rennes 1 (1976).
- [48] Mémoire de Magister de O. Brihi Université de Constantine (2008).
- [49] S. L. Chaplot, G. J. McIntyre, A. Mierzejewski & G. S. Pawley, Acta Cryst., B37, 1896-1900 (1981).
- [50] A. Boudi, J. Phys. Chem.,68, 441(1964).
- [51] A.C. Larson, Crystallographic Computing, E. D. Ahmed, F. R. Munksgaard, Copenhagen, 291-294,( 1970).

- [52] W.R. krigbaum & Gary C.Wildman Acta Cryst. (1971). B27, 2353.
- [53] . J. Frisch, G. W. Truks, J. R. Cheesman, Recent Developments And Applications, Elsevier Science, 679, (1996).
- [54] A. Dominacano, A. Vaciago, C. Coulson, Acta Cryst, B.31, 231, (1975).
- [55] A.C. Larson, Crystallographic Computing, E. D. Ahmed, F. R. Munksgaard, Copenhagen, 291-294,( 1970).M

## دراسة البنية البلورية للبتكلوروتليون

### الملخص:

في اطار هذه الاطروحة، اهتمنا من جهة بدراسة البنية البلورية للبتكلوروتليون (PCT) بواسطة إنعراج الأشعة السينية عند درجة الحرارة 293K ومن جهة أخرى بدراسة الإمتثال الجزيئي لهذا المركب اعتمادا على نظرية وظيفية الكثافة (DFT). الحسابات التي أجريت باستعمال وظائف الكثافة (B3LYP) و(MPW1PW91) و القاعدة 6311G أعطت إمتثالين يملكان تناظر  $C_s$  ولهما طاقات تكوين دنيا متقاربة. من بين هذين الإمتثالين اللذان يملكان التناظر  $C_s$  والمتحصل عليهما باستعمال ميكانيك الكم، نجد أن الإمتثال المتحصل عليه بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة 6311G هو الأقرب الى البنية الملاحظة تجريبيا.

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

# CRYSTAL STRUCTURE AND SPECTROSCOPY OF MOLECULAR CONFORMATION PENTACHLOROTOLUENE

## Abstract

As part of this thesis, we determined firstly the crystal structure of pentachlorotoluene (PCT) from the X-ray diffraction to 293K and also the molecular conformation of this compound from the calculations of the theory of the density functional (DFT).

In this compound the substituents are assigned a high agitation because of désordre thermique. The structure determination by X-rays showed what was this disorder and its nature. Calculations from the B3LYP functional and MPW1PW91 and the basic game DGDZVP offer after geometrical optimization Cs symmetry of conformations have almost the same energy training. Of the two conformations Cs predicted by calculations of quantum mechanics, the conformation which gives results very close to those obtained from the experience is the conformation obtained from the B3LYP functional and basic play / 6311G.

**Keywords:** Crystal Structure, PCT, X-ray diffraction, DFT

# STRUCTURE CRISTALLINE, CONFORMATION MOLECULAIRE ET SPECTROSCOPIE DU PENTACHOLOTOUENE

## Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous avons déterminé d'une part la structure cristalline de pentachlorotoluene (PCT) 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).

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 MPW1PW91 et le jeu de base DGDZVP 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 le jeu de base/6311G.

**Mots clés :** Structure Cristalline, PCT , Diffraction des rayons X, DFT.