

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

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:.....

Série:.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

SPECIALITE : CRISTALLOGRAPHIE

Thème :

ETUDE DES MODES DE VIBRATION INTERNES DANS LE
BENZENE TRISUBSTITUE:
1,3,5 tribromo-2,4,6 triméthyle-benzène (TBM)

Par :

MAHDJOUBI DJAAFAR BERZEKH

Soutenu-le : /06/ 2008

Devant le jury :

Président :	M.SEBAIS	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur :	F.BOUDJADA	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
Examineurs :	B.BOUDINE	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
	L.HAMDELLOU	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
	L.BELKHAIRI	M.C.	Univ. Mentouri Constantine

SOMMAIRE

	Intituler	page
	INTRODUCTION GENERALE	1
	CHAPITRE I Généralité sur les vibrations interne dans les molécules polyatomique.	
	<i>I-1. Introduction.</i>	4
	<i>I-2. Etude théorique des modes de vibration interne.</i>	4
	<i>I-2-1. Le modèle harmonique.</i>	5
	<i>I-2.1-a Calcul classique des fréquences</i>	5
	<i>I-2.1-b Calcul quantique des fréquences</i>	10
	<i>I-2.2. Le modèle anharmonique</i>	11
	<i>I-3. Symétrie et vibration moléculaire.</i>	12
	<i>I-3.1. Symétrie moléculaire</i>	13
	<i>I-3.1-a Groupes ponctuels d'une molécule.</i>	14
	<i>I-3.1-b Représentation d'un groupe ponctuel.</i>	16
	<i>I-3.1-c Nomenclature des représentations irréductible.</i>	20
	<i>I-3.1-d Tables des caractères.</i>	22
	<i>I-3.2. Analyse vibratoire.</i>	24
	<i>I-3.3. Coordonnées internes</i>	25
	<i>I-3.4. Classification des modes de vibrations.</i>	27
	<i>I-4. Spectroscopie vibrationnelle.</i>	28
	<i>I-4-1. La diffusion inélastique des neutrons</i>	28
	<i>I-4-2. L'absorption InfraRouge (IR).</i>	29
	<i>I-4-3. La diffusion Raman.</i>	31
	<i>I-4-4. Fréquences caractéristiques d'un groupe moléculaire.</i>	34
	CHAPITRE II Méthodes théoriques du calcul des vibrations internes moléculaires.	
	<i>II-1. Introduction.</i>	36
	<i>II-2. Présentation des méthodes de calculs.</i>	37
	<i>II-2-1. Méthodes de Mécanique Moléculaire (MM).</i>	37
	<i>II-2-2. Méthodes de Mécanique Quantique (MQ).</i>	39
	<i>II-2-1-a Méthodes semi empirique .</i>	42
	<i>II-2-2-b Méthodes ab-initio.</i>	44
	<i>II-3. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.</i>	48
	<i>II-3-1. Principe de la théorie.</i>	49
	<i>II-3-2. Equation de Kohn-Sham.</i>	50
	<i>II-3-3. Les approximation utilisées en DFT.</i>	51
	<i>II-3-4-a Approximation de LDA</i>	51
	<i>II-3-3-b Approximation du gradient généralisé (GGA)</i>	52
	<i>II-3-3-c Approximation des Fonctionnelles Hybrides (Hf)</i>	53
	<i>II-4. Programmes utilisés lors de nos calculs.</i>	54
	<i>II-4-1. Gaussain 03.</i>	54
	<i>II-4-2. Gauss View 03.</i>	55
	<i>II-4-3. ADF (Amsterdam Density Functional).</i>	56

CHAPITRE III **Calcul de la conformation moléculaire du 1,3,5tribromo-2,4,6triméthyle-benzène (TBM)**

<i>III-1. Introduction.</i>	58
<i>III-2. Rappel de la structure cristalline du benzène et ses dérivés.</i>	58
<i>III-2-1. Le benzène.</i>	59
<i>III-2-2. Les composées hexasubstitués du benzène.</i>	59
<i>III-2-3. Les composées trihalogénomésitylénes.</i>	61
<i>III-3. Structure cristallin/moléculaire de TBM.</i>	63
<i>III-3-1. Structure cristallin de <u>TBM à 293 K.</u></i>	63
<i>III-3-2. Structure cristallin de <u>TBM à 14 K.</u></i>	63
<i>III-3-3. Affinement de la structure.</i>	64
<i>III-3-4. Description de la structure cristalline.</i>	65
<i>III-3-5. Description de la structure moléculaire.</i>	66
<i>III-4. Conformation moléculaire calculée par Gaussian 03.</i>	69
<i>III-4-1. Conformation moléculaire calculée par la méthode de PM3.</i>	69
<i>III-4-2. Conformation moléculaire calculée par la méthode de MP2.</i>	72
<i>III-4-3. Conformation moléculaire calculée par la méthode de DFT.</i>	74
<i>III-4-1-a. usage de la fonctionnelle MPW1PW91.</i>	74
<i>III-4-1-b. usage de la fonctionnelle B3PW91.</i>	78
<i>III-4-1-c. usage de la fonctionnelle B3LYP.</i>	82
<i>III-4-4. Etude comparative des résultats donnés par les méthodes MQ.</i>	85
<i>III-5. Potentiel rotationnel des CH₃ dans le TBM</i>	89
<i>III-6. Conclusion.</i>	90

CHAPITRE IV **Calcul et attribution des modes de vibration internes du 1,3,5tribromo-2,4,6triméthyle-benzène (TBM)**

<i>IV-1 Introduction</i>	91
<i>IV-2 Symétries des modes de vibration dans le groupe ponctuel C_{3h}</i>	92
<i>IV-3 Définition des coordonnées interne dans les TBM</i>	95
<i>IV-4 Activité des modes de vibration de TBM en spectroscopies Infrarouge et Raman</i>	97
<i>IV-5 Les spectres vibrationnels du TBM</i>	98
<i>IV-5.1 Les spectres expérimentaux</i>	98
<i>IV-5.2 Les spectres simules -calculés-</i>	105
<i>IV-5.3 Modes de vibration dans le plan aromatique</i>	111
<i>IV-5.3-a Les modes d'élongation des liaisons de valence de type ν</i>	113
<i>IV-5.3-b Les modes déformation des angles de valence δ</i>	115
<i>IV-5.4 Modes vibrations hors de plan aromatique</i>	117
<i>IV-5.5 Modes de vibration propres aux groupes méthyles CH₃</i>	119
<i>IV-6 Discussion et Conclusion</i>	130
CONCLUSION GENERALE	132
ANNEXE A	134
ANNEXE B	139
REFERENCES	142

ملخص

**ABSTRACT
RESUME**

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études fondamentales ; structurales et spectrales de certains produits moléculaires qui sont les benzènes trisubstitués et particulièrement les benzènes halogénométhylés (HMB). Cette série de composés a fait l'objet d'études intensive ces dernières décennies, depuis la détermination de la structure cristalline de l'hexaméthylebenzène (ou mésithylène) $C_6(CH_3)_6$ aux Rayons X à température [21]. Ce dernier possède des propriétés physicochimiques d'un intérêt considérable en biophysique de part le comportement des groupes méthyles CH_3 [02] [23]. Les positions des hydrogènes étant négligées aux RX, le mésithylène cristallise dans le système triclinique $P\bar{1}$ avec une seule molécule par maille. A l'exception des trihalogénomésitylènes présentant la symétrie 3 tel que le 1,3,5-tribromo-2,4,6-triméthyle-benzène (TBM) qui cristallise dans le même système avec deux molécules par maille, presque tous les autres composés de cette famille cristallise dans le système monoclinique, avec deux molécules par maille dans l'unité asymétrique, localisées dans un centre de symétrie cristallographique, même si la molécule isolée n'est pas centrosymétrique [22] [27].

Parmi les trihalogénomésitylènes déjà étudiés par le groupe de l'université de Rennes-1- sous les directives du Professeur J.Meinzel. Les données spectroscopiques de ces derniers ont montré que dans la région $24-200cm^{-1}$ (3 à 25 meV) se superpose à la fois : les excitations torsionnelles des groupes méthyles CH_3 , les modes de réseaux (modes externes) et quelques modes internes de vibration moléculaire en particulier les vibrations hors du plan moléculaire. Cette cumulation d'excitation d'origine diverses rend leur attribution nécessaire et importante et la possibilité d'avoir un couplage éventuel entre eux rend le problème assez délicats. Le choix de la molécule de tribromomésithylène TBM est dicté par sa haute symétrie où les groupes méthyles sont placés en alternances avec des atomes de brome. La structure cristalline et moléculaire du tribromomésithylène a été résolue par la diffraction des neutrons aux températures 293K et 14K [01]. La molécule de TBM appartient au groupe ponctuel C_{3h} ayant un hydrogène dans le plan moléculaire pour chaque groupe méthyle [21].

Dans ce mémoire nous avons fait une étude spectroscopique vibrationnelle approfondie des modes des vibrations internes moléculaires du TBM (sans les modes de réseau) et de leurs interaction avec les excitations propres aux groupes méthyles car, nous disposons de données structurales précises sur la conformation moléculaire. Dans ce but

nous avons rassemblé l'ensemble des informations spectroscopiques expérimentales concernant les spectres infrarouges (IR), les spectres Raman et le spectre de la diffusion inélastique des neutrons. En parallèle, l'ensemble des modes des vibrations internes a été calculé théoriquement par la méthode qui donne la géométrie moléculaire la plus proche à celle obtenue expérimentalement par les neutrons à basse température. Ainsi, lors de l'étude comparative de la conformation moléculaire, nous avons fait recours aux calculs d'optimisation moléculaire par des méthodes de chimie quantique en utilisant les méthodes semi empirique (PM3), ab-initio (méthode de post *Hartree Fock* :MP2) et la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT (avec les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, et MPW1PW91).

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres. Dans le premier chapitre nous présentons des notions de la théorie des groupes relatives aux calculs des fréquences des modes normaux des vibrations dans les molécules polyatomiques.

Dans le deuxième Chapitre, nous présentons un aperçu général théorique sur les méthodes de chimie quantique (MQ) et mécanique moléculaire (MM) à savoir, les méthodes *semi empirique*, *ab initio* et la *DFT* en se servant des programmes Gaussian 03.

Dans le troisième chapitre nous présentons d'une part, un rappel sur la structure cristalline du benzène et ses dérivés en mettant l'accent sur la structure cristalline et la conformation moléculaire de la molécule de TBM à basse température. D'autre part, la recherche de la conformation moléculaire calculée la plus proche à celle donnée par l'expérience en se servant des méthodes citées précédemment.

Enfin dans le quatrième chapitre nous présenterons successivement les résultats expérimentaux spectroscopiques : spectres Infrarouge, Raman et neutrons avec le calcul théorique des fréquences des modes des vibrations internes et de leurs attributions et nous terminerons notre manuscrit avec une conclusion générale.

CHAPITRE I

Généralité sur les vibrations internes dans les molécules polyatomiques

I-1 Introduction

Ce chapitre, structuré en trois parties, est réservé aux notions de base essentielles et incontournables dans la compréhension des vibrations internes dans les molécules polyatomique non linéaire.

Nous commençons par la détermination des fréquences des modes normaux de vibration moléculaire à la fois par la mécanique classique et mécanique quantique. Ces calculs sont des calculs d'énergie de vibration dans les deux models harmonique et anharmonique et en conséquence la comparaison entre les deux models. A noter que, l'utilisation des coordonnées normales donne une idée sur l'influence directe de la symétrie moléculaire dans l'étude des vibrations.

Dans la deuxième partie, faire appel à la théorie des groupes nous permettra de mettre en évidence la relation entre les coordonnées normales et les différents types des modes internes de vibration. Cette relation ce trouve résumé dans des tables appelées: tables des caractères spécifique pour chaque groupe ponctuel de symétrie.

La troisième partie de ce chapitre, est focalisée sur l'activité de ces modes en spectroscopies vibrationnelles ; aux Neutrons, dans l'infrarouge et dans le Raman. Ces dernières sont les mieux adaptées dans ce domaine d'étude des fréquences moléculaires. A noter que, l'infrarouge et le Raman sont complémentaires pour mieux interpréter la réponse moléculaire totale aux Neutrons.

I-2 Etude théorique des modes de vibration interne

Dans une molécule polyatomique comportant N atomes, les atomes peuvent exécuter des mouvements d'oscillation autour de leur position d'équilibre. Les oscillations assez faibles de la molécule provoquent des petits déplacements des atomes constitués. Dans ce cas le modèle d'oscillation harmonique et adapté pour décrire les mouvements des atomes de la molécule.

Dans une molécule composée de N atomes, a chaque atome est attribue trois coordonnées pour définir sa position. Ainsi ; un atome possède trois degrés de liberté de mouvement indépendants dans les trois directions de l'espace. Il en résulte $3N$ degrés de liberté pour décrire

le mouvement d'une molécule entière (tableau I-01). Parmi ces $3N$ degrés de liberté, trois sont les coordonnées qui définissent la position du centre de masse de la molécule (degrés de liberté de translation), et trois autres coordonnées nécessaires pour spécifier l'orientation moléculaire autour du centre de gravité. Ces derniers représentent les degrés de liberté de rotation. A noter, qu'une molécule linéaire n'en possède que deux degrés, vu que la rotation autour de l'axe moléculaire ne produit pas de déplacements des noyaux. En conclusion, une molécule à N atomes possède $3N-6$ ($3N-5$ pour une molécule linéaire) degrés de liberté, responsables de tout le changement de la forme de la molécule sans déplacer ni tourner le centre de gravité de la molécule.

	Degrés de liberté	Translation	Rotation	Vibration
Atome	3	-	-	-
Molécule linéaire (N atomes)	$3N$	3	2	$3N-5$
Molécule non linéaire (N atomes)	$3N$	3	3	$3N-6$

Tableau I-01: Les degrés de liberté moléculaire.

I-2.1 Le modèle harmonique

I-2.1-a calcul classique des fréquences

❖ Energie potentielle et énergie cinétique :

Nous résumons dans ce paragraphe la détermination de fréquences d'une molécule polyatomique, par une approche purement classique. (Nous verrons plus tard que l'approche classique donne les mêmes résultats que l'approche quantique dans notre cas).

La molécule étant isolée, son énergie potentielle ne dépend ni de la position de son centre de masse, ni de l'orientation spatiale. L'expression de cette dernière contient alors intervenir n termes, où n est le nombre de degrés de liberté de vibration de la molécule. (Nous allons traiter le cas d'une molécule non linéaire avec $n = 3N-6$). Pour simplifier les calculs, des coordonnées cartésiennes pondérées de déplacement q_i (d'un atome de masse m_i dans la direction x_i) sont définies comme suit :

$$q_i = \sqrt{m_i} \cdot x_i \dots\dots\dots(01)$$

Ainsi, l'énergie potentielle de vibration $V(q_i)$ peut être développée en série de *Taylor* ou voisinage de la position d'équilibre q_0 est s'écrite:

$$V(q) = \underbrace{V(q_0)}_{V_0} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial V}{\partial q_i} \right]_{q_0}}_{V_1} \cdot q_i + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i,j}^n \left[\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right]_{q_0}}_{V_2} \cdot q_i q_j + \dots \dots \dots (02)$$

En fixant l'origine de l'énergie potentielle sur la position d'équilibre, le terme V_0 s'annul, de même que le terme linéaire V_1 . Dans *l'approximation harmonique*, les termes d'ordres supérieur à deux sont négliges, le développement de l'expression de l'énergie potentielle se réduit à:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n [F_{ij}] q_i q_j \dots \dots \dots (03)$$

avec :

$$F_{ij} = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right]_{q_0} \dots \dots \dots (04)$$

F_{ij} : représente les constants de force pondérées par les masses, et peut prendre la forme d'une matrice quadratique symétrique ($F_{ij} = F_{ji}$).

En ce que concerne l'énergie cinétique de vibration rien ne change, elle prend la forme classique en fonction des coordonnées pondérées de masse et est donnée par :

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^n \dot{q}_i^2 \dots \dots \dots (05)$$

❖ **Equations des mouvements :**

Les équation de mouvement sont obtenues en écrivant les équation de *Lagrange* :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \dots \dots \dots (06)$$

La fonction de Lagrange L définie par $L = T - V$, l'équation ci-dessus devient d'où :

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial(T - V)}{\partial \dot{q}_i} \right] - \frac{\partial(T - V)}{\partial q_i} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) - \left(\frac{\partial V}{\partial \dot{q}_i} \right) \right] - \left(\frac{\partial T}{\partial q_i} \right) + \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right) = 0$$

Donc :
$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right] + \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right) = 0 \dots\dots\dots(07)$$

En utilisant les équations (03) et (05), l'équation de mouvement est donnée par :

$$\ddot{q}_i + \sum_j^n F_{ij} \cdot q_j = 0 \dots\dots\dots(08)$$

Cette équation s'est autre que celle d'un oscillateur harmonique, dont l'une des solutions particulières est [40]:

$$q_j = A_j \cos(w_k t + \xi_j) \dots\dots\dots(09)$$

L'équation de mouvement devient:

$$- A_i w_k^2 \cos(w_k t + \xi_i) + \sum_j^n F_{ij} A_j \cos(w_k t + \xi_j) = 0 .$$

et est vérifiée quelque soit le temps (t).

Si tous les atomes de la molécule oscillent en phase, ceci implique égalité $\xi_i = \xi_j$, d'où :

$$\sum_{ij} -\delta_{ij} A_j w_k^2 \cos(w_k t + \xi_j) + \sum_{ij} F_{ij} A_j \cos(w_k t + \xi_j) = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{ij} [F_{ij} - \delta_{ij} w_k^2] A_j \cos(w_k t + \xi) = 0 .$$

Cette dernière équation est nulle si le système d'équation aux amplitudes est nul:

$$\sum_{ij} [F_{ij} - \delta_{ij} w_k^2] A_j = 0 \dots\dots\dots(10)$$

En général, l'équation aux amplitudes (10) possède des racines nulles et non nulles. A savoir qu'aux racines non nulles correspondent un déterminant séculaire associé nul [40]:

$$\det |F_{ij} - \delta_{ij} w_k^2| = 0 .$$

Le mouvement d'une molécule a non seulement des vibrations mais également des mouvements en bloc (de l'ensemble de la molécule) de translation et de rotation. La résolution de l'équation de mouvement donne d'une manière générale 3N valeurs propre (w_k^2). Parmi de ces valeurs six valeurs sont nulles et correspondent aux mouvement de translations et de rotation. Les (3N-6) valeurs propres non nulles désignent le nombre de degrés de liberté de vibrations. En

conclusion, a chaque valeur propre (pulsation propre) w_k^2 est attribué une fréquence de vibration ν_k selon l'équation :

$$w_k^2 = 4\pi^2\nu_k^2 \dots\dots\dots(11)$$

A savoir qu'a chaque w_k^2 est associe a un vecteur propre décrivant les mouvements des atomes de la molécule dans chaque mode de vibration [01].

❖ **Modes normaux de vibration:**

Les 3N-6 degrés de liberté de vibration d'une molécule non linéaire correspondent à 3N-6 modes normaux de vibration indépendants. Chaque mode est caractérisé par une fréquence normale de vibration ν_k . Ainsi, l'ensemble des atomes d'une molécule vibrent avec la même fréquence et passent simultanément par leurs positions d'équilibre.

Si les forces qui maintiennent les molécules ensemble sont des fonctions linéaires du déplacement des noyaux par rapport à leur position d'équilibre, les vibrations moléculaires seront harmoniques (07). Dans ce cas et en fonction du temps chaque coordonnée cartésienne (08) donne une onde sinusoïdale appelée un mode normal de vibration, Chaque des ces mode normal peut être caractérisé par une seule coordonnée normale Q_k de variance périodique.

Une coordonnée normale donnée Q_k n'est autre que de l'amplitude d'un mode normal de vibration spécifique k. Elle est défini par :

$$Q_k = \sum L_{ik} q_i \dots\dots\dots(12)$$

L_{ik} : Constante reliée à l'amplitude de vibration A_{ik} par $A_{ik} = L_{ik} \cdot K_k$.

K_k : est une constante reliée à la valeur initiale de q_i [40] [45].

Dans ce système de coordonnées, les énergies cinétique et potentielle s'écrivent respectivement :

$$2T = \sum_k^n \dot{Q}_k^2 \dots\dots\dots(13)$$

$$2V = \sum_{k=1}^n w_k^2 Q_k^2 \dots\dots\dots(14)$$

L'application de l'équation de **Lagrange** (05) donne des solutions de la forme suivant :

$$Q_k = Q_k^0 \cos(\omega_k t + \xi_k) \dots\dots\dots(15)$$

Ces coordonnées normales ainsi que les modes de vibration associés possèdent des propriétés de symétrie particulières si les opérations de symétrie de la molécule non déformée, sont respectées.

Un mode non dégénéré soumis à une opération de symétrie, laisse les rapports des déplacements inchangés. Il en résulte aussi que la coordonnée normale définissant ce mode reste inchangée vibration symétrique, ou change de signe vibration antisymétrique. De ce fait et par raison de symétrie, il est possible que "n" pulsations fondamentales peuvent être égales. Dans ce cas, la vibration décrite par l'ensemble des "n" coordonnées correspondant à la même pulsation est dite "n" fois dégénérée. Dans un mode dégénéré, sous une opération de symétrie, une coordonnée normale transformée Q'_{ij} n'est autre qu'une combinaison linéaire des coordonnées normales initiales Q_{ij} : $Q'_{ij} = \sum_{ij}^n a_{ij} Q_{ij}$. Pour les opérations de symétrie autre que la rotation ; les coefficients a_{ij} avec ($i = j$) sont égaux à ± 1 et les autres coefficients aux ($i \neq j$) sont nuls. Ainsi le mode dégénéré correspondant est alors symétrie ou antisymétrie. A noter que les déplacements de chaque atome pour deux vibrations mutuellement dégénérés sont rectangulaires [01].

I-2.1-b Calcul quantique des fréquences

L'énergie vibratoire d'une molécule est déterminée en mécanique quantique par la résolution de l'équation de *Schrödinger*, en choisissant le système de coordonnées normales :

$$\frac{1}{2} \sum_k \left[-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_k^2} + \omega_k^2 Q_k^2 \Psi \right] = E_{vib} \Psi \dots\dots\dots(16)$$

La solution Ψ de cette équation est à variable séparée :

$$\Psi(Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n) = \Psi_1(Q_1) \Psi_2(Q_2) \Psi_3(Q_3) \dots \Psi_n(Q_n).$$

Cependant, l'équation de *Schrödinger* se sépare en une série de n équation du type :

$$\frac{-\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \Psi_k(Q_k)}{\partial Q_k^2} + \omega_k^2 Q_k^2 \Psi_k(Q_k) = E_k \Psi_k(Q_k) \dots\dots\dots(17)$$

Chaque équation est analogue à un oscillateur harmonique, les niveaux d'énergie d'un tel oscillateur sont donnés par [41]:

$$E_k = \left(\frac{1}{2} + \nu_k \right) \hbar \omega_k \dots\dots\dots(18)$$

ν_k : le nombre quantique de vibration, $\nu_k \in \mathbb{N}$

En conclusion, l'énergie totale de la molécule sera donnée par:

$$E_{vib} = \sum_k^n E_k = \sum_k^n \left(\frac{1}{2} + \nu_k \right) \hbar \omega_k \dots\dots\dots(19)$$

Nous rappelons que l'état le plus basse énergie correspond au cas où tous les nombres quantiques ν_k sont nuls. Cet état est appelé l'état fondamental avec une énergie :

$$E_0 = \sum_{k=1}^n \frac{1}{2} \hbar \omega_k \dots\dots\dots(20)$$

Et à une fonction d'onde [41]:

$$\Psi_0 = N_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_k^n \frac{\omega_k}{\hbar} Q_k^2 \right) \dots\dots\dots(21)$$

N_0 : Constante de normalisation.

De même, les états où tous les nombres quantiques ν_k sont nuls, à l'exception d'un seul état ayant ν égal à un, seront appelés des états simplement excités avec une énergie E_k égal à:

$$E_k = E_0 + \hbar \omega_k \dots\dots\dots(22)$$

Et une fonction d'onde correspondante Ψ_k écrit comme suit:

$$\Psi_k = N_k Q_k \Psi_0 \dots\dots\dots(23)$$

Les raies dues aux transitions entre l'état fondamental Ψ_0 et les états simplement excités Ψ_k sont appelées les transitions fondamentales. Elles constituent la partie la plus importante des spectres InfraRouge et Raman. Aux spectres résultants de ces deux techniques, nous avons prêtés une grande importance lors de l'étude des modes de vibrations du tribomo-triméthyle-benzène (TBM). Aux transitions fondamentales correspond un certain nombre de fréquences fondamentales. Les règles de sélection interdisant certaines transitions énergétiquement possibles sont imposées par les symétries de la molécule [40] [41].

La règle de sélection relative au le nombre quantique vibrationnel ν_k impose aux transitions fondamentales de vérifier les conditions suivantes [41]:

$$\Delta v_k = \pm 1 \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad \dots\dots\dots(24)$$

En conclusion, les seules transitions permises sont celles qui mettent en jeu un seul quantum dans un seul mode à la fois. A savoir que ces transitions sont en générale intenses [41].

I-2.2 Le modèle anharmonique:

L'oscillateur harmonique est un modèle très simplifié car, la fonction potentielle d'une molécule réelle est anharmonique. De ce fait, il est question de reprendre l'ensemble des calculs précédant en prenant en considération les termes d'ordres supérieur à deux dans l'expression de l'énergie totale de vibration tel que :

$$E_{vib} = \left(\frac{1}{2} + v_k\right) \hbar \omega_k - \left(\frac{1}{2} + v_k\right)^2 \hbar \omega_k x_e + \dots\dots\dots(25)$$

x_e : Constant d'anharmonicité.

Les niveaux d'énergie associés à un oscillateur anharmonique ne sont plus équidistants, et se rapprochent progressivement les uns des autres. Les règles de sélection montre que toute les transitions sont permises pour cet oscillateur et doivent vérifier la condition suivante :

$$\Delta v_k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots etc \quad \dots\dots\dots(26)$$

A montre que la probabilité d'avoir $\Delta v = \pm 1$ est la plus importants comparée à celle des autres suite. En conséquence, les transitions fondamentales sont beaucoup plus intenses que le reste des transitions collectées [52] [53].

I-03 Symétrie et vibration moléculaire

Les modes normaux et la symétrie de la molécule sont fortement liés. Ceci peut être montré très facilement en considérant l'expression classique de l'énergie de vibration en coordonnées normales:

$$E_{vib} = T_{vib} + V_{vib} = \frac{1}{2} \sum_k^n (\dot{Q}_k^2 + w_k^2 Q_k^2) \dots\dots\dots (27)$$

Lorsque la molécule étudiée est isolée, il est évident que son énergie totale rester inchangée au cours de la vibration. Il en est de même si la molécule subit l'une des opérations de symétrie du groupe de symétrie duquel elle appartient. En conséquence, les coordonnées normales ne peuvent que ; soit rester inchangées, soit changer de signe sous l'effet d'une opération de symétrie. Cependant, toute coordonnée normale est soit symétrique soit antisymétrique par rapport aux opérations de symétrie du groupe. Cette conclusion signifie que: les propriétés de symétrie de la molécule sont très importantes pour l'étude des modes de vibration moléculaire, d'où l'importance que nous avons accordée au rappel théorique relatif qui suit.

Pour maîtriser l'étude des modes vibration, il est impérative de faire recours à la théorie des groupes à commencer par des définitions des représentations réductibles et irréductibles.

Généralement, l'ensemble des éléments de symétrie que possède une molécule forme son groupe ponctuel. A chaque élément de symétrie est associée une opération de symétrie R, qui peut être représentée par une matrice de transformation M(R), l'ensemble de ces matrices {M(R₁), M(R₂), M(R₃)...} définit la représentation réductible du groupe de symétrie moléculaire notée par Γ^{RR} .

Par contre, la représentation irréductible Γ^{RI} , elle n'est qu'une matrice de réduction de la représentation réductible. A partir des propriétés de cette représentation Γ^{RI} , les tables de caractères sont établies et donnent plusieurs informations sur le type des modes de vibration et leur activité dans les spectroscopies vibrationnelles.

Avant d'aborder l'application de la théorie des groupes en vibration moléculaire, ce rappel général sur la symétrie s'impose.

I-3.1 Symétrie moléculaire:

L'idée de symétrie moléculaire peut être quantifiée par l'introduction d'opérations de symétrie. Une opération de symétrie est une action géométrique (rotation réflexion, ou inversion.) qui laisse le noyau d'une molécule dans une configuration inchangée avec celle à l'origine. Ainsi, il y a essentiellement qu'un changement de certaines coordonnées des atomes. Ces opérations de symétrie peuvent être classées comme suit:

- 1) la rotation autour d'un axe d'ordre n , notée C_n , (une rotation de $2\pi/n$ laisse la molécule Inchangée pour un observateur immobile)
- 2) la réflexion sur un plan de symétrie, notée σ_v pour un plan vertical. (A savoir, qu'un plan est dit vertical par rapport à l'axe de plus grand ordre définissant alors la verticalité). De même, les notations σ_h et σ_d sont pour un plan horizontal et un plan dièdre respectivement.
- 3) l'inversion autour du centre de symétrie, notée par i .
- 4) la réflexion-rotation autour d'un axe d'ordre n , notée par S_n .

En plus ces opérations de symétrie, une cinquième opération plus important est à prendre en compte ; c'est l'élément identité. Elle consiste à ne rien appliquer à la molécule, et est noté par I .

I-3.1-a Groupes ponctuels d'une molécule

Un groupe ponctuel est un groupe dans lequel le centre de masse de la molécule reste inchangé. Sachant que toutes les opérations de symétrie incluent un élément de symétrie passant par ce centre de masse, toute combinaison d'opérations de symétrie forme un groupe

Les molécules étant rassemblées selon leurs groupes ponctuels, chaque ensemble réuni les opérations de symétrie propres au groupe (l'ordre d'un groupe G , noté par h , indiqué le nombre des opérations qui le constitué). En fait il y a un très grand nombre de groupes ponctuels possibles puisque toute combinaison d'opérations de symétrie peut former un groupe ponctuel. En général cette possibilité est très utile vu la diversité des molécules constituants la matière.

Par définition un groupe doit obéir aux règles mathématiques suivantes:

- ◆ Tout produit de deux opérations doit appartenir au même groupe (loi interne).
- ◆ Le groupe possède la loi d'association : $(R_1 \cdot R_2) \cdot R_3 = R_1 \cdot (R_2 \cdot R_3)$
- ◆ Il existe une opération identité I dans le groupe.
- ◆ Chaque opération R a son inverse R^{-1} qui appartient au groupe, tel que $R \cdot R^{-1} = I$.

En cristallographie; tout groupe ponctuel possède un symbole qui fournit des informations sur ces éléments de symétrie. La nomenclature des principaux groupes de symétrie moléculaire étant nécessaire pour comprendre la symétrie des modes de vibration dans chaque groupe ponctuel, nous allons décrire dans le paragraphe suivant:

-Les groupes C_n : Les molécules de ce groupe C_n contiennent, bien entendu, seulement un axe principal C_n et ses multiples $C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}, C_n^n$. L'ordre du groupe est " n ".

-Les groupes S_n : Les groupes de ce type contiennent un axe de symétrie S_n . Ces groupes ne sont utilisés que pour n paire. Si n est impaire ils se ramènent à d'autres groupes, ce groupe est d'ordre n

-Les groupes C_{nv} : Ces groupes contiennent un axe principal C_n et n plans de symétrie σ_v , contenant chacun l'axe C_n , le groupe C_{nv} est plutôt noté C_s . L'ordre de ce groupe est " 2n ".

-Les groupes C_{nh} : Ces groupes contiennent un axe principal C_n et un plan de symétrie σ_h , perpendiculaire à C_n . Pour n pair le groupe ponctuel contient un centre de symétrie i . Le groupe C_{nh} ne contient qu'un plan de symétrie noté C_s . L'ordre de ce groupe est " 2n ".

-Les groupes D_n : Ces groupes contiennent un axe principal C_n et n axes C_2 . Les axes d'ordre deux C_2 sont perpendiculaires à C_n et forment des angles égaux entre eux, égal à $\frac{\pi}{n}$. Ce groupe sera d'ordre "2n".

-Les groupes D_{nd} : Ces groupes possèdent un axe principal C_n , un axe S_{2n} , n axes C_2 perpendiculaires à l'axe C_n formant des angles égaux entre eux et n plans σ_d formant par bissection des angles formés par les axes C_2 . Pour n impair le groupe ponctuel contient un centre de symétrie, l'ordre de ce groupe est " 4n ".

-Les groupes T_d : Ces groupes ont 4 axes d'ordre trois C_3 , 3 axes d'ordre deux C_2 et 6 plans σ_d . C'est le groupe des molécules tétraédriques.

-Le groupe O_h : ce groupe contient 3 axes d'ordre quatre C_4 , 4 axes d'ordre trois C_3 , 6 axes d'ordre deux C_2 , 3 plans σ_h , six plans σ_d et un centre de symétrie. C'est le groupe des molécules octaédriques.

-Le groupe K_h : Ce dernier contient une infinité d'axes C_∞ et un centre de symétrie i . C'est le groupe auquel appartiennent les atomes étant donné c'est celui attribué à la sphère.

I-3.1-b Représentation d'un groupe ponctuel :

Soit une molécule de N atomes, de groupe ponctuel G d'ordre h avec les opérations de symétrie (R_1, R_2, R_3, \dots). Pour bâtir une représentation de ce groupe il faut choisir une base des coordonnées bien défini tul que : les coordonnées cartésiennes, les coordonnées normale, ou les coordonnées internes,...

L'usage des coordonnées cartésiennes, nous amène à place sur chaque atome trois vecteurs représentant les déplacements le long des trois axes cartésiens. Pour N atomes dans une molécule, il y aura évidemment 3N vecteurs de positions. Cet ensemble de vecteurs en subissant toute les opérations de symétrie, relatives au groupe G, prend en considération la modification des coordonnées de déplacement x_j d'un atome en x_i suivant l'équation [01] [51]:

$$x_i = \sum_j M_{ij}(R)x_j \dots\dots\dots(28)$$

$M_{ij}(R)$: sont les éléments de matrice de transformation associé à l'opération R.

Par la suite, une matrice avec 3N lignes et 3N colonnes est construit, et est l'effet de l'opération de symétrie sur les vecteurs de position. Ainsi, pour chaque opération de symétrie R_k une matrice de transformation noté par $M(R_k)$. L'ensemble de ces matrices forme une représentation du groupe G appelée *Représentation Réductible* Γ^{RR} et est donnée par [54]:

$$\Gamma^{RR} \equiv \left\{ \underbrace{M(\mathbf{R}_1), M(\mathbf{R}_2), \dots, M(\mathbf{R}_k), \dots}_{h \text{ matrices}} \right\} \dots \dots \dots (29)$$

A noter que, la notation $\Gamma^{RR}(\mathbf{R}_k)$ désignant la représentation réductible de l'opération \mathbf{R}_k est équivalente à la matrice $M(\mathbf{R}_k)$ d'où les égalités:

$$\begin{aligned} \Gamma^{RR}(\mathbf{R}_1) &= M(\mathbf{R}_1) \\ \Gamma^{RR}(\mathbf{R}_2) &= M(\mathbf{R}_2) \\ &\vdots \\ \Gamma^{RR}(\mathbf{R}_k) &= M(\mathbf{R}_k) \end{aligned}$$

Nous pouvons décrire le processus de la représentation réductible Γ^{RR} du groupe ponctuel étudié des sommes directes des représentations réductibles $\Gamma^{RR}(\mathbf{R}_k)$ comme suit :

$$\Gamma^{RR} = \Gamma^{RR}(\mathbf{R}_1) \oplus \Gamma^{RR}(\mathbf{R}_2) \oplus \dots \oplus \Gamma^{RR}(\mathbf{R}_k) \dots \dots \dots (30)$$

En algèbre linéaire le symbole \oplus désigne la somme directe. Cette dernière correspond à l'addition des blocs, à ne pas confondre avec l'addition matricielle proprement dite.

Chaque matrice $M(\mathbf{R}_k)$ de représentation réductible $\Gamma^{RR}(\mathbf{R}_k)$ peut être décomposée en somme directe de sous matrices, et prend la forme diagonale (en bloc) comme suit :

$$M(\mathbf{R}_K) \left(\begin{array}{c|c|c|c|c} M_1(\mathbf{R}_K) & & & & \\ \hline & M_2(\mathbf{R}_K) & & & \\ & & M_3(\mathbf{R}_K) & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & M_i(\mathbf{R}_K) \end{array} \right)$$

Ces sous matrices $M_i(\mathbf{R}_k)$ sont des matrices de dimensions inférieure a la dimension de la matrice $M(\mathbf{R}_k)$. Elles constituent les *Représentations Irréductibles* $\Gamma_i^{RI}(\mathbf{R}_k)$ si elles ne

peuvent pas être décomposée en somme directe. Cependant, les représentations irréductibles $\Gamma_i^{RI}(\mathbf{R}_k)$ sont utilisées pour décrire les autres représentations réductibles $\Gamma^{RR}(\mathbf{R}_k)$ de chaque opération de symétrie \mathbf{R}_k de la manière suivant:

$$\begin{aligned} \Gamma^{RR}(\mathbf{R}_1) &= \Gamma_1^{RI}(\mathbf{R}_1) \oplus \Gamma_2^{RI}(\mathbf{R}_1) \oplus \dots \oplus \Gamma_i^{RI}(\mathbf{R}_1) \\ \Gamma^{RR}(\mathbf{R}_2) &= \Gamma_1^{RI}(\mathbf{R}_2) \oplus \Gamma_2^{RI}(\mathbf{R}_2) \oplus \dots \oplus \Gamma_i^{RI}(\mathbf{R}_2) \\ &\vdots \\ \Gamma^{RR}(\mathbf{R}_k) &= \Gamma_1^{RI}(\mathbf{R}_k) \oplus \Gamma_2^{RI}(\mathbf{R}_k) \oplus \dots \oplus \Gamma_i^{RI}(\mathbf{R}_k) \end{aligned}$$

En conséquence, l'équation (30) devient:

$$\begin{aligned} \Gamma^{RR} = & \Gamma_1^{RI}(\mathbf{R}_1) \oplus \Gamma_2^{RI}(\mathbf{R}_1) \oplus \dots \oplus \Gamma_i^{RI}(\mathbf{R}_1) \oplus \Gamma_1^{RI}(\mathbf{R}_2) \oplus \Gamma_2^{RI}(\mathbf{R}_2) \oplus \dots \oplus \Gamma_i^{RI}(\mathbf{R}_2) \oplus \dots \\ & \dots \oplus \Gamma_1^{RI}(\mathbf{R}_k) \oplus \Gamma_2^{RI}(\mathbf{R}_k) \oplus \dots \oplus \Gamma_i^{RI}(\mathbf{R}_k) \end{aligned}$$

D'une façon générale, dans la décomposition totale de la représentation réductible Γ^{RR} du groupe ponctuel G, il est possible qu'une représentation irréductible Γ_i^{RI} réapparaisse plus qu'une fois après l'application de toutes les opérations de symétrie. Cette alternance permet d'écrire:

$$\Gamma^{RR} = \bigoplus_i a_{\Gamma_i^{RI}} \Gamma_i^{RI} \dots \dots \dots (31)$$

$a_{\Gamma_i^{RI}}$: est le nombre de représentation irréductible Γ_i^{RI} dans une représentation réductible Γ^{RR} , et est donné par [40]:

$$a_{\Gamma_i^{RI}} = \frac{1}{h} \sum_{\mathbf{R}} n_c \cdot \chi_i^{RI}(\mathbf{R}) \cdot \chi^{RR}(\mathbf{R}) \dots \dots \dots (32)$$

h : l'ordre du groupe ponctuel G.

\mathbf{R} : l'opération de symétrie du groupe facteur.

n_c : le nombre d'opérations dans la classe du \mathbf{R} considéré.

$\chi_i^{RI}(\mathbf{R})$: Caractère associées à l'opération \mathbf{R} dans la représentation irréductible $\Gamma_i^{RI}(\mathbf{R})$.

$\chi^{RR}(\mathbf{R})$: Caractère associées à l'opération \mathbf{R} dans la représentation réductible $\Gamma^{RR}(\mathbf{R})$.

Le caractère $\chi^{RR}(\mathbf{R})$ s'écrit par la formule générale suivante :

$$\chi^{RR}(\mathbf{R}) = \pm N_{\mathbf{R}} (1 + 2 \cos \theta) \dots \dots \dots (33)$$

$N_{\mathbf{R}}$: le nombre des atomes non déplacés par l'opération \mathbf{R} .

$(1 + 2 \cos \theta)$: Représente la contribution des coordonnées d'un atome dans le caractère $\chi^{RR}(\mathbf{R})$ de la représentation réductible $\Gamma^{RR}(\mathbf{R})$. Le tableau suivant (tableau I-02); résume la valeur de ce facteur, dans les différents opération de symétrie R [41].

Opération de symétrie R	I	σ σ_v σ_h et σ_d	i	C_n	S_n
$(1 + 2 \cos \theta)$ Valeur de	3	1	-3	$\left(1 + 2 \cos \frac{2\pi}{n}\right)$	$\left(-1 + 2 \cos \frac{2\pi}{n}\right)$

Tableau I-02: Contribution du facteur $(1 + 2 \cos \theta)$ dans l'expression du caractère $\chi^{RR}(\mathbf{R})$ d'une opération R.

L'ensemble des caractères $\chi_i^{RI}(\mathbf{R})$ de toutes les représentations Γ_i^{RI} représentant la totalité des opérations de symétrie (regroupées en classes de symétrie) forme la table de caractère du groupe ponctuel. Pour établir une table de caractère, nous énonçons les règles essentielles concernant les représentations irréductibles et leurs caractères [53]:

- la somme des carres des dimensions (l_i) des représentations irréductibles d'un groupe est égale à l'ordre h de ce groupe: $\sum l_i^2 = h$ (34)
- la somme des carres des caractères formant une représentation irréductible est égale à l'ordre h de groupe : $\sum [\chi_i^{RI}(\mathbf{R})]^2 = h$ (35)
- Le nombre de représentation irréductibles $a_{\Gamma_i^{RI}}$ d'un groupe ponctuel est égale au nombre de classes appartenant a ce même groupe.
- Les caractères d'une représentation donnée (réductible ou irréductible) des matrices appartenant à des opérations de symétrie de la même classe sont identiques.
- les vecteurs dont les compositions correspondent aux caractères de deux représentations irréductibles différentes sont orthogonaux.

De ce fait, pour toute molécule, de telles représentations sont attribuées aux modes de vibration. A chacune correspond des types de mouvement atomiques dont le comportement est défini par rapport aux opérations de symétrie compatibles avec la symétrie moléculaire.

En définissant les coordonnées de déplacement (x,y) dans un plan perpendiculaire à l'axe de symétrie principal de la molécule, ces types de mouvements (symétrique ou antisymétrique) sont symbolisées par des lettres majuscule par exemple A,B,E,F,T, etc...

I-3.1 -c Nomenclature des représentations irréductible

Mulliken [40] a développé un schéma pour nommer les représentations irréductibles de manière à en déduire quelques informations sur leurs symétries. Les étapes suivantes nécessitent la description des types de vibrations. Ces dernières, symbolisées par les lettres $X = A, B, E$ et F comportent les chiffres « 1 » et « 2 », ou les lettres « u » et « g » en indices et les symboles « ' » et « " » en exposant.

1. Les représentations irréductibles non dégénérées unidimensionnelles sont désignées par A ou B. Celles des représentations doublement dégénérées sont notées par E. Par contre, les représentations irréductibles triplement dégénérées sont symbolisées par T (ou parfois par F).

2. Pour distinguer entre A et B, dans le cas des représentations irréductibles unidimensionnelles, leur comportement symétrique par rapport à l'axe de rotation principal. Si la représentation est symétrique par rapport à C_n ou S_n de caractère $\chi(C_n \text{ ou } S_n) = +1$, alors elle est désignée par A. Par contre, si la représentation est antisymétrique par rapport à C_n ou S_n son caractère est $\chi(C_n \text{ ou } S_n) = -1$, et elle sera notée par B.

3. Les indices « 1 » ou « 2 » sont utilisés pour indiquer qu'une représentation irréductible est symétrique ou antisymétrique respectivement par rapport à un axe d'ordre deux C_2 perpendiculaire à l'axe principal. Ou par rapport à un plan de réflexion vertical σ_v :

X_1 : La représentation irréductible est symétrique par rapport à un axe C_2 , ou à un plan σ_v .

X_2 : La représentation irréductible est antisymétrique par rapport à un axe C_2 , ou à un plan σ_v .

4. Les groupes C_{nh} et D_{nh} où n est impaire on indique avec un prime « ' » ou deux primes « '' » le comportement symétrique ou antisymétrique par rapport à un plan de réflexion horizontal σ_h :

X' : La représentation irréductible est symétrique par rapport à un plan σ_h , avec un caractère

$$\chi(\sigma_h) > 0$$

X'' : La représentation irréductible est antisymétrique par rapport à un plan σ_h , avec un

$$\text{caractère } \chi(\sigma_h) < 0.$$

5. Si la molécule possède un centre d'inversion i , alors les lettres « g » (gerade=pair) ou « u » (ungerade=impaire) sont utilisées en indices, pour identifier les représentations irréductibles symétriques ou antisymétriques par rapport à ce centre d'inversion:

X_g : La représentation irréductible est symétrique par rapport à un centre d'inversion i , avec un

$$\text{caractère } \chi(i) > 0$$

X_u : La représentation irréductible est antisymétrique par rapport à un centre d'inversion i ,

$$\text{avec un caractère } \chi(i) < 0$$

I-3.1-d Table des caractères :

Toutes les propriétés précédentes relatives aux caractères, des représentations réductibles ou irréductibles leurs valeurs numériques et leurs types de symétrie, sont rassemblés dans des tables appelées *tables des caractères*. En générale, ces tables prennent la forme suivante (figure I-01) [40]:

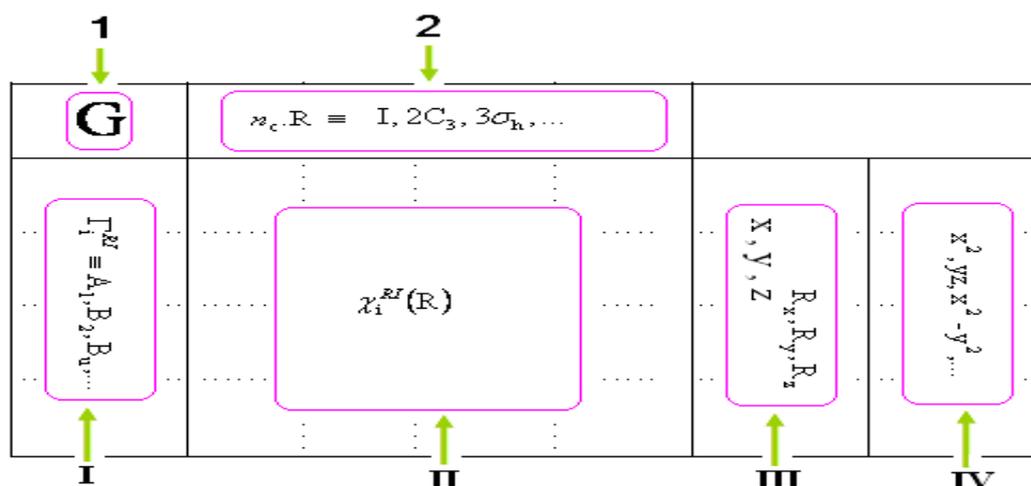


Figure I-01: représentation schématique d'une Table de caractères.

Dans la première ligne du tableau précédent, les cas numéros 1 et 2 sont les plus importants. À savoir la deuxième case représente un ensemble de colonnes. La case 1 désigne le groupe ponctuel de symétrie ($G \equiv C_{3h}, D_{3h}, \dots$). Dans la case 2 se trouvent les classes du groupe $n_c \cdot \beta$ symbolisées par un élément de classe précédé du nombre d'éléments de cette classe n_c . Ex : ($I, 2C_3, 3\sigma_h, \dots$).

Au sein, des lignes inférieures du tableau, dans la première colonne **I** se trouvent les symboles classiques pour spécifier chaque représentation irréductible. Selon les symboles adoptés par *Mulliken*.

Dans la colonne **II** sont regroupés les caractères des représentations irréductibles $\chi_i^{RI}(R)$ de chaque classe du groupe ponctuel.

La colonne **III** indique à quelle représentation irréductible appartiennent les différents mouvements de translation (x, y, z) et de rotation (R_x, R_y, R_z) de la molécule. Elle indique aussi si le mode de vibration est actif ou inactif en InfraRouge.

Enfin, dans la quatrième colonne **IV** se trouve des combinaisons doubles des coordonnées cartésiennes $x^2, yz, x^2 - y^2, \dots$ indiquant, principalement que ; les modes de vibrations sont actifs ou inactif en spectrométrie Raman.

Le tableau suivant (tableau I-04) donne l'activité des modes de vibration dans la spectroscopie IR et Raman d'un groupe ponctuel à partir des tables de caractère; est relatif aux groupes C_{3h} et D_{3h} , car c'est ceux que nous allons utiliser par la suite dans ce manuscrit.

	Colonne I	Colonne III	Colonne IV	L'activité	
				IR	Raman
groupe de symétrie C_{3h}	A'	R_z	$x^2 + y^2, z^2$	inactif	actif
	E'	(x,y)	$(x^2 - y^2, xy)$	actif	actif
	A''	z		actif	inactif
	E''	R_x, R_y	(xz, yz)	inactif	actif
Groupe de symétrie D_{3h}	A' ₁		$x^2 + y^2, z^2$	inactif	actif
	A' ₂	R_z		inactif	inactif
	E'	(x,y)	$(x^2 - y^2, xy)$	actif	actif
	A'' ₁			inactif	inactif
	A'' ₂	z		actif	inactif
	E''	R_x, R_y	(xz, yz)	inactif	actif

Tableau I-04: Activité IR et Raman des modes de vibrations internes dans les groupes C_{3h} et D_{3h} .

I-3.2 Analyse vibratoire :

Suite a l'aperçu théorique précédent. Chaque mode de vibration normal peut être défini par une seule coordonnée normale. Aussi le nombre des modes de vibration est égal au nombre de degrés de liberté vibrationnels ($3N-6$). Cependant, les $3N-6$ coordonnées normales définissent l'ensemble des modes de vibration que peut posséder une molécule à N atomes.

De même, toute représentation réductible totale est définie sur la base des $3N$ déplacements d'une molécule à N atomes. En outre, comme toute représentation vibratoire totale ne prend en considération que l'ensemble des coordonnées vibratoires qui sont au nombre de $3N-6$, il faut impérativement séparer les représentations partielles correspondant à la translation et à la rotation de la molécule entière.

Par définition, toute représentation réductible totale peut s'écrire comme suit [41] :

$$\Gamma^{RR} = \Gamma_{\text{tran}} + \Gamma_{\text{rot}} + \Gamma_{\text{vib}} \dots \dots \dots (36)$$

Γ_{tran} : est associé au mouvement de translation.

Trois translations indépendantes doivent exister (une translation selon chaque axe). Les représentations irréductibles dépendant de la translation sont les représentations qui correspondent à x, y, z dans la table de caractère, ainsi :

$$\Gamma_{\text{tran}} = \Gamma^{RI}(\rightarrow x) + \Gamma^{RI}(\rightarrow y) + \Gamma^{RI}(\rightarrow z) \dots \dots \dots (37)$$

Γ_{rot} : est attribuée au mouvement de rotation, et qui sont au nombre de trois élémentaire indépendantes autour de chaque axe. Les représentations irréductibles dépendant de la rotation sont les représentations qui correspondent à R_x, R_y, R_z dans la table de caractère, d'où :

$$\Gamma_{\text{rot}} = \Gamma^{RI}(\rightarrow R_x) + \Gamma^{RI}(\rightarrow R_y) + \Gamma^{RI}(\rightarrow R_z) \dots \dots \dots (38)$$

En fin, Γ_{vib} correspond au mouvement de vibration. Et la représentation réductible associée Γ_{vib} est obtenue par élimination des contributions de la translation et de la rotation selon l'équation (36) [40] [41].

I-3.3 Coordonnées internes :

Les coordonnées internes sont des paramètres géométriques permettant de décrire les déplacements des atomes dans une molécule proposée. Ces paramètres ne sont autres que des variations commises sur les longueurs des liaisons et les angles de valence ou les deux à la fois. D'une façon générale les coordonnées internes les plus utilisées sont:

- i. r : L'élongation d'une liaison entre deux atomes.
- ii. φ : La déformation d'un angle de valence entre trois atomes.
- iii. γ : La déformation d'un angle entre un plan et une liaison.
- iv. τ : La torsion d'un angle dièdre entre deux plans formés par quatre atomes.

Les deux premières coordonnées régissent les déplacements atomiques dans le plan, par contre la troisième et la quatrième coordonnées régissent les déplacements hors du plan (Figure I-02) [01] [02].

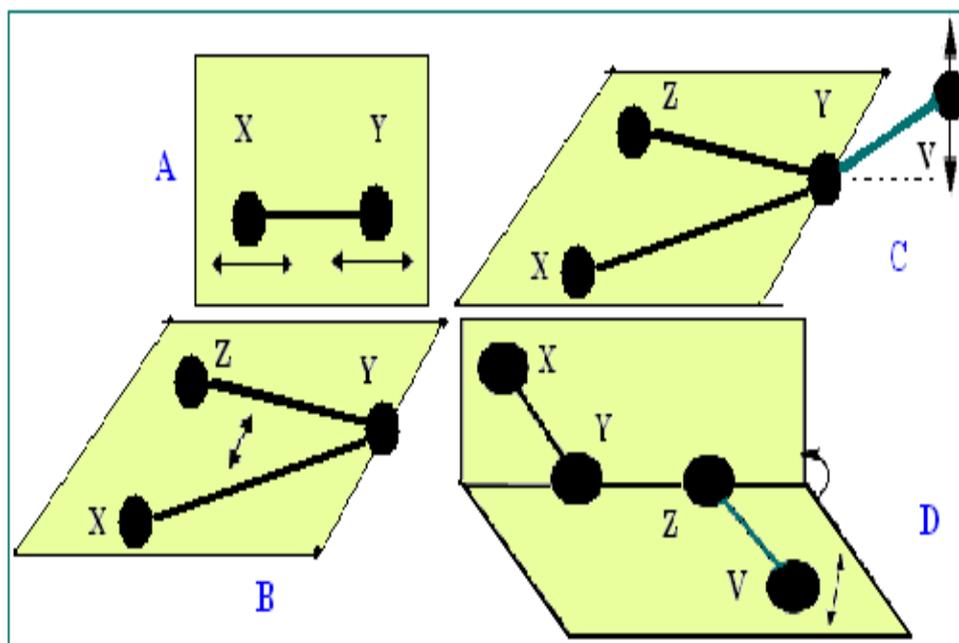


Figure I-02: Les coordonnées internes dans une molécule :

- A et B: dans le plan
- C et D: hors de plan.

En résumé l'utilisation des coordonnées internes nous permet de déduire des informations supplémentaires sur les modes de vibration d'une molécule, à savoir les modes d'élongation de liaison ou de déformation d'angles dans le plan ou hors le plan, symétrique ou antisymétrique.

Pour bâtir une représentation réductible de vibration à partir des coordonnées internes, les étapes à suivre sont identiques à celles effectuées en faisant appel aux coordonnées cartésiennes à condition [38] [54]:

- Evaluer toutes les coordonnées internes décrivant la molécule, $r_i, \gamma_i, \varphi_i, \tau_i, \dots$
- Pour chaque type de coordonnées internes, trouver le nombre N_R de coordonnées non déplacées par chaque opération de symétrie R.
- La contribution de chaque coordonnée interne au caractère de représentation réductible est égale à un, (pour toutes les opérations de la symétrie). De sorte que, le caractère de la représentation réductible $\chi^{RR}(R)$ est égal à N_R .
- La représentation réductible de chaque coordonnée interne correspondant à chaque opération de symétrie est une matrice d'une dimension $\Gamma_{r_i}^{RR}, \Gamma_{\gamma_i}^{RR}, \Gamma_{\varphi_i}^{RR}, \Gamma_{\tau_i}^{RR}$.
- La décomposition de la représentation réductible, de chaque coordonnée interne, en des représentations irréductibles donne des informations sur la symétrie et le nombre de fréquences.
- La représentation réductible de vibration est égale à la somme des représentations réductibles des coordonnées internes. A noter, qu'il n'est pas question de soustraire les modes de translation et de rotation car la base ne tient compte ni de la rotation ni de la translation. la représentation réductible de vibration Γ_{vib} est déduit par:

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{r_i} + \Gamma_{\varphi_i} + \Gamma_{\tau_i} + \Gamma_{\gamma_i} \dots\dots\dots(40)$$

I-3.4 Classification des modes de vibrations:

- ▶ **vibration d'élongation (stretching)** : symbolisées par : $\nu_{(XY)}$ ou $\nu_{(X-Y)}$, elles résultent des changements des liaisons de type " r " entre les atomes X et Y dans une molécule (figure I-02/A).

Ces vibrations sont symétriques $\nu_{s(XY)}$ si les atomes (X Y) vibrent, dans le même sens, et antisymétrique $\nu_{as(XY)}$ dans le cas inverse. A noter, qu'un troisième cas est probable et est noté par $\nu_{d(XY)}$. Celui-ci est relatif aux vibrations dégénérées qu'elles soient symétriques ou antisymétrique [41].

- ▶ **vibration déformation cisaillement (scissoring)** : elles découlent des variations des angles de valences du type " φ " entre les atomes X, Y et Z dans une molécule (figure I-02/B). Appelées aussi, les vibrations de déformation d'angle de valences les types suivants sont symbolisées par : $\delta_{s(XYZ)}$, $\delta_{as(XYZ)}$, $\delta_{d(XYZ)}$ [41].

- ▶ **vibration déformation hors du plan** : symbolisées par $\pi_{(XYZV)}$ ou $\gamma_{(XYZV)}$ elles sont la conséquence de la vibration d'un atome ou plus de la molécule hors de plan symétrie (figure I-02/C) [41].

- ▶ **vibration de torsion (déformation hors du plan)** : Ces vibrations, sont la conséquence d'une rotation d'un atome V autour d'une liaison (YZ) (figure I-02/B), et sont notées par : $\tau_{(XYZV)}$ [41].

I-4. Spectroscopies vibrationnelles

Le but principal de la spectroscopie vibrationnelle est la détermination des fréquences de vibration d'une molécule. Ces fréquences dépendent de la masse des atomes impliqués dans le mode normal de vibration ainsi que de la force des liaisons interatomiques. En conséquence, des informations précises sur la structure d'une molécule peuvent être déduites à partir d'un spectre vibrationnel. Il y a essentiellement trois types de spectroscopies qui impliquent des transitions entre des niveaux vibrationnels d'un même état électronique:

- ❖ diffusion inélastique des Neutrons.
- ❖ la spectroscopie d'absorption InfraRouge (IR).
- ❖ la spectroscopie de diffusion Raman.

Les spectroscopies IR et Raman sont les mieux adaptées pour enregistrer les spectres de vibration moléculaire. Et selon la symétrie de la molécule, une mode vibration interne peut être active ou inactive. Pour une molécule donnée, les spectres IR et Raman sont différents et peuvent contenir certaines bandes (vibration caractéristiques) typiques à certains groupes d'atomes caractérisés par une fréquence de vibration bien précise [01].

I-4.1 La diffusion inélastique des Neutrons

La neutralité des neutrons leur confère un grand pouvoir de pénétration alors les longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les solides et les liquides. Cette propriété favorise leur usage entre autre dans la détermination de structure des produits hydrogénés.

Dans la diffusion neutronique, l'interaction du faisceau incident d'énergie E avec un solide cristallin. La diffusion des neutrons dans un angle solide $d\Omega$ peut se faire avec ou sans transfert d'énergie. La proportion de neutrons diffusés est donnée par [01] [02] :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{cohé}} + \left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{incohé}} \dots\dots\dots(41)$$

L'origine de ces deux termes a deux types d'interaction par deux sections efficaces σ différents:

- ❖ La diffusion cohérente traite le comportement collectif des atomes du système étudié. A chaque noyau on associe une section efficace de diffusion cohérente $\sigma_{\text{cohé.}}$. Pour la diffusion cohérent élastique (diffraction neutronique) la diffusion se fait sans transfert d'énergie. La diffusion cohérente inélastique des neutrons (phonons) permet la mesure directe de toutes les branches de phonos. C'est une mesure inélastique avec changement d'énergie du neutron.
- ❖ La diffusion incohérente des neutrons donne des informations sur la dynamique individuelle des atomes du système étudié. Cette diffusion inélastique incohérente des neutrons se fait avec un transfert d'énergie et de quantité de mouvement, d'où son importance pour l'étude des vibrations moléculaires. Ces vibrations moléculaires apparaissent dans la fonction de diffusion incohérente cette forme d'une densité d'états de phonon. Cette fonction est liée aux propriétés individuelles du système par la fonction d'auto-correlation de *Van Hove* donnant la probabilité de trouver une particule à une instants t dans la position \vec{r} , sachant qu'à l'état initial elle était à l'origine [42]. Elle est généralement décomposée en trois termes dont l'un représente la diffusion totalement inélastique résultant des vibrations des atomes sous l'effet des phonos et des modes internes.

I-4.2 L'absorption InfraRouge (IR)

La lumière (IR) est une radiation de nature électromagnétique située dans le domaine de nombre d'onde compris entre 10 cm^{-1} et 12800 cm^{-1} (longueurs d'onde comprises entre $0.78 \mu\text{m}$ et $1000 \mu\text{m}$). Ce domaine IR est partagé en trois sous domaines a caractéristiques différentes : l'infrarouge proche (12800 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}), l'infrarouge moyen (4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}), et l'infrarouge lointain (400 cm^{-1} à 10 cm^{-1}). A savoir que : 1cm^{-1} est équivalent à $0,25 \text{meV}$.

Les molécules peuvent absorber, émettre, réémettre, ou réfléchir les radiations infrarouges. L'interaction d'une molécule avec le rayonnement infrarouge induit une transition

entre les niveaux de vibration. S'il y a une différence d'électronégativité entre les atomes d'une liaison, cela crée un moment dipolaire moléculaire permanent $\vec{\mu}_k$ qui peut interagir avec l'onde incidente [40].

$$\vec{\mu}_k = \vec{\mu}_0 + \sum_i^n \left(\frac{\partial \vec{\mu}_k}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_i^n \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}_k}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots \quad (42)$$

avec

Q_i : coordonnée normal définie par les relations (12) et (15).

$\vec{\mu}_0$: Le moment dipolaire lorsque la molécule à position d'équilibre

Si une molécule passe d'un état initial $\psi_{v'}$ d'énergie $E_{v'}$ à un état final $\psi_{v''}$ d'énergie $E_{v''}$, un mode de vibration est active en InfraRouge si son moment dipolaire de transition $M_{v'v''}$ est différent de zéro [40]:

$$M_{v'v''} = \int \psi_{v''}^* \cdot \mu_k \cdot \psi_{v'} \neq 0 \quad \dots \quad (43)$$

A partir de cette règle; pour voir une absorption Infrarouge; il faut que pour chaque mode défini par Q_i la vibration associe soit accompagnée d'une variation du moment dipolaire permanent [53]:

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0 \quad \dots \quad (44)$$

D'autre part, la procédure permettant de déterminer les règles de sélections à appliquer aux translations émanant de l'état fondamental a partir des tables de caractère, est la suivante [40]:

- _ Assigner un groupe de symétrie ponctuel à la molécule.
- _ Repérer les représentations irréductibles correspondant aux translations dans la table de caractères.
- _ Les translations permises entre l'état fondamental et les états excités sont correspondance aux représentations irréductible aux translations.
- _ Si ces représentation irréductible apparaissent dans la représentation réductible de vibration Γ_{vib} elles soient sont actives en infrarouge IR.

I-4.3 La diffusion Raman

L'effet Raman est un phénomène s'observé quand la lumière (la radiation électromagnétique) traverse un milieu matériel. Il résulte de l'excitation des mouvements vibrationnelles des molécules cette effet est une collision entre un photon incident d'énergie $h\nu_i$ et une molécule.

La fréquence de la lumière diffusée –onde diffusée- peut être identique à la fréquence de la lumière incidente : c'est la diffusion élastique, ou différente : c'est la diffusion inélastique.

A la fin du processus de la diffusion élastique, la molécule se retrouve dans son état d'énergie initial. Elle est appelle la diffusion de **Rayleigh**. Par contre, le processus de diffusion inélastique engendre un changement d'état énergétique de la molécule et est appelle la diffusion Raman; d'après le physicien Indien **Chandrasekhar Raman** qui l'observa pour la première fois en 1928.

La diffusion Raman a lieu au travers de l'interaction entre le photon incident et la distribution de charge au sein de la molécule. Il y a en, un transfert d'énergie entre le photon et les mouvements internes (vibration) de la molécule dans un sens ou dans l'autre. Le principe de conservation de l'énergie implique que l'énergie du photon diffusé ($E_d = h\nu_d$) est différents de l'énergie du photon incident ($E_i = h\nu_i$):

$$\Delta E_s = E_i - E_d = h\nu_i - h\nu_d \dots\dots\dots (44)$$

Si une certaine quantité d'énergie est transférée de la radiation à la molécule ($\Delta E_s > 0$); c'est la diffusion **STOKES**. Dans le cas inverse; lorsque l'énergie est transférée de la molécule au champ électromagnétique : c'est la diffusion anti-**STOKES** (figure I-02).

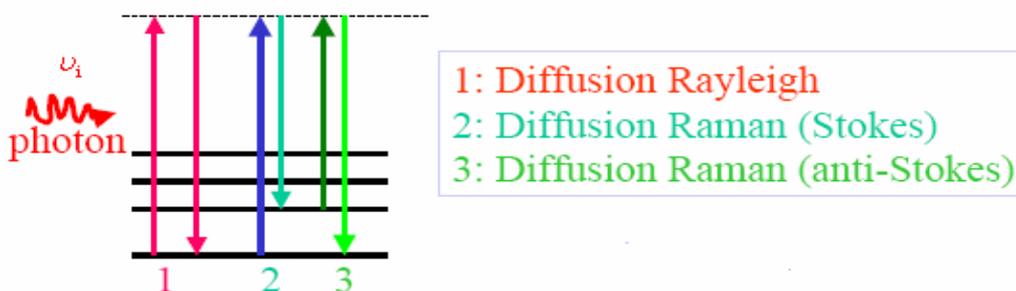


Figure I-02 : Descriptif schématique de processus de diffusion Raman.

Pour que une transition Raman soit active, la règle de sélection imposée au nombre quantique vibrationnel ν est [41]: $\Delta \nu = \pm 1$

Pour une transition Raman STOKES :

$$\begin{aligned}
 h\nu_i - h\nu_d &= \Delta E_s = h\nu_s \quad (\text{Rais STOKES}). \\
 \nu_d &= \nu_i - \nu_s \quad \text{quand } \Delta\nu = +1 \dots\dots\dots (46)
 \end{aligned}$$

Pour une transition Raman anti-STOKES :

$$\begin{aligned}
 h\nu_d - h\nu_i &= \Delta E_s = h\nu_s \quad (\text{Rais anti-STOKES}) \\
 \nu_d &= \nu_i + \nu_s \quad \text{quand } \Delta\nu = -1 \dots\dots\dots (47)
 \end{aligned}$$

A température ambiante, d'après la distribution de **BOULTZMAN**, la plus part des molécules se trouvent dans l'état fondamental. Donc les raies **STOKES** ont une intensité plus grande que les raies anti-STOKES, ayant pour origine un niveau excité dont la population est plus faible [01].

Placer une molécule dans un champ électrique \vec{E} , d'une onde électromagnétique de fréquence ν_0 ; implique une polarisation de sa distribution électronique. Il apparaît alors un moment dipolaire induit $\vec{\mu}$ [06] :

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E} \dots\dots\dots (48)$$

Avec : $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t$

α : Tenseur de polarisabilité moléculaire.

La modulation de la polarisabilité d'une molécule par une vibration de fréquence ν_k est décrite par :

$$\alpha_k = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_k^0 \cdot \cos 2\pi\nu_k t + \dots\dots\dots (49)$$

Les composantes du moment dipolaire induit, limité au premier ordre, sont données par :

$$\mu_k = E_0 \alpha_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k^0 \cdot E_0 \cdot [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] \dots\dots\dots (50)$$

Le premier terme rend compte de la diffusion **Rayleigh** sans changement de fréquence ni de vecteur d'onde. Il donne lieu à une raie de diffusion élastique très intense. Le processus inélastique, moins probable que le premier, est représenté dans l'expression (49) par les deux

autres termes ; il lui correspond une modification de la fréquence et du vecteur d'onde : c'est la diffusion Raman caractérisée par des quantas d'énergie $\nu_0 \pm \nu_k$. Dans ce cas si une molécule passe de l'état initial $(\psi_{\nu'}, E_{\nu'})$ à un état finale $(\psi_{\nu''}, E_{\nu''})$, tout mode de vibration n'est actif en Raman que si son moment dipolaire de transition $M_{\nu'\nu''}$ est différent de zéro :

$$M_{\nu'\nu''} = \int \psi_{\nu''}^* \cdot \alpha_k \cdot \psi_{\nu'} \neq 0 \dots\dots\dots(51)$$

A partir de cette règle; pour voir une diffusion Raman; il faut que la vibration de chaque mode défini par Q_k soit accompagnée d'une variation de la polarisabilité α [53]:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \dots\dots\dots(52)$$

Tel que dans l'infrarouge IR, il suffit de repérer les composantes de la polarisabilité α dans la table de caractères. Ainsi, les transitions Raman autorisées, depuis l'état fondamental, impliquent les états vibrationnels correspondant aux représentations irréductibles selon les éléments du tenseur de la polarisabilité α [40]. Si ces représentations irréductibles apparaissent dans la représentation réductible de vibration, les modes de vibration correspondant sont actifs en spectroscopie Raman.

I-5 Fréquences caractéristiques d'un groupe moléculaire

En général, les différents modes normaux d'une molécule impliquent le mouvement en phase (à la même fréquence) de tous les atomes constituant cette dernière. Toute fois, certains types de modes normaux sont localisés autour de quelques atomes de la molécule. Ce phénomène résulte de certaines combinaisons de masses et de constantes de force.

Dans un groupe moléculaire, formé entre autre d'atomes d'Hydrogène et d'atomes de Carbone, tel que dans notre molécule du tribromomésitylène (TBM) si un atome léger d'hydrogène est liées dans la molécule à un atome plus lord qui est le carbone, le mode normal de vibration dans lequel le mouvement est principalement constitué des l'élongation de la liaison C-H est probable. Ce mode implique le mouvement de tous les atomes mais, l'amplitude du déplacement est souvent plus importante pour l'élongation de CH. De plus, les caractéristiques

de ce mouvement sont relativement insensibles à la nature des autres atomes constituant la molécule.

Ainsi, par comparaison à la molécule étudiée, l'élongation du C-H dans une molécule $C_6H_3I_3$ se produit à la même fréquence que dans la molécule $C_6H_3Br_3$. Cependant, cette fréquence caractéristique est attribuée au groupe CH avec précision. En conclusion, Il est relativement aisé d'assigner les différentes bandes d'un spectre vibrationnel d'une molécule inconnue associées à de tel type de mouvements. Ce phénomène est observable pour un grand nombre types de vibrations à fréquences caractéristiques.

Dans le tableau I-05 sont regroupés certaines valeurs du nombre d'onde ν (cm^{-1}) concernant certains groupes moléculaires relatives aux vibrations d'élongation de liaison et de déformation angulaire respectivement [35] [54]:

groupe	ν (cm^{-1})	groupe	ν (cm^{-1})
	3300		1700
	3020		1100
	2960		650
	1650		560
	900		500

(a)

groupe	ν (cm^{-1})
	700
	1100
	1000
	1450
	300

(b)

Tableau I-04 : Fréquences caractéristiques de certains groupes moléculaires.

a) Fréquences d'élongation de liaison.

b) Fréquences de déformation angulaire.

CHAPITRE II

**Methodes théorique du calcul des
vibrations internes moléculaires**

II-1 Introduction

Nombreuses sont les méthodes théoriques ayant pour but la détermination des propriétés physiques et chimiques des molécules isolées. Parmi ces propriétés, l'on cite les propriétés thermodynamiques comme l'enthalpie de liaison, l'énergie relative de différents conformères, ou les simulations des spectres infrarouge, Raman ou électronique. Deux grandes classes de méthodes de simulation sont différencier: D'une part les méthodes de chimie quantique qui permettent de déterminer avec précision les propriétés électroniques des molécules. D'autre part les méthodes de mécanique moléculaire qui sont basées sur des paramètres empiriques. Elles permettent notamment de faire des études conformationnelles y compris celles des molécules de grande taille. Chacune de ces méthodes présente, bien sur, des avantages et des inconvénients qui sont rassemblés dans le tableau II-01.

	Chimie quantique	Mécanique moléculaire
Fondement	Mécanique quantique Equation de Schrödinger	Mécanique classique Champ de force
Précision d'énergie relative	Bonne - très bonne selon la méthode	Moyenne – bonne dans les limites de la paramétrisation
Grandeurs accessibles	Propriétés électroniques : Energie électronique Energies relatives de conformères Enthalpie de formation Spectre vibrationnel Polarisabilité, Réactivité...	Energie stérique Energies relatives de conformères Enthalpie de formation Fréquences de vibration
Système	Relativement petit < 200 atomes	Grand
Exemple Méthodes	Semi-empirique (AM1, PM3...), ab initio (Hartree-Fock, PM2, PM4...) DFT(B3LYP,MPW1PW91...)	AMBER, UFF, Dreiding, UBFF, OVFF, etc...

Tableau II-01: caractéristiques principales des méthodes de chimie quantique et de mécanique moléculaire [09] [12].

II-2 Présentation des méthodes de calculs

II-2.1 Méthodes de Mécanique Moléculaire (MM)

Méthode non quantique, la méthode mécanique moléculaire (MM) est basé sur un champ de force empirique permettant de déterminer la conformation moléculaire, propriétés thermodynamiques et spectres vibrationnels des molécules. C'est une méthode empirique résultant de l'ajustement des résultats expérimentaux sur des fonctions mathématiques simples.

La mécanique moléculaire représente les atomes par des sphères et les liaisons entre les atomes par des ressorts. Le but de cette méthode est de prédire l'énergie associée à une conformation moléculaire donnée. Bien que cette énergie n'ait aucun sens physique, les différentes conformations d'une même molécule peuvent être comparées aux propriétés physiques observables expérimentalement. Il existe différents champs des forces utilisés dans les méthodes MM, qui fournissent des modèles mathématiques représentant aussi bien que possible les variations de l'énergie potentielle avec la géométrie moléculaire. L'énergie dans ce cas est la somme des différents potentiels d'interaction possibles entre les atomes. Elle se nomme l'énergie stricte (strain energy) [19].

Les principaux termes énergétiques utilisés en mécanique moléculaire sont classés en deux catégories (Figure II-01) [07], la première est l'énergie d'interaction entre les atomes liés qu'elle soit :

- L'énergie de déformation des liaisons $E(r)$
- L'énergie de déformation des angles de valence $E(\varphi)$.
- L'énergie de déformation des angles dièdre $E(\tau)$.

et la deuxième est l'énergie d'interaction entre les atomes non liés et elle est de deux types :

- L'énergie d'interaction électrostatiques $E(\text{élé})$.
- L'énergie d'interaction de Van Der Waals $E(\text{Vdw})$.

L'énergie potentielle totale est alors une fonction à plusieurs variables. Ces variables représentent les degrés de liberté de la molécule. Cependant, les calculs consistent à trouver le minimum de l'énergie potentielle donnée par l'équation [19]:

$$E(\text{MM}) = E(r) + E(\varphi) + E(\tau) + E(\text{élé}) + E(\text{Vdw}) + \dots \dots \dots (52)$$

En mécanique moléculaire, il existe une très grande variété de champ de forces chacun étant plus ou moins spécialisé dans un domaine d'étude particulier.

En 1934 **Wilson** a proposé le premier champ de force de valence (GVFF) pour le benzène et ses dérivés; ce champ de forces était d'une importance fondamentale car la haute symétrie de ces molécules simples permet de tester les modèles proposés. Le plus simple de ces modèles est le champ de force de valence (VFF) où seules les constantes de force diagonales sont présentes [01].

L'un des modèles les plus utilisés, est le champ de force d'**Urey-Bradley** (UBFF). Les premières valeurs utilisées des constantes d'interaction relatives aux forces de répulsion entre les atomes non liés dans une molécule polyatomique ont été similaires à celles des forces de répulsion de Van Der Waals dans un gaz inerte **Urey** 1931 et **Overend** 1961. Du point de vue pratique, le champ de force de valence orbital (OVFF) suit de près le précédent modèle. Dans ce cas, les constantes de force contrôlant les déplacements et les coordonnées de déformation angulaire sont exprimées en termes de paramètres liés au changement dans le recouvrement des orbitales atomiques formant la liaison **Heath** 1948 [01] [12].

Dans le cas des molécules organiques simples, la fonction potentielle UBFF se trouve complétée par des termes de couplage entre les atomes de carbone pour une meilleure attribution des fréquences internes. Ces termes de couplage sont d'une grande importance pour les composés où le phénomène de résonance joue un rôle structural important tels que les molécules aromatiques [01].

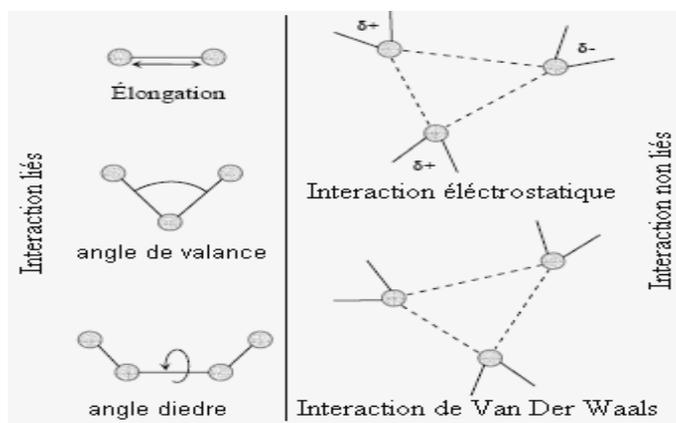


Figure II-01 : Les différentes interactions atomiques.

II-2.2 Méthodes de Mécanique Quantique (MQ)

De manière analogue aux méthodes de mécanique moléculaire, il existe une grande diversité de méthodes de mécanique quantique (MQ). Le but de chacune d'elles est de résoudre l'équation de *Schrödinger* (1926) indépendamment du temps:

$$H\Psi_{\text{tot}} = E\Psi_{\text{tot}} \dots\dots\dots(53)$$

Où H est l'opérateur de l'Hamilton, E l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde d'un système composé de n électrons et de N noyaux. Pour une molécule, l'énergie totale est la somme d'énergies cinétique comprenant la contribution une des électrons (T_e) et l'autre des noyaux (T_n) et de l'énergie potentielle; ayant le terme de répulsion entre les électrons (V_{ee}), le terme de répulsion entre les noyaux (V_{nn}) et le terme de l'attraction des électrons par les noyaux (V_{en}). De ce fait l'énergie totale s'écrit comme suit :

$$E = T_n + T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \dots\dots\dots(54)$$

Et l'Hamiltonien H s'écrit:

$$H = -\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_A} \Delta_A - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1, B \neq A}^N \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} e^2 \dots\dots\dots(55)$$

Où: e et m_e sont la charge et la masse de l'électron.

Z_A et m_A sont la charge et la masse du noyau A.

r_{ij}, r_{iA} et r_{AB} sont les distances entre l'électron i et j , la distance entre l'électron i et le noyau A et la distance entre les noyaux A et B respectivement.

Cependant, la résolution analytique de l'équation de *Schrödinger* (54) est impossible, d'où le suivi de différent procédé d'approximations. Tel que l'approximation de *Born-Oppenheimer* 1927 qui considère les noyaux fixes. En effet, les noyaux étant beaucoup plus lents que les électrons, le principe est de séparer les variables et de rechercher Ψ_{tot} comme le

produit d'une fonction nucléaire Ψ_N et une autre électronique $\Psi_{\text{él}}$. La fonction électronique est obtenue en résolvant une équation dite électronique, où la position des noyaux est fixée.

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{él}} * \Psi_N \dots\dots\dots(56)$$

Ainsi, dans le cadre de cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux peut être supposée constante ou nulle et la répulsion entre les différentes paires de noyaux considérées également comme constante. l'équation de Schrödinger électronique est alors:

$$H^{\text{éle}} \Psi^{\text{éle}} = E^{\text{éle}} \Psi^{\text{éle}} \dots\dots\dots(57)$$

$E^{\text{éle}}$ Représente l'énergie électronique. Pour obtenir l'énergie totale E dans un champ de noyaux fixes, on ajoute un terme de répulsion nucléaire à l'énergie électronique.

D'autre part, l'approximation des Orbitales Moléculaires (par **Robert Mulliken** 1966), consiste à exprimer la fonction d'onde Ψ_{tot} solution de l'équation de Schrödinger électronique d'écrit plus haut, par un produit de fonctions dépendantes chacune en fonction des coordonnées d'un seul électron [43]:

$$\Psi_{\text{éle}} = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\Psi_3(3)\dots\Psi_i(i)\dots\Psi_n(n) \dots\dots\dots(59)$$

Ces fonctions monoélectroniques Ψ_i sont appelées *Orbitales Moléculaires* (OM).

Cependant, cette fonction d'onde $\Psi_{\text{éle}}$ ne satisfait pas au principe de Pauli. Ce problème est alors résolu dans l'approximation des orbitales moléculaire en mettant cette fonction d'onde sous la forme d'un *déterminant de Slater* (1929) [43]:

$$\Psi_{\text{éle}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(i) & \chi_2(i) & \dots & \chi_n(i) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \dots\dots\dots(60)$$

Où χ_i est une spinorbitale; produit d'une orbitale moléculaire et de son spin associé.

Nous procédons à l'approximation **LCAO** (Linear combination of atomic orbital) **Mulliken** 1935, où chaque OM est une combinaison linéaire de fonctions atomiques [08] [09]. Avec ces approximations l'hamiltonien électronique devient [08] [43]:

$$H^{\text{éle}} = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}}}_{\text{Terme mono-électronique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\text{Terme bi-électronique}} = H(i) + H(i, j) \dots \dots \dots (61)$$

La partie mono-électronique ne pose pas de grandes difficultés pour être calculée contrairement au terme bi-électronique. Ainsi, de nouvelles approximations sont à prendre en considération. Un résumé sur ces méthodes de calculs en chimie quantique, va suivre à savoir: les méthodes *semi empirique* et *ab initio*. Nous aborderons par la suite et en détaille la méthode: de la **Théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT)**. Vu qu'elle sera utilisée dans notre étude de conformation moléculaire et calculs des fréquences.

II-2.1-a Méthodes semi empirique

Dans les méthodes semi empiriques, le calcul est simplifié par diverses approximations tel que [18]:

- ✓ Les électrons internes sont négligés et ne sont considérés que les électrons de valence pour chaque atome.
- ✓ les calculs des intégrales tenant compte du recouvrement des orbitales entre elles sont aussi négligés.

La précision de ces méthodes dépend de la qualité des paramètres pris en compte. Cependant les méthodes semi empirique perdent dans leurs précisions par rapport aux méthodes *ab initio*. Elles nécessitent des temps de calculs très courts, ce d'où leur application à des systèmes pouvant comporter un nombre important d'atomes [19] [43].

En 1952 **HUCKEL** ne considère dans ces calculs que l'intégrale coulombienne et l'intégrale de résonance. De plus, ces deux dernières sont choisies nulles si les atomes considérés ne sont pas premiers voisins. Et si les atomes sont liés, elles ont alors une valeur indépendante de la position des atomes dans la molécule. Ces approximations font que la méthode de Huckel n'est adaptée qu'à la description de systèmes plans comme les produits à cycle aromatique [01] [37].

Malgré l'amélioration de cette méthode en prenant en considération la répulsion entre électrons. C'est le cas de la méthode *Pariser-Parr-Pople*, mais cette méthode n'est pas adaptée aussi pour les molécules à système plans. Pour balier cet inconvénient de nombreuses méthodes ont été alors développées (figure II-02).

La méthode **CNDO** (Complete Neglect of Differential Orbital) : elle considère tous les électrons de valence mais suppose que les intégrales de répulsion sont nulles si les électrons ne sont pas dans la même orbitale atomique. Les équations de *Roothaan* sont alors utilisées pour obtenir une solution par la méthode du champ auto-cohérent (SCF : Self Coherent Field).

La méthode **INDO** (Intermediate Neglect of Differential Orbital) : elle ne néglige que les intégrales de répulsion pluri-centriques. La méthode **NDDO** (Neglect of Diatomic Differential Orbital) est une amélioration de la méthode **INDO** qui améliore par la méthode de **MNDO** (Modified Neglect of Differential Overlap) [12].

En effet, les méthodes semi empiriques donnaient de piètres résultats énergétiques, même si les géométries obtenues étaient en général satisfaisantes. Ainsi, une autre approche a été développée par *Dewar* et ses collaborateurs.

Le paramétrage des méthodes semi empiriques fut alors orienté pour ajuster leurs paramètres afin de reproduire les chaleurs de formation des composés. Cela a donné naissance aux méthodes **MINDO** (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) puis **MNDO** (Modified Neglect of Differential Overlap) par *Dewar* et *Thiel* 1977[12]. Ces auteurs ont montré que les géométries moléculaires, les énergies de formation, les chaleurs de réaction, les barrières de rotation, les moments dipolaires, les fréquences de vibration, les constantes de forces, les effets des isotopes et les propriétés thermodynamique sont en bon accord avec l'expérience [01]. En fin, est apparu la méthode **MNDO/AM1** (Modified Neglect of Differential Overlap Austin Model 1), puis **MNDO/PM3** (Modified Neglect of Differential Overlap Parametric Model 3) [05]. La méthode **AM1** a été développée pour reproduire les liaisons hydrogène intermoléculaires. Elle a été paramétrée pour les éléments H, B, C, Si, N, O, S, F, Cl, Br, I et Hg.

Par suite, la reparamétrisation de la méthode **AM1** a donné naissance à la méthode **PM3** (Parametric Method 3) *Stewart* 1989. Cette méthode PM3 est basée sur l'optimisation de tous les

paramètres concernant certains atomes dont les éléments H, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, Hg, Al, Be, Mg, Zn, Cd et I, *Stewart* 1992 [01].

Les méthodes **AM1** et **PM3** sont disponibles dans le programme **GAUSSIAN 03**. Pour nos calculs comparative, la méthode semi empirique employée à la cour de cette étude est seulement les calculs par la méthode **PM3** (voir les Chapitres III, IV).

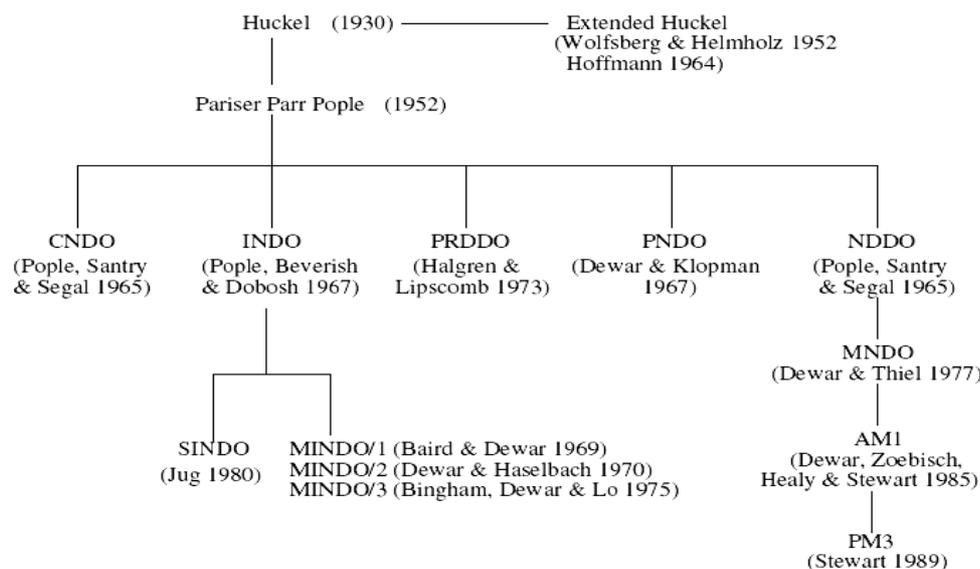


Figure II-02: Généalogie des méthodes semi empiriques [05].

II-2.2-b Méthodes *ab-initio*

❖ Les méthodes de Hartree Fock (HF) 1930

Dans cette méthode le terme biélectronique dans l'expression de l'hamiltonien électronique est négligé selon l'équation (61). Les équations de Hartree Fock sont considérées comme étant des équations de *Schrödinger*, l'opérateur de Hartree Fock H_{HF} est la somme de l'opérateur de l'énergie cinétique pour un électron, un potentiel moyen créé par les noyaux et les autre électrons restant [10]:

$$H_{HF} \Psi = E_{HF} \Psi \dots\dots\dots(62)$$

$$H_{HF} = \sum_i^n H_{HF}(i) \dots\dots\dots(63)$$

Où $H_{HF}(i)$ est l'opérateur l'hamiltonien uniélectronique effectif [09] [10]:

$$H_{HF}(i) = H(i) + \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij}) \dots\dots\dots(64)$$

Où $H(i)$ Indique la partie mono électronique de l'équation (61).

J_{ij} et K_{ij} : sont des intégrale biélectronique sont nommées intégrales coulombiennes et intégrales d'échange

Dans ce cas les valeurs propres qui sont des énergies mono électroniques associée aux fonctions d'ondes correspondent 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 [14]. La fonction d'onde totale est le produit de fonctions mono-électronique et chaque fonction mono-électronique est le produit d'une fonction de spin-orbital.

Une solution numérique des équations de HF conduit à l'obtention d'orbitales atomique étant possible pour les atomes ayant un noyau et un électron. Des développements supplémentaires sont nécessaires pour résoudre l'équation de *Schrödinger* pour des systèmes poly-électroniques.

La méthode de *Roothaan* est basée sur la méthode **LCAO** (Linear Combination of Atomic Orbitals) qui décrit les orbitales moléculaire en termes de combinaison linéaires d'orbitales atomiques. Ces dernier utilisées pour représenter les orbitales moléculaires, constituent les bases du système. A savoir que : plus ces bases sont étendues plus les orbitales moléculaires seront proches de celles obtenues en résolvant directement les équations HF [05].

❖ Notion sur les fonctions des bases de calculs

Les premiers bases utilisés dans les calculs pour des molécules polyatomique étaient constituées d'orbitales atomiques de Slater notée par STO, avec des fonctions d'onde de la forme $\exp(-ar)$. Cependant, il est très difficulté de calculer analytiquement les intégrales requises bi centré ou multi centré [18]. En 1950 *S.FBoys* a propose d'employer des fonctions gaussiennes ayant la forme $\exp(-ar^2)$, et notée par GTO (Gaussain Type Orbital). Elle présentant une propriété très avantageuse [18] [20]. Il existe un grand nombre de bases de gaussiennes possibles, et les plus communément utilisées sont celles développées par *Pople & al* 1970. La plus simple est la base STO-3G, appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes [14] [43].

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par [43] :

$$N - ML\dots(++)G(**) \dots\dots\dots(65)$$

N : désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne.

ML...: indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence.

++ : (Facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses

****** : (facultatif) désigne pour la première * des fonctions *d* sur les atomes de la deuxième Période et des fonctions *p* sur H. Une notation équivalente est (...)*G(d,p)*.

A titre exemple, la base très utilisée 6-31G** comporte, pour le carbone, six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1*s*, un double ensemble de valence, 2*s* 2*p* décrit par 3 gaussiennes et 2*s*' 2*p*' décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisation *d* (*p* sur les hydrogènes).

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[14] [43].

❖ Méthode de Post Hartree Fock (MP2)

Il existe plusieurs solutions pour pallier l'approximation des méthodes de Hartree-Fock, dont les méthodes de perturbations de *Möller-Plesset* 1934. Dans la théorie de perturbation, pour un état donnée, la fonction d'onde et l'énergie, donnent l'état appelé "zéro" ou fondamental, auquel est ajouté des corrections successives résultant de différents ordres de perturbation pour le traitement du système.

Dans cette méthode, l'hamiltonien *H* est représenté comme la somme de deux terme, représentant l'un est l'hamiltonien d'Hartree-Fock H_{HF} de l'état fondamental (l'état d'ordre zéro) et l'autre *V* qui est la différence entre l'hamiltonien exact et l'hamiltonien de Hartree Fock H_{HF} ; est traité comme étant une perturbation [04]:

$$H = H_{HF} + V \dots\dots\dots(66)$$

Dans ce cas, les déterminants mono électroniques n'interagissent pas avec la fonction d'onde d'ordre zéro de l'état fondamentale. Alors la somme des énergies à l'ordre zéro et à l'ordre un est égale à l'énergie Hartree-Fock :

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{HF} \dots\dots\dots(67)$$

Et les corrections à l'énergie de corrélation sont données par les termes des ordres supérieurs si bien que l'énergie Møller-Plesset à l'ordre n s'écrit :

$$E_{MPn} = E_{HF} + \sum_{p=2}^n E_0^{(p)} \dots\dots\dots(68)$$

Avec $E_0^{(p)}$: énergie de l'état fondamental d'ordre p .

A savoir que, la méthode MP2: méthode Möller-Plesset qui s'arrête à la correction de deuxième ordre. La méthodes MP3 et la méthode MP4 sont des méthodes de Möller-Plesset qui incluent la correction de troisième ordre (MP3) ou quatrième ordre (MP4) [05].

Pour nos calculs comparatifs la méthode des perturbations de Möller-Plesset est employée à travers la version de la méthode **MP2**.

II-3 théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**: The Density Functional Theory Method) a pour objet de d'écrire un système en considérant la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\vec{r})$ qui est de dimension trois au lieu de celui de dimension $3n$ de la fonction d'onde Ψ .

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H.Thomas et E. Fermi en 1927 [36]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées d'un manière classique et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité

électronique homogène. Ce modèle, même amélioré par P. A. Dirac avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Un peu plus tard, J. C. Slater proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater, fut essentiellement utilisée en physique du solide. Mais la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité [36] [43].

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs **post-Hartree-Fock**. De plus, elle est utilisée pour des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs **post-Hartree-Fock** ne peuvent pas traiter. A savoir que, l'usage de la DFT pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, et parfois en combiner avec des méthodes classiques. Des nombreux travaux montrent que les calculs DFT donnent des bons résultats pour des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organique, inorganique, ...). Ces résultats concernent de nombreuses propriétés (structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...).

II-3.1 Principe de la théorie

La **DFT** permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état de base d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec les noyaux. Elle a été élaborée dans les années 1960 par **Hohenberg** et **Kohn**. L'idée fut d'étendre le principe du cas idéal d'un gaz homogène d'électrons à tout système électronique (en particulier les molécules et autres surfaces...).

On considère un système correspondant n électrons en interaction, et soumis à un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. L'hamiltonien de ce système est [05]:

$$H_{\text{él-él}} = T + V_{\text{él-él}} + \sum_i^n V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \dots\dots\dots(69)$$

où T et $V_{\text{él-él}}$ sont respectivement les termes de l'énergie cinétique et l'énergie potentiel d'interaction entre électrons (en générale coulombienne).

Pour des densités $\rho(\vec{r})$ obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$; **Lévy** a défini la fonctionnelle [13]:

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{\text{él-él}} | \Psi \rangle \dots\dots\dots(70)$$

où le minimum rechercher est pris sur tous les fonctions d'ondes Ψ qui donne la densité $\rho(\vec{r})$. $F[\rho]$ est universelle dans le sens où elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur.

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie E_{EF} , la fonction d'onde Ψ_{EF} , et la densité ρ_{EF} . Ainsi les deux théorèmes de base de la *DFT* sont [11]:

- ❖ L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique, et peut s'écrire comme suit:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \geq E_{\text{EF}} \dots\dots\dots(71)$$

- ❖ Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons n donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité électronique exacte de l'état fondamental :

$$F[\rho_{\text{EF}}] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot \rho_{\text{EF}}(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} = E_{\text{EF}} \dots\dots\dots(72)$$

Des applications pratiques de ces théorèmes ont ensuite été possibles grâce aux travaux de **Kohn** et **Sham**, En proposant un jeu d'équations mono-électroniques analogues aux équations de **Hartree-Fock** il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

II-3.2 Equation de *Kohn-Sham*

Kohn et *Sham* (**KS**) ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un puit de potentiel extérieur V_{ext} sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \dots\dots\dots (73)$$

avec:

- $T_s[\rho(r)] = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \int \Psi_i \Delta \Psi_i d^3r \rightarrow$ l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons n'interagissant pas entre eux (mais n'est pas égale à l'énergie cinétique réel).
- $E_{ne}[\rho(r)] = \int V_{ext} \cdot \rho(r) \cdot d^3\vec{r} \rightarrow$ l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur.
- $J[\rho(r)] = \iint \frac{\rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} \cdot d^3\vec{r}' \rightarrow$ l'énergie de répulsion électrostatique éle-éle (interaction colombienne).
- $E_{xc} \rightarrow$ est le terme de l'énergie d'échange-corrélation

Tout le reste de l'énergie T_s et J par rapport aux énergies réel (l'énergie cinétique réel $T[\rho]$ ou l'énergie de répulsion éle-éle réel $E_{cc}[\rho]$) est regroupé dans le terme E_{xc} ; est s'écrit alors :

$$E_{xc}[\rho] = \underbrace{(T[\rho] - T_s[\rho])}_{\text{terme de corrélation}} + \underbrace{(E_{cc}[\rho] - J[\rho])}_{\text{terme d'échange}} \dots\dots\dots (74)$$

Dans la formulation de *Kohn-Sham*, l'ensemble des termes de l'énergie, ou leur potentiels associés, peuvent être évalués sauf celui d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Ce terme n'étant pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif [43].

II-3.3 Les approximations utilisées en DFT

Comme nous l'avons dit, il existe des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. On peut les regrouper essentiellement en trois générations:

- ◆ **LDA** (Local Density Approximation).
- ◆ **GGA** (Generalized Gradient Approximations).
- ◆ **Hf** (Hybrid functional).

II-3.3-a Approximation de *LDA*

L'expression la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est celle provenant de l'approximation LDA. La densité électronique peut être considérée constante localement. alors l'énergie d'échange-corrélation peut être définie par:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int f^{LDA}(\rho) d^3r \dots\dots\dots(75)$$

Cette approximation devient exacte dans le cas particulier où le système décrit correspond à un gaz uniforme électronique; ceci dit les électrons se trouvent dans une région de l'espace avec un potentiel externe uniforme pour conserver la neutralité du système. Dans ce cas, la fonction $f^{LDA}(\rho)$ de la densité correspond à l'énergie d'échange-corrélation $\xi_{xc}(\rho)$ d'un électron dans un gaz uniforme d'électrons et de densité ρ d'ou:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \xi_{xc}(\rho) d^3r \dots\dots\dots(76)$$

En pratique, on divise le terme $\xi_{xc}(\rho)$ en deux termes, la densité d'énergie d'échange $\xi_x(\rho)$ et la densité d'énergie de corrélation $\xi_c(\rho)$:

$$\xi_{xc}(\rho) = \xi_x(\rho) + \xi_c(\rho) \dots\dots\dots(77)$$

Les approximations de cette énergie d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si des densités de spin, sont utilisées ce qui est d'ou la prise en compte des règles de **Hund**. Il résulte alors, l'Approximation de la Densité Locale de Spin **LSDA** (*Local Spin Density Approximation*); et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho) = \int \rho(r) \xi_{xc}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) d^3r \dots\dots\dots(78)$$

Où

ρ_{\uparrow} : désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *up* (\uparrow).

ρ_{\downarrow} : désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *down* (\downarrow).

II-3.3-b Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour pallier les défauts des méthodes **LDA** et **LSDA**, l'approximation du gradient généralisé **GGA** (*Generalized Gradient Approximation*); considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f_{xc}^{GGA}(\rho, \Delta\rho) d^3r. \quad \dots\dots\dots (79)$$

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de **Becke** (B), et la partie de corrélation est celle de **Lee, Yang** et **Parr** (LYP) ou celle de **Perdew-Wang** (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91[15] [43].

II-3.3-c Approximation des Fonctionnelles Hybrides (Hf)

La troisième génération des fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides basées sur la méthode de la connexion adiabatique. Elles prennent mieux en compte l'énergie d'échange. Les fonctionnelles hybrides contiennent à la fois un terme d'échange calculé par la LSDA, ou la GGA et un terme d'échange exact. Ainsi, **Becke** a développé des fonctionnelles appelée B3 de la forme :

$$E_{xc}^{B3} = aE_x^{exact} + (1-a)E_x^{LDA} + bE_x^{GGA} + cE_c^{GGA} \quad \dots\dots\dots (80)$$

Où les paramètres a, b, c , sont optimisés sur un jeu de valeurs connues. L'une des fonctionnelles les plus couramment utilisées aujourd'hui est **B3LYP**, elle s'écrit sous la forme:

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0.2E_x^{HF} + 0.8E_{x*}^{LDA} + 0.72E_x^{Becke} + E_c^{VWN} + 0.81E_c^{LYP} \quad \dots\dots\dots(81)$$

Où E_x^{becke} : la fonctionnelle d'échange de **Becke**.

E_c^{VWN} : la fonctionnelle de corrélation de *Vosko* et collaborateurs.

E_c^{LYP} : la fonctionnelle de corrélation de *Lee Yang* et *Parr*.

Ces fonctionnelles fournissent généralement des résultats meilleurs que les fonctionnelles **GGA**. En particulier, les énergies de dissociation sont très peu surestimées. A noter que d'autres fonctionnelles sont en cours de développement, parmi lesquelles les fonctionnelles dépendant de la densité, de son gradient et de son laplacien. Une telle approche permet une meilleure description du système électronique mais avec un calcul nettement plus coûteux, que les méthodes **GGA**.

II-4 Programmes utilisés lors de nos calculs

Pour les calculs des énergies minimales ou d'optimisation moléculaire, et les calculs des fréquences avec la visualisation des modes de vibration interne. On utilise les logiciels suivants:

II-4.1 Gaussian 03

Dans la série Gaussian [50], des programmes de structures électronique, nous allons utiliser la version 2003. Se basant sur les lois basiques de la mécanique quantique, **Gaussian** prédit de nombreuses propriétés d'atomes, et de molécules et aussi des réactions chimiques. (Ces propriétés sont principalement: les énergies, la structure, les fréquences et les symétrie des vibration des systèmes moléculaires, en même temps que de nombreuses propriétés moléculaires. En conclusion, elle est utilisée pour étudier molécules et réactions dans une large gamme de conditions. Incluant ainsi, à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, (intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition. Les nouvelles fonctionnalisés améliorées de ce programme sont [50]:

- L'examen de la réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM).
- L'étude de systèmes périodiques (méthodes PCB).
- La prédiction de spectres d'InfraRouge et Raman.
- La modélisation des effets de solvant sur les réactions et les propriétés moléculaires (PCM).

- Ainsi, **Gaussian 03** peut être utilisé pour modéliser un grand nombre de propriétés tels que:
- Les énergies de formation en utilisant un grand nombre de méthodes de calculs, incluant ceux de la mécanique moléculaire (AMBER, Dreiding, UFF). Et les méthodes semi-empirique (AM1, PM3,...), et *ab initio* (Hartree-Fock, PM2, PM4, ...). La théorie de la fonctionnelle de la densité (B3LYP, MPWPW91, B3PW91 ...), la méthode de Coupled Cluster, et des méthodes de haute précision comme G2, G3, CBS-QB3 et W1U.
 - Les géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes) la recherche de structure moléculaire ou cristalline.
 - Les spectres de vibration, incluant IR, intensités Raman.
- Les propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constants de couplage RMN.
- Les spectres de molécules chirales : rotations optiques, VCD et ROA
 - Les tenseurs G et autres contributions aux spectres hyperfins.

En fin, avec le **Gaussian 03 nous pouvons entreprendre** l'étude des composés et réactions dans une grande gamme de conditions. En phase gazeuse et en solution à l'état solide, en utilisant la fonction de Condition Limités Périodiques (PCB), et aussi l'états excités peuvent être étudiés avec plusieurs méthodes : CASSCF et DFT, TDDFT.

II-4.2 Gauss View 03

GaussView 03 [50] est une interface graphique abordable et complète pour **Gaussian 03**. Avec GaussView nous pouvant construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. Nous pouvant également l'utilisez pour mettre en place et lancer vos calculs **Gaussian 03**, et pour visualiser nos divers résultats.

- GaussView 03** comprend un excellent constructeur de molécules, permettant une construction rapide, même pour des grosses molécules
- Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
 - Importation de molécules d'autres sources, en les ouvrant tout simplement.
 - Vous pouvez également ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures provenant de fichiers PDB, avec une excellente fiabilité.
 - Rotation en 3 dimensions même pour des très grosses molécules.

Gauss View 03 comporte des interfaces graphiques faciles d'utilisation, même pour les types d'input Gaussian les plus compliqués: définition des couches d'ONIOM, spécification des unités cellulaires pour les calculs PCB (conditions périodiques), sélection des orbitales pour les calculs CASSCF, et bien d'autres. Ainsi, ces jobs peuvent être lancés directement, et les résultats des calculs peuvent être examinés dans tout les cas que soit :

- Structures et symétries optimisées.
- Orbitales moléculaires, avec la possibilité de les manipuler.
- Densités électroniques, potentiels électrostatiques et autres surfaces.
- Spectres IR et Raman, avec des modes normaux associés et type de symétrie.
- Optimisation de géométrie animée, IRC (Coordonnées de Réaction Intrinsèques) et résultats de trajectoire.

II-4.3 ADF (Amsterdam Density Functional)

Le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) [55], a été développé à Amsterdam par Baerends, Ziegler, Te Velde et collaborateurs. Il s'appuie sur les équations de **Kohn-Sham** (KS). Par défaut, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko et Nusair (VWN) et les corrections relativistes de type scalaires (SR) sont également proposées. La résolution des équations KS se fait dans le cadre LCAO. Les éléments de la matrice de Fock F et de recouvrement S sont calculées numériquement par une procédure d'intégration numérique développée par te Velde [55].

Le logiciel ADF utilise simultanément trois bases de fonctions slatériennes de type $n\zeta$. Une base de fonctions slatériennes est utilisée pour reproduire avec précision les orbitales de coeur, déterminées par des calculs très précis dans les quels tous les électrons sont pris en compte (calcul dits tout électrons). Ces orbitales de coeur sont gelées c'est-à-dire qu'elles ne sont pas optimisées au cours du calcul SCF (approximation des coeurs gelées). La seconde base de fonctions slatériennes traite les orbitales de valence. Chaque OA est décomposée sur deux à trois fonctions slatériennes, augmentées éventuellement d'une ou de deux orbitales de polarisation. Enfin, une dernière base de fonctions slatériennes est utilisée pour reproduire la densité électronique totale de la molécule qui sert à calculer l'énergie d'échange-corrélation.

A l'instar des codes classiques de chimie quantique comme Gaussian par exemple, le logiciel ADF donne à la quasi-totalité des observables d'un système. Une de ses particularités est de calculer l'énergie de liaison totale de la molécule. Dans le même esprit que la décomposition de l'énergie de Morokuma cette dernière est décomposée en un terme d'interaction stérique (lui-même scindé en une contribution électrostatique et une contribution de Pauli qui rend compte de la répulsion entre orbitales occupées) et un terme d'interaction orbitalaire. La procédure de calcul de l'énergie de liaison qui s'appuie sur des états de transition étendus (ETS), a été mise au point par Ziegler. Cet auteur a également développé les procédures de calculs de fréquences et d'optimisation de structure utilisées dans le code ADF. Les charges (qui ne sont pas des observables physiques) sont calculées selon plusieurs schémas, dus à Mulliken, Voronoi, ou Hirshfeld [55].

CHAPITRE III

**Calcul de la conformation moléculaire du
1,3,5tribromo-2,4,6timéthyle-benzène (TBM)**

III-1 Introduction

Le calcul des fréquences des vibrations internes ne peut se faire qu'une fois la conformation moléculaire est optimisée. Mieux encore, si cette dernière est comparée à la conformation moléculaire expérimentale aux neutrons à basse température pour les molécules comportant des atomes d'hydrogène tel que dans la molécule de TBM.

Au cours de cette partie de notre travail, nos calculs basés sur les méthodes de chimie quantique été orientés vers la recherche d'une conformation moléculaire de TBM en accord avec celle donnée par l'expérience. Les calculs sont faites sur une molécule isolé à la température 0K, en utilisant : la méthode semi empirique PM3, la méthode de post Hartree Fock (MP2) et la méthode de DFT par les fonctionnelles MPW1PW91, B3PW91 et B3LYP avec des bases suffisamment étendues pouvant conduire à des prédictions très précises sur l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons. Nos calculs sont effectués avec le programme Gaussain 03 [50].

En fin, une étude comparative entre les conformations moléculaires calculées et expérimentale. Cependant, la conformation moléculaire calculée retenue fera le point de départ dans le calcul de fréquence.

III-2 Rappel de la structure cristalline du benzène et ses dérivés

Avant d'aborder le résumé de la structure de tribromo-triméthyle-benzène (TBM), nous allons passer en vue un aperçu sur la structure cristalline de certains produits aromatiques substitués par des halogènes (I, Br, Cl) ou par des groupes méthyles (CH₃). Ces composés benzéniques a cycle unique avec six atomes de carbone et six électrons π délocalisés sur l'ensemble du cycle. Le plus simple des composés benzéniques est le benzène.

III-2.1 Le benzène [C₆H₆]

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

parametr de maille	RX 270K	neutrons 218K	neutrons 138K
a	7.46 Å	7.44 Å	7.39 Å
b	9.666 Å	9.55 Å	9.42 Å
c	7.034 Å	6.92 Å	6.81 Å
C - C	1.377 Å	1.39 Å	1.393 Å
C - H	-	1.072 Å	1.086 Å
C - C - C	120 °	120 °	120 °
C - C - H	120 °	120 °	120 °

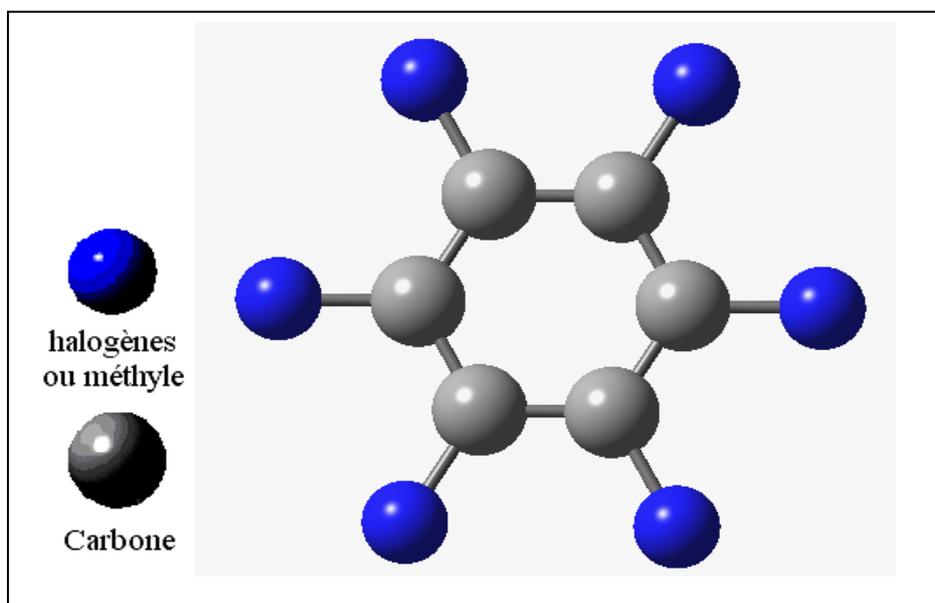
Tableau III-01: Paramètres de maille longueurs de liaisons et angles de liaison Dans le benzène à différentes températures aux RX et aux neutrons.

III-2.2 Les composées hexasubstitués du benzène [C₆X₆]

A part l'hexaméthylbenzène, les benzènes hexasubstitués cristallisent dans le système monoclinique avec deux molécules par maille élémentaire ($Z=2$) placées sur un centre de symétrie. Le tableau 2.2 illustre les principaux paramètres concernant quatre benzènes hexasubstitués : C₆(CH₃)₆ *Tulinsky* 1958, *Hamilton* 1960 [23], C₆Cl₆ et *strel'tsova* 1961[21]. *Brown* 1974 et *Thiery* 1998 C₆Br₆ *Baharie* [21] [22], 1979 et C₆I₆ *Streer* 1970 [22]. Ces dernier, sont nécessaires à l'étude comparative qui va suivre. Il est noter que quelque soit le substituant, toutes ces molécules ont une forte agitation thermique compatible avec l'hypothèse d'une molécule rigide. Ainsi, la forte libration autour de l'axe sénaire perpendiculaire au plan moléculaire donne une allure elliptique aux cartes de densité électronique des substituant [01].

paramètres de maille	$C_6(CH_3)_6$	C_6Cl_6	C_6Br_6	C_6I_6
<i>a</i>	8.92	8.047(6)	15.357(4)	8.87(2)
<i>b</i>	8.86	3.836(3)	4.007(1)	4.29(2)
<i>c</i>	5.30	16.599(2)	8.364(2)	16.28(3)
β	1167	116.84(4)	92.65(2)	930(2)
<i>z</i>	1	2	2	2
Car–Car	1.39	1.39(2)	1.446(9)	1.416(5)
Car– <i>X</i>	1.50	1.70(2)	1.752(16)	2.094(34)
Car– <i>H</i>	1.10			
Car–Cm– <i>H</i>	111.7			
	Triclinique $P\bar{1}$	Monoclinique P2/c	Monoclinique P2/n	Monoclinique P2/c

Tableau III-02: Paramètres de maille des dérivés hexasubstitués du benzène.



FigureIII-01: Vue globale des dérivés hexa substitués du benzène.

III-2.3 Les composées trihalogénomésitylènes [$C_6(CH_3)_3X_3$]

En général; les dérivés polysubstitués du benzène de formule générale $C_6Y_{6-n}X_n$ appartiennent au système monoclinique ou triclinique (X:halogènes et Y: méthyle). Dans les cristaux de ces produits, les molécules ont tendance à s'empiler parallèlement entre elle *Kitaigodsky* 1973 [26]. Parmi ces dérivés figurent les trihalogéno-triméthyl-benzène (trihalogénomésitylènes) dont un certain nombre de structures ont été étudiées à la température ambiante, c'est le cas du 1,2,4trichloro-3,5,6,triméthyle-benzène *Charbonneau* 1968 et du 1,2,3trichloro-4,5,6,triméthyle-benzène *Fourme* 1972 [23]. Les 1,3,5trihlogéno-2,4,6,triméthyle-benzènes ou les groupes méthyles sont séparés par des halogènes sont plus symétriques, vue leur configuration. Il est intéressant de comparer leurs propriétés avec celles des autres produits de même type afin de comprendre les différences observées lors de l'étude de l'effet tunnel de groupes méthyles, et d'étudier leurs spectres de vibrations afin de pouvoir faire l'attributions de leurs modes et au voir séparé les mondes interne des modes externes.

La structure du 1,3,5 trichloro-2,4,6 triméthyle-benzène (**TCM**) a été résolue aux RX 150K et 297K par *Tazi* 1990 &1995 [24]. A 150K Ce produit cristallise dans le système triclinique $P\bar{1}$ avec deux molécules par maille unitaire, et des paramètres de maille donnée par le tableau III-03 :

$a = 7.646(3) \overset{0}{\text{Å}}$	$b = 8.789(6) \text{Å}$	$c = 8.872(3) \text{Å}$	$Z = 2$
$\alpha = 59.78(4)^\circ$	$\beta = 66.03(3)^\circ$	$\gamma = 72.69(4)^\circ$	$V = 465.1 \text{Å}^3$

Tableau III-03: Les paramètres de maille du TCM.

La structure moléculaire de **TCM** est représentée dans la figure III-02. Valeurs moyennes des liaisons $C_{ar}-C_{ar}$, $C_{ar}-Cl$, et $C_{ar}-C_m$, sont 1.38Å , 1.75Å et 1.53Å respectivement [02].

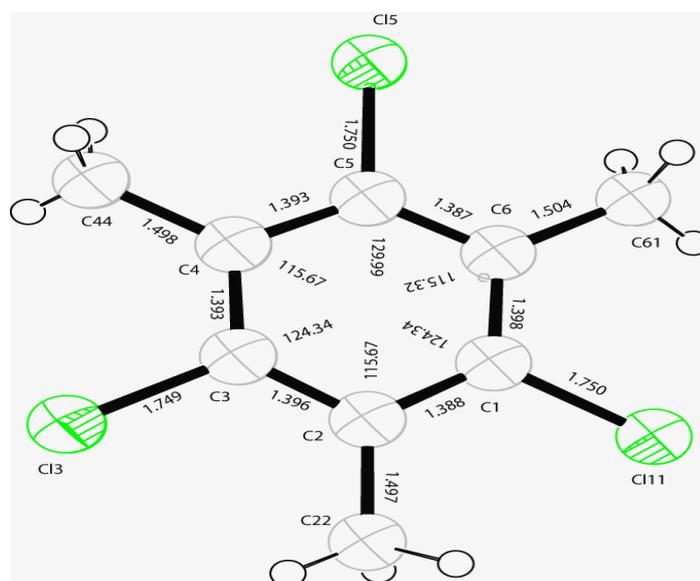


Figure III-02: Structure moléculaire du trichloromésitylène (TCM).[02]

La projection de la structure du TCM sur le plan (100) montre que les molécules ont leur centre sur l'axe "a" et s'empilent selon cet axe parallèlement entre elles. Quant aux hydrogènes la seule conclusion était qu'ils étaient agités avec des $B > 8\text{Å}$.

La structure triclinique du 1,3,5tribromo-2,4,6triméthyle-benzène (TBM), a été établie par *Mani* 1992 à la température de 293K, nous y reviendrons par la suite.

En ce qui concerne le 1,3,5triiodo-2,4,6triméthyle (TIM) sa structure a été résolue aux neutrons à 15K par *Meinzel* et al.1995. Le TIM appartient au même groupe spatiale que le TBM et TCM avec deux molécules par maille aussi. Il possède les paramètres de maille suivants:

$a = 7,905\text{Å}$	$b = 9,574\text{Å}$	$c = 9,521\text{Å}$	$Z = 2$
$\alpha = 59,74^\circ$	$\beta = 66,64^\circ$	$\gamma = 70,78^\circ$	$V = 489,9\text{Å}^3$

Tableau III-04: Les paramètres de maille de TIM [23].

Comparé au TBM, que nous étudierons en détail dans les paragraphes suivant (partie 02), Les résultats les plus significatifs concernant le TIM sont : selon "a" l'empilement des molécules est identique à celui des molécules de TBM, {que les protons ont bien une localisation à symétrie ternaire mais qui est perturbée des 60K, et enfin contrairement au TBM, chaque groupement méthyle a une configuration différente relativement au plan du noyau aromatique} [02].

III-03 Structure cristalline du tribromotriméthyle-benzène (TBM)

La synthèse des produits trihalogénomésitylénes tel que le 1,3,5tribromo-2,4,6triméthylebenzène (TBM) a été faite à l'université de Rennes 1 (France) sous la direction du professeur *J. Meinnel* [01]. Nous donnons rapidement les résultats expérimentaux de la structure cristalline et de la conformation moléculaire obtenus.

III-3.1 Structure cristalline de TBM à 293 K

Une première étude de la structure cristalline du 1,3,5-tribromo 2,4,6-triméthylbenzène hydrogéné (TBM) a été faite par Mani 1992[27]; sur un monocristal. Comme le TCM, le TBM cristallise dans le système triclinique $P\bar{1}$ avec deux molécules par maille. Les molécules forment un arrangement pseudo hexagonal dans le plan bc, ces feuillettes s'empilent ensuite suivent l'axe "a" ; cet axe est oblique par rapport au plan bc, il correspond à la direction de croissance la plus rapide. Les paramètres cristallographiques mesurés étaient :

$a = 7,81(1) \text{ \AA}$	$b = 9,12(1) \text{ \AA}$	$c = 9,15(1) \text{ \AA}$	$Z = 2$
$\alpha = 59,78(3)^\circ$	$\beta = 67,27(3)^\circ$	$\gamma = 73,21(3)^\circ$	$V = 517,5 \text{ \AA}^3$

Tableau III-05: Paramètres de maille de TBM à 293K.

III-3.2 Structure cristalline de TBM à 14 K

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué sur un monocristal avec une grande précaution vu que le matériau est plastique [01], le tableau III-06 regroupe les données cristallographiques obtenues à 14 K:

$a = 7,613(1) \text{ \AA}$	$b = 9,017(1) \text{ \AA}$	$c = 9,016(1) \text{ \AA}$	$Z = 2$
$\alpha = 59,99(3)^\circ$	$\beta = 67,27(3)^\circ$	$\gamma = 72,54(3)^\circ$	$V = 489,9 \text{ \AA}^3$

Tableau III-06: Paramètres de maille du TBM à 14K.

III-3.3 Affinement de la structure de TBM

L'affinement a été utilisé d'abord d'une manière isotrope sur 86 paramètres, puis anisotrope sur 191 paramètres: le nombre de paramètres correspond à 21 atomes (9 de carbone et 3 de brome, 12 de l'hydrogène) chacun atome avec trois coordonnées, plus 1 (puis 6) termes d'agitation thermique plus un facteur d'intensité et puis un facteur d'échelle. Le facteur d'accord final R est de 4.12% (le facteur d'accord pondéré $R_w = 4.38\%$). Le résultat de l'affinement structural des positions atomique et du paramètre d'agitation thermique isotrope est donné dans les tableaux III-07.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{iso}	occupation
Br7	0.22803(7)	0.35850(6)	-0.09718(6)	0.0040	1.00
Br8	0.28187(7)	-0.20673(6)	0.22766(6)	0.0038	1.00
Br9	0.23916(7)	-0.32112(6)	0.46117(6)	0.0041	1.00
C1	0.24280(7)	0.11781(6)	-0.01711(6)	0.0042	1.00
C2	0.25746(7)	0.05760(6)	-0.13723(6)	0.0044	1.00
C3	0.26262(7)	-0.12130(6)	-0.06701(6)	0.0043	1.00
C4	0.25589(7)	-0.23754(6)	0.11028(6)	0.0043	1.00
C5	0.24495(7)	-0.16496(6)	0.21985(6)	0.0042	1.00
C6	0.23746(7)	0.01115(6)	0.16292(6)	0.0043	1.00
C10	0.26795(8)	0.17378(7)	-0.33029(7)	0.0067	1.00
C14	0.25948(8)	-0.42812(7)	0.18311(7)	0.0067	1.00
C18	0.22376(8)	0.08557(7)	0.28341(7)	0.0063	1.00
H11	0.2688(5)	0.3051(2)	-0.3646(3)	0.0301	1.00
H12	0.3970(3)	0.1340(3)	-0.4162(2)	0.0293	1.00
H13	0.1498(3)	0.1641(4)	-0.360(3)	0.0304	1.00
H15	0.2684(5)	-0.4637(2)	0.0828(3)	0.0284	1.00
H16	0.3801(3)	-0.4985(2)	0.2384(3)	0.0282	1.00
H17	0.1315(3)	-0.4715(2)	0.2925(3)	0.0282	1.00
H19	0.2229(5)	-0.0129(3)	0.4167(3)	0.295	1.00
H20	0.3413(3)	0.1583(3)	0.2307(3)	0.0288	1.00
H21	0.0945(3)	0.1768(3)	0.2909(3)	0.0291	1.00

Tableau III-07: Coordonnées atomiques en fonction, de paramètres de maille, dans la molécule du TBM avec le facteur d'agitation thermique isotrope U_{iso} .

A savoir que le nombre et la qualité des réflexions en enregistrées permis une étude détaillée de la densité de probabilité de présence des protons. Les atomes lourds sont prélocalisés à partir des coordonnées obtenues à 293K et affinés jusqu'à l'obtention du meilleur accord possible. A partir de ces positions atomiques, l'intensité diffusée par ces atomes est recalculée puis enlevée de l'intensité totale mesurée pour extraire celle correspondant aux protons [01].

III-3.4 Description de la structure cristalline de TBM

Les données expérimentales acquises fournissent le modèle structural présenté par la figure III-03:

Tribromomésitylène

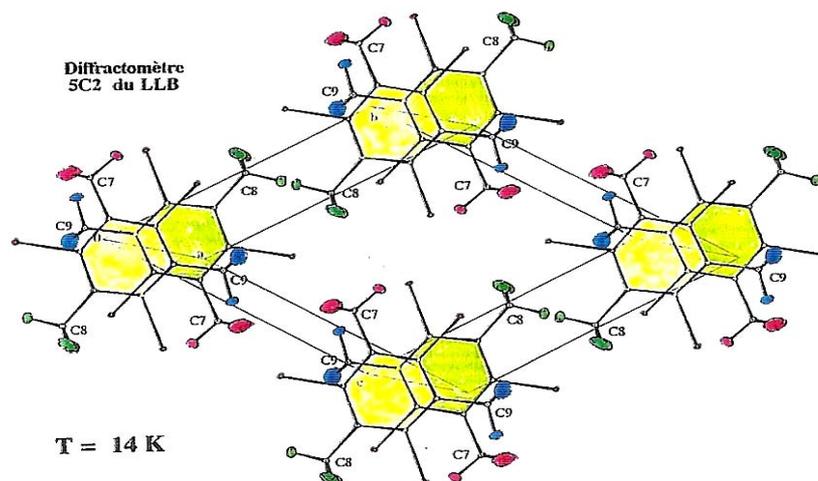


Figure III-03: Structure cristalline du tribromo-1,3,5-triméthyle-2,4,6-benzène. TBM à 14K

Dans le groupe d'espace $P\bar{1}$, le centre de symétrie est à l'origine des axes obliques (a, b, c) qui est aussi celui du repère orthonormé. Dans l'unité asymétrique, le centre de la molécule n'étant pas à l'origine, le centre de la molécule équivalente par symétrie dans la maille cristalline ne l'est pas non plus. Cependant, selon l'axe "a" de la maille, les molécules s'empilent parallèlement avec un décalage de leur centre (figure III-04) comme à la température 293k. L'empilement en couches des plans moléculaires est le même, la distance entre deux plans consécutifs est égale à $1/2a$ et l'interaction entre eux est assurée par les forces de *Van der Waals*).

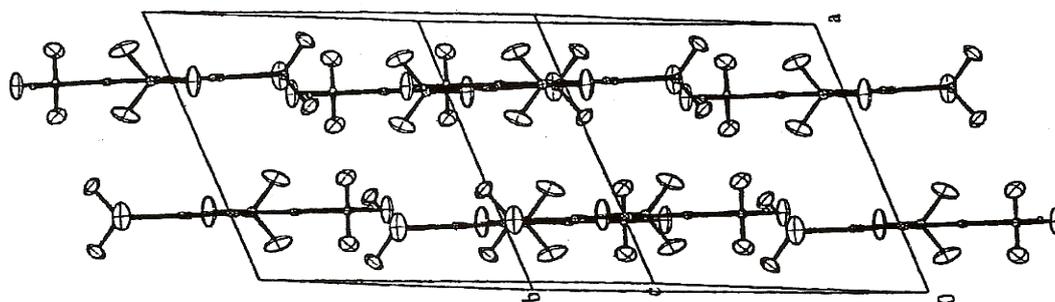
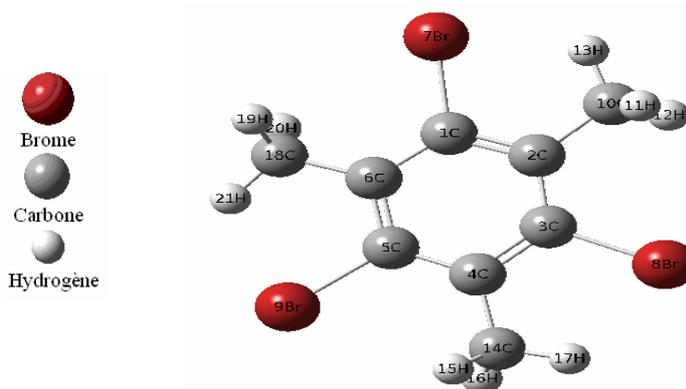


Figure III-04: structure en couches du TBM, projection dans un plan perpendiculaire au plan bc.

III-3.5 Description de la structure moléculaire de TBM

L'affinement à partir des données expérimentales, des distances intramoléculaire et les angles de valence sont regroupés dans les Tableaux III-9 et III-10. A 14K, la conformation moyenne d'une molécule dans un cristal de **TBM** est à 1.6% de la structure expérimentale. Elle indique que les distances dans le cycle les liaisons **C-CH₃** et les liaisons **C-Br** correspondent aux valeurs standard de la littérature. A ces coordonnées internes peuvent être ajouter celles qui sont relatives aux hydrogènes attachés aux carbones **C₁₀**, **C₁₄**, **C₁₈** (figure III-06) et s'élevant respectivement à 1.072Å, 1.083Å, 1.083Å, en moyenne pour les hydrogènes, le premier dans le plan, le deuxième et troisième sont hors du plan (tableau III-09) respectivement. Pour ce qui est des angles du cycle, celui qui est face à l'hydrogène marque un accroissement moyenné à 124.24°. Ceci est compensé par un rétrécissement des angles adjacents face aux méthyles. La valeur moyenne mesurée est de 115.75° (Tableau III-10).

Figure III-05: Numérotation et structure moléculaire du tribromomésithylene (TBM).



Distances (Å°)	EXP (neutrons) à 14K	EXP (neutrons) à 295k
C2-C1	1.3913(7)	1.393(2)
C3-C2	1.4005(7)	1.401(3)
C3-C4	1.3953(7)	1.393(2)
C4-C5	1.3996(7)	1.401(2)
C5-C6	1.3922(7)	1.393(2)
C6-C1	1.4034(7)	1.401(2)
Br7-C1	1.8940(7)	1.897(4)
Br8-C3	1.8952(7)	1.897(4)
Br9-C5	1.9006(7)	1.897(4)
C10-C2	1.4998(7)	1.493(3)
C10-H11	1.064(2)	1.071(7)
C10-H12	1.082(2)	1.083(4)
C10-H13	1.086(2)	1.083(4)
C14-C4	1.4961(7)	1.497(3)
C14-H15	1.074(2)	1.071(7)
C14-H16	1.087(2)	1.083(4)
C14-H17	1.084(2)	1.083(4)
C6-C18	1.4959(7)	1.401(2)
C18-H19	1.077(2)	1.071(7)
C18-H20	1.080(2)	1.083(4)
C18-H21	1.080(2)	1.083(4)

Tableau III-09: Distances intramoléculaires (Å°) à 14K. et 295K dans le TBM avec les écarts à 3σ .

Angles de valence (°)	EXP (neutrons) à 14K	EXP (neutrons) à 295K
Br7-C1-C2	119.05(4)	119.15
Br7-C1-C6	116.76(4)	116.60
C2-C1-C6	124.19(5)	124.24
C1-C2-C3	115.72(4)	115.76
C1-C2-C10	123.20(4)	123.27
C3-C2-C10	121.08(4)	120.98
Br8-C3-C2	116.59(4)	116.60
Br8-C3-C4	119.09(4)	119.15
C2-C3-C4	124.32(4)	124.24
C3-C4-C5	115.70(4)	115.76
C3-C4-C14	123.47(4)	123.27
C5-C4-C14	120.83(4)	120.98
Br9-C5-C4	116.48(4)	116.60
Br9-C5-C6	119.30(4)	119.15
C4-C5-C6	124.21(4)	124.24
C1-C6-C5	115.84(4)	115.76
C1-C6-C18	121.04(4)	120.98
C5-C6-C18	123.13(4)	123.27
C2-C10-H11	112.2(1)	112.1(2)
H11-C10-H12	107.8(2)	108.8(11)
C2-C10-H13	110.9(1)	110.7(5)
H11-C10-H13	109.8(2)	108.5(4)
H12-C10-H13	105.2(2)	105.6(4)
C4-C14-H15	111.9(1)	112.1(2)
C4-C14-H16	110.3(1)	110.7(4)
H15-C14-H16	109.3(2)	108.8(11)
C4-C14-H17	110.9(1)	110.7(5)
H15-C14-H17	108.1(2)	108.5(4)
H16-C14-H17	106.0(2)	105.6(4)
C6-C18-H19	112.1(1)	112.1(2)
C6-C18-H20	111.1(1)	110.7(4)
H19-C18-H20	108.9(2)	108.8(11)
C6-C18-H21	110.2(1)	110.7(5)
H19-C18-H21	108.7(2)	108.5(4)
H20-C18-H21	105.6(2)	105.6(4)
C2-C10-H12	110.6(1)	110.7(4)

Tableau III-10: Angles de valence (°) dans le TBM avec les écarts à 3σ à 14K et 295K.

III-4 Conformation moléculaire calculée par *Gaussian 03*

Dans le domaine moléculaire, toutes les propriétés sont reliées à la nature et la forme de la molécule. Pouvoir optimiser la géométrie d'une molécule par un modèle théorique (méthodes de chimie quantique) c'est approcher sa conformation moléculaire observée expérimentalement. D'où l'alternative de calculer toute les propriété physicochimique. Conclusion, avant d'entamer le calcul et l'attribution des modes de vibrations internes de TBM, il est impératif de fonder nos calculs sur une conformation moléculaire calculée similaire ou très proche à celle donné par l'expérience. De préférence, il faut avoir des données expérimentales à basse température pour contourner l'effet de l'agitation thermique surtout pour les atomes légers d'hydrogène dans les groupes méthyles qui sont des rotateurs quantiques [01]. A savoir que ce problème est résolu pour le TBM car nous disposons de sa structure à basse température.

La conformation moléculaire ou bien l'optimisation de la géométrie de la molécule isolée de **TBM** a été réalisée par le programme *Gaussian 03* avec les méthodes :

⇒ PM3

⇒ MP2

⇒ DFT (MPW1PW91; B3W91; B3LYP).

Tout d'abord on bâti la forme de la molécule étudiée (TBM), Nous avons pris le modèle de départ de sorte que la molécule soit plane avec une liaison C-H de chaque méthyle dans le plan de la molécule tel que l'indique l'expérience. Une fois la molécule dresse le choix de la méthode d'optimisation suit en accord avec la littérature relative à ce type de produit. Le temps du calcul est variable d'une méthode à une autre passant de cinq jours et plus avec la méthode MP2 à quelques minutes avec la méthode PM3.

III-4.1 Conformation moléculaire calculée par la méthode PM3

Avec cette méthode semi-empirique les valeurs obtenues sont très proches à celles données expérimentalement. Ce calcul à été déjà fait, en utilisant le programme *MOPAC* (version 1998) [01] et donne aussi un résultat similaire à ce que nous obtenus. Dans les tableaux III-11,12 et 13 sont regroupés les résultats obtenus. Les trois liaisons C-C_m entre le carbone du cycle aromatique et le carbone du groupe méthyle sont égales à 1.480Å chacune.

Les trois liaisons **C-Br** sont de 1.869Å chacune aussi. Ainsi, les angles de valence du cycle face au brome et au groupe méthyle sont de 123.58° et 116.45° respectivement. De même pour les angles dièdre, tout les atomes lourd de carbone et de brome sont dans le même plan (Tableau III-13), de plus, elle apparaît que chaque groupe méthyle met un hydrogène dans le plan du cycle aromatique (Figure III-05). Dans les groupes méthyles, les liaisons **C_m-H** dans le plan moléculaire et les deux autres liaisons sont de 1.0997Å et 1.0993Å respectivement (Tableaux III-11). D'autre part, les calculs des charges électroniques sur chaque atome donne -0.1312 e⁻, 0.0225 e⁻ dans les liaisons **C-Br**, et 0.0000 e⁻, -0.0891 e⁻ dans les liaisons **C-C_m**. De plus, l'hydrogène dans le plan moléculaire porte une charge de 0.0636 e⁻ alors que les deux autres hydrogènes portent une charge de 0.0669 e⁻ chacun, avec un renforcement du caractère de la double liaison **C=C** face à la liaison **C_m-H** dans le plan moléculaire.

Liaison(A°)	Exp(neutrons)	PM3	%
C2=C1	1,3932	1,3844	0,63
C3-C2	1,4013	1,3955	0,41
C4=C3	1,3932	1,3844	0,63
C5-C4	1,4012	1,3955	0,41
C6-C1	1,4012	1,3955	0,41
Br7 C1	1,8974	1,8692	1,49
Br8 C3	1,8974	1,8692	1,49
Br9 C5	1,8974	1,8692	1,49
C10 C2	1,4973	1,4808	1,10
H11C10	1,0834	1,0994	1,48
H12C10	1,0834	1,0994	1,48
H13C10	1,0717	1,0972	2,38
C14C4	1,4973	1,4808	1,10
H15C14	1,0834	1,0994	1,48
H16C14	1,0834	1,0994	1,48
H17C14	1,0717	1,0972	2,38
C18C6	1,4913	1,4808	0,70
H19C18	1,0834	1,0994	1,48
H20C18	1,0834	1,0994	1,48
H21C18	1,0717	1,0972	2,38
Accord moyen %			1,29

Tableau III-11: Comparaison des Longueurs de liaison en (A°) dans la molécule de TBM calculés avec la méthode PM3, avec les résultats expérimentale de neutron.

Angles (°)	Exp (neutrons)	PM3	Accord %
C3 C2 C1	115,76	116,407	0,56
C4 C3 C2	125,24	123,593	1,31
C5 C4 C3	115,76	116,407	0,56
C6 C1 C2	124,24	123,593	0,52
Br7 C1 C6	116,6	115,377	1,05
Br8 C3 C2	116,6	115,377	1,05
Br9 C5 C4	116,6	115,377	1,05
C10C2 C1	123,27	124,408	0,92
H11C10C2	110,75	110,275	0,43
H12C10C2	110,74	110,275	0,42
H13C10C2	112,12	112,871	0,67
C14 C4 C3	123,27	124,408	0,92
H15C14C4	110,75	110,275	0,43
H16C14C4	110,74	110,275	0,42
H17C14C4	112,12	112,871	0,67
C18 C6 C1	120,98	119,185	1,48
H19C18C6	110,75	110,275	0,43
H20C18C6	110,74	110,275	0,42
H21C18C6	112,12	112,871	0,67
Accord moyen %			0,74

Tableau III-12: Angles de valences de TBM calculés en (°) obtenus à partir de la méthode PM3 avec les résultats expérimentale de neutron.

Angles dièdres	Valeurs (°)	Angles dièdres	Valeurs (°)
C4 C3 C2 C1	0,0000	H13 C10 C2 C1	0,0000
C5 C4 C3 C2	0,0000	C14 C4 C3 C2	180,0000
C6 C1 C2 C3	0,0000	H15 C14 C4 C3	120,7942
Br7 C1 C6 C5	180,0000	H16 C14 C4 C3	-120,7942
Br8 C3 C2 C1	180,0000	H17 C14 C4 C3	0,0000
Br9 C5 C4 C3	180,0000	C18 C6 C1 C2	180,0000
C10 C2 C1 C6	180,0000	H19 C18 C6 C1	-59,2058
H11 C10 C2 C1	120,7942	H20 C18 C6 C1	59,2058
H12 C10 C2 C1	-120,7942	H21 C18 C6 C1	180,0000

Tableau III-13: Angles dièdres en (°) dans la molécule de TBM calculés obtenus par PM3.

III-4.2 Conformation moléculaire calculée par la méthode de MP2

Les résultats de calculs de la méthode de MP2 utilisant différentes bases Lanl2DZ, 3-21G, 3-21G**, 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d,p), sont données dans l'annexe A. d'après ces calculs, le tableau III-14 indique que ; l'énergie correspondant à la conformation moléculaire la plus stable est celle associée à l'usage de la base 6-31+G(d,p) :

Jeu de base	Energie de formation (u.a) (1u.a=27,21eV)
STO-3G	-7975,907934
3-21G	-8024,306667
3-21G*	-8024,936588
3-21**	-8024,983299
6-31G	-8055,215648
6-31G(d,p)	-8055,736803
6-31+G(d,p)	-8055,814323
Lanl2DZ	-385.58168843

Tableau III-14: Energie de formation en (u.a) correspondant aux différents jeux de bases utilisés dans les calculs d'optimisation avec la méthode MP2.

Une simple comparaison des valeurs expérimentales obtenues par diffraction de RX et valeurs calculées par la méthode de MP2 /6-31G+(d,p), les tableaux III-15 et III-16 montrent un accord entre elles. L'écart moyen sur les longueurs des liaisons est de l'ordre de 0.008Å. À noter que, l'écart le plus élevé est de 0.02Å et est obtenu pour les trois liaisons de carbone-brome C-Br. Par contre, l'écart moyen sur les angles de valence est de 0.27°, déviation maximale est égale à 0.91° et concerne à l'angle H2O C18C6.

Le tableau III-17 indique que le calcul par la méthode de MP2 prédit une molécule complètement plane avec un atome d'hydrogène de chacun des trois méthyles dans le plan moléculaire.

Liaisons (A°)	Exp (neutrons)	MP2 [6-31+G(d,p)]	Accord %
C2 C1	1,3914	1,4022	0,78
C3 C2	1,4006	1,4058	0,37
C4 C3	1,3954	1,4022	0,50
C5 C4	1,3997	1,4058	0,44
C6 C1	1,4035	1,4058	0,16
Br7 C1	1,8941	1,9157	1,14
Br8 C3	1,8953	1,9157	1,08
Br9 C5	1,8999	1,9157	0,83
C10 C2	1,4999	1,5028	0,19
H11C10	1,0862	1,0897	0,32
H12C10	1,0822	1,0897	0,69
H13C10	1,0642	1,0836	1,82
C14 C4	1,4962	1,5028	0,44
H15C14	1,0842	1,0897	0,51
H16C14	1,0872	1,0897	0,23
H17C14	1,0742	1,0836	0,88
C18 C6	1,496	1,5028	0,45
H19C18	1,0802	1,0897	0,88
H20C18	1,0802	1,0897	0,88
H21C18	1,0772	1,0836	0,59
Accord moyen %			0,66

Tableau III-15: Longueurs de liaison de TBM calculés en (A°) obtenus à partir de la méthode MP2 /6-31G+(d,p) avec les résultats expérimentale de neutron.

Angles (°)	Exp (neutrons)	MP2 [6-31+G(d,p)]	Accord %
C3 C2 C1	115,72	115,769	0,04
C4 C3 C2	124,324	124,231	0,08
C5 C4 C3	115,704	115,769	0,06
C6 C1 C2	124,195	124,231	0,03
Br7 C1 C6	116,764	116,524	0,21
Br8 C3 C2	116,594	116,523	0,06
Br9 C5 C4	116,484	116,523	0,03
C10 C2 C1	123,204	123,749	0,44
H11 C10C2	110,91	110,191	0,65
H12 C10C2	110,61	110,192	0,38
H13 C10C2	112,21	111,313	0,80
C14 C4 C3	123,474	123,75	0,22
H15 C14C4	110,91	110,192	0,65
H16 C14C4	110,31	110,19	0,11
H17 C14C4	111,91	111,313	0,53
C18 C6 C1	121,044	120,482	0,46
H19 C18C6	110,21	110,191	0,02
H20 C18C6	111,11	110,191	0,83
H21 C18C6	112,11	111,313	0,71
Accord moyen %			0,33

Tableau III-16: Angles de valences de TBM calculés en (°) obtenus à partir de la méthode MP2 /6-31G+(d,p) avec les résultats expérimentale de neutron.

Angles dièdres	Valeurs (°)	Angles dièdres	Valeurs (°)
C4 C3 C2 C1	-0,0003	H13 C10 C2 C1	0,0039
C5 C4 C3 C2	-0,0057	C14 C4 C3 C2	179,9953
C6 C1 C2 C3	0,0059	H15 C14 C4 C3	120,9175
Br7 C1 C6 C5	179,9965	H16 C14 C4 C3	-120,9822
Br8 C3 C2 C1	-179,9986	H17 C14 C4 C3	-0,0327
Br9 C5 C4 C3	-179,9907	C18 C6 C1 C2	179,997
C10 C2 C1 C6	-179,9946	H19 C18 C6 C1	-59,0467
H11 C10 C2 C1	120,9531	H20 C18 C6 C1	59,0539
H12 C10 C2 C1	-120,9461	H21 C18 C6 C1	-179,9966

Tableau III-17: Angles dièdres de TBM calculés en (°) obtenus par la méthode MP2.

III-4.3 Conformation moléculaire calculée par la méthode de DFT

III-4.1-a Usage de la fonctionnelle MPW1PW91

Lors de nos calculs de la conformation moléculaire de TBM par la méthode de DFT, nous avons respecté l'ordre chronologique des fonctionnelles utilisé de nos jours dans le but d'établir une étude comparative et de tester l'application de ces derniers aux trihalogenomésitylènes dont le TBM. La premier fonctionnelle prisé est MPW1PW91 avec les différents bases Lanl2DZ, 3-21G, 3-21G**, 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d,p). Le tableau III-08 regroupe les énergies de formation obtenues avec les différents jeux de bases. Nous déduisons que la base 6-31+G(d,p) est celle correspondant à la conformation moléculaire la plus stable. Tous les résultats d'optimisation obtenus, pour chaque base, dans l'annexe A:

Jeu de base	Energie de formation (u.a) (1u.a=27,21eV)
STO-3G	-7982.90584888
3-21G	-8023,33367230
3-21G**	-8033.02743150
6-31G	-8063,44471945
6-31G(d)	-8063,91304555
6-31+G(d,p)	-8064,00467035
Lanl2DZ	-387,77394410

Tableau III-18: Comparaison des énergies de formation en (u.a) de la molécule de TBM avec différentes bases et la fonctionnelle **MPW1PW91**

L'étude comparative entre les résultats calculés par la méthode de MPW1PW91/6-31+G(d,p) et observés par la diffusion inélastique des neutrons, est résumée dans les tableaux (III-19), (III-20) et (III-21). L'accord moyen sur les longueurs des liaisons (de l'ordre de **0.5%**) et sur les angles des valence (**0.35%**), de montre le très bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, alors les trois liaisons **C-C_m** entre le carbone de cycle aromatique et le carbone de groupe méthyle est égal à (1.499Å) calculée et 1.496Å-1.499Å expérimental. pour les trois liaison **C-Br** elles sont de 1.899Å calculée et 1.896Å en moyen expérimentale,

les angles de valence du cycle face au brome et au groupe méthyle se trouvent en très bon accord. De même pour les angles dièdres l'ensemble des atomes lourds de carbone et de brome sont dans le plan (Tableau III-21). De plus, le calcul affecte un hydrogène de chaque groupe méthyle dans le plan de cycle aromatique (Figure III-05). En fin, dans chacun des groupes méthyle les liaisons C_m-H dans le plan moléculaire présentent un accord meilleur avec l'expérience, et les deux autres liaisons hors de plan moléculaire dont l'accord dépasse **1.15%** (Tableaux III-19).

Liaisons (A°)	EXP (neutrons)	MPW1PW91 [6-31+G(d,p)]	Accord%
C2 C1	1,3914	1,392	0,04
C3 C2	1,4006	1,401	0,03
C4 C3	1,3954	1,396	0,04
C5 C4	1,3997	1,401	0,09
C6 C1	1,4035	1,399	0,12
Br7 C1	1,8941	1,899	0,26
Br8 C3	1,8953	1,899	0,20
Br9 C5	1,8999	1,899	0,05
C10 C2	1,4999	1,499	0,06
H11C10	1,0862	1,093	0,63
H12C10	1,0822	1,093	1,00
H13C10	1,0742	1,087	1,19
C14 C4	1,4962	1,499	0,19
H15C14	1,0842	1,093	0,81
H16C14	1,0872	1,093	0,53
H17C14	1,0742	1,087	1,19
C18 C6	1,496	1,499	0,20
H19C18	1,0802	1,093	1,18
H20C18	1,0802	1,093	1,18
H21C18	1,077	1,087	0,93
Accord moyen %			0,50

Tableau III-19: Comparaison des longueurs de liaison en (A°) dans le TBM calculés par la méthode MPW1PW91/6-31+G(d,p) avec les résultats expérimentales de neutrons

Angles (°)	EXP (neutrons)	MPW1PW91 [6-31+G(d,p)]	%
C3 C2 C1	115,72	116,0141	0,25
C4 C3 C2	124,324	123,9859	0,27
C5 C4 C3	115,704	116,0141	0,27
C6 C1 C2	124,195	123,9859	0,17
Br7 C1 C6	116,764	119,0612	1,97
Br8 C3 C2	116,594	116,9529	0,31
Br9 C5 C4	116,484	116,9529	0,40
C10 C2 C1	123,204	123,2242	0,02
H11 C10 C2	110,91	110,6453	0,24
H12 C10 C2	110,61	110,6453	0,03
H13 C10 C2	112,21	111,3277	0,79
C14 C4 C3	123,474	123,2242	0,20
H15 C14 C4	110,91	110,6453	0,24
H16 C14 C4	110,31	110,6453	0,30
H17 C14 C4	111,91	111,3277	0,52
C18 C6 C1	121,044	121,7442	0,49
H19 C18 C6	110,21	110,6453	0,39
H20 C18 C6	111,11	110,6453	0,42
H21 C18 C6	112,11	111,3277	0,70
Accord moyen %			0,35

Tableau III-20: Comparaison des angles de valences en (°) de TBM calculés par la méthode MPW1PW91/6-31+G(d,p) avec les résultats expérimentale de neutrons.

Angles dièdres	Valeurs (°)	Angles dièdres	Valeurs (°)
C4 C3 C2 C1	0,0000	H13 C10 C2 C1	0,0000
C5 C4 C3 C2	0,0000	C14 C4 C3 C2	180,0000
C6 C1 C2 C3	0,0000	H15 C14 C4 C3	120,7700
Br7 C1 C6 C5	180,0000	H16 C14 C4 C3	-120,7700
Br8 C3 C2 C1	180,0000	H17 C14 C4 C3	0,0000
Br9 C5 C4 C3	180,0000	C18 C6 C1 C2	180,0000
C10 C2 C1 C6	180,0000	H19 C18 C6 C1	120,7700
H11 C10 C2 C1	120,7700	H20 C18 C6 C1	-120,7700
H12 C10 C2 C1	-120,7700	H21 C18 C6 C1	0,0000

Tableau III-21: Angles dièdres en (°) de TBM calculés avec la méthode MPW1PW91/6-31+G(d,p).

III-4.1-b Usage de la fonctionnelle B3PW91

Dans le but d'effectuer une comparaison entre les différents résultats d'optimisation de la molécule isolée de TBM, obtenus par diverses fonctionnelles avec des bases variées, nous avons suivi les mêmes étapes que précédemment en utilisant la fonctionnelle B3PW91. L'ensemble des résultats obtenus répertoriés dans l'annexe A. La comparaison des énergies de formation, présentée dans le Tableau III-22, montre que : la conformation moléculaire la plus stable est obtenue avec la base 6-31+G(d,p).

Jeu de base	Energie de formation (u.a) (1u.a=27,21eV)
STO-3G	-7982.20542702
3-21G	-8031,74417221
3-21G*	-8032,44531795
3-21**	-8032,47701916
6-31G	-8062,87156062
6-31G(d,p)	-8063,35271343
6-31+G(d,p)	-8063,43138621
Lanl2DZ	-387,75127143

Tableau III-22: Les énergies de formation relatives à l'usage de différents jeux de bases avec la fonctionnelle **B3PW91** dans le cas de la molécule du TBM.

Ayant identifié la base donnant le minimum d'énergie lors de l'optimisation de la molécule de TBM, il est impératif, de s'assurer si les coordonnées internes de la molécule suivent. Ceci dit, nous avons dressé les tableaux III-23, 24 et 25 afin de calculer l'accord entre le calcul théorique et l'expérience concernant : les longueurs et angles de liaison et les angles dièdre dans la molécule de TBM.

La conformation moléculaire la plus stable est obtenue avec une symétrie C_{3h} où chacun des groupements méthyle présente une liaison C-H éclipsée dans le plan du cycle aromatique et orienté dans le même sens.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus sont très voisins à des données expérimentales. Globalement les longueurs de liaisons, ainsi que les angles de valence présentent un très bon accord n'accédant pas le 1% (tableaux III-23 et 24). Relativement, pour les trois liaisons C-C_m

entre le carbone du cycle aromatique et le carbone du groupe méthyle l'accord sur ces trois dernières liaisons est plus prononcé que celui des trois liaisons **C-Br** (en moyenne 0.41%), malgré que l'atome du Brome est plus lourd que l'atome du carbone. Ainsi, les angles de valence du cycle face au brome et au groupe méthyle sont de 123.22° et 116.95° respectivement. De plus, les valeurs des angles dièdres relatives à tous les atomes lourds de la molécule (carbone et de brome) trouve qu'elle est plane (Tableau III-25). En fin, ils apparaît que chaque groupe méthyle à un hydrogène dans le plan de cycle aromatique.

Pour les groupes méthyles malgré que la liaison **C_m-H** dans le plan moléculaire est plus courte que les deux autres liaisons hors de plan (1.088Å et 1.094Å respectivement) tel que le donne l'expérience, l'accord dépasse le 1%. Ceci dit, les angles **C_{ar}-C_m-H** correspondant aux deux hydrogènes hors de plan présentent un accord meilleur avec l'expérience comparé à celui des deux autres hydrogènes hors du plan.

Liaisons (A°)	EXP (neutrons)	B3PW91 [6-31+G(d,p)]	Accord%
C2 C1	1,3914	1,3995	0,58
C3 C2	1,4006	1,4041	0,25
C4 C3	1,3954	1,3995	0,29
C5 C4	1,3997	1,4041	0,31
C6 C1	1,4035	1,4041	0,04
Br7 C1	1,8941	1,9048	0,56
Br8 C3	1,8953	1,9048	0,50
Br9 C5	1,9007	1,9048	0,22
C10 C2	1,4999	1,5013	0,09
H11 C10	1,0862	1,0948	0,79
H12 C10	1,0822	1,0948	1,16
H13 C10	1,0642	1,0884	2,27
C14 C4	1,4962	1,5013	0,34
H15 C14	1,0842	1,0948	0,98
H16 C14	1,0872	1,0948	0,70
H17 C14	1,0742	1,0884	1,32
C18 C6	1,496	1,5013	0,35
H19 C18	1,0802	1,0948	1,35
H20 C18	1,0802	1,0948	1,35
H21 C18	1,0772	1,0884	1,04
Accord moyen %			0,73

Tableau III-23: Comparaison entre les longueurs de liaison (A°) de TBM calculés avec la méthode B3PW91/6-31+G(d,p) et les résultats expérimentale de neutron.

Angles (°)	EXP (neutrons)	B3PW91 [6-31+G(d,p)]	Accord%
C3 C2 C1	115,72	115,948	0,20
C4 C3 C2	124,324	124,051	0,22
C5 C4 C3	115,704	115,948	0,21
C6 C1 C2	124,195	124,051	0,12
Br7 C1 C6	116,764	116,938	0,15
Br8 C3 C2	116,594	116,938	0,30
Br9 C5 C4	116,484	116,938	0,39
C10 C2 C1	123,204	123,243	0,03
H11 C10 C2	110,91	110,691	0,20
H12 C10 C2	110,61	110,691	0,07
H13 C10 C2	112,21	111,328	0,79
C14 C4 C3	123,474	123,243	0,19
H15 C14 C4	110,91	110,691	0,20
H16 C14 C4	110,31	110,691	0,35
H17 C14 C4	111,91	111,328	0,52
C18 C6 C1	121,044	120,807	0,20
H19 C18 C6	110,21	110,691	0,44
H20 C18 C6	111,11	110,691	0,38
H21 C18 C6	112,11	111,328	0,70
Accord moyen %			0,36

Tableau III-24: Comparaison entre les Angles de valences (°) de TBM calculés avec la méthode B3PW91/6-31+G(d,p) et les résultats expérimentale des neutrons.

Angles dièdres	Valeurs (°)	Angles dièdres	Valeurs (°)
C4 C3 C2 C1	0.000	H13 C10 C2 C1	180.000
C5 C4 C3 C2	0.000	C14 C4 C3 C2	180.000
C6 C1 C2 C3	0.000	H15 C14 C4 C3	-59.245
Br7 C1 C6 C5	180.000	H16 C14 C4 C3	59.245
Br8 C3 C2 C1	180.000	H17 C14 C4 C3	180.000
BR9 C5 C4 C3	180.000	C18 C6 C1 C2	180.000
C10 C2 C1 C6	180.000	H19 C18 C6 C1	120.754
H11 C10 C2 C1	-59.245	H20 C18 C6 C1	-120.754
H12 C10 C2 C1	59.245	H21 C18 C6 C1	0.000

Tableau III-25: Angles dièdres en (°) calculés avec la méthode B3PW91/6-31+G(d,p) pour la molécule de TBM.

III-4.1-c Usage de la fonctionnelle B3LYP

Les résultats de calculs de la méthode de B3LYP utilisant les jeux de base : STO-3G, Lanl2DZ, 3-21G, 3-21G*, 3-21G**, 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p) et 6-31+G(d,p), sont donnés dans l'annexe A, Ces calculs indique que la géométrie la plus stable pour la molécule de TBM correspond à une énergie de formation minimale $E = -8063,607759$ u.a associée à la base 6-31+G(d,p). Dans le Tableau III-26 sont représentées tous les énergies de formation en fonction de la base associée.

Jeu de base	Energie de formation (u.a) (1u.a=27,21eV)
STO-3G	-7982.163602
3-21G	-8031,905541
3-21G*	-8032,613647
3-21**	-8032,64696
6-31G	-8063,041113
6-31G(d)	-8063,312188
6-31G(d,p)	-8063,525604
6-31+G(d,p)	-8063,607759
Lanl2DZ	-387,8048072

Tableau III-26: Energies de formation correspondant à différents jeux de bases avec la fonctionnelle **B3LYP** dans la conformation moléculaire de TBM.

Les résultats obtenus par la fonctionnelle B3LYP/6-31+G(d,p) relatifs aux angles dièdres sont regroupés dans le Tableau III-29. Elle confirme de plus que, pour les groupes méthyles un hydrogène est toujours dans le plan du cycle aromatique. Ceci valide que le groupe de la symétrie moléculaire de **TBM** est bien le C_{3h} .

Comparait aux deux premières fonctionnelles, les valeurs des longueurs de liaison et les angles de valence des atomes lourds dans la molécule isolée de TBM sont éloignés des valeurs standard à l'échelle moléculaire. En conclusion, dans nos tableaux, les écarts moyens proches de 1% sur les ces liaisons et ces angles (Tableaux-27 et 28) nous éloignent de la conformation moléculaire expérimentale donnée par la diffraction des neutrons à basse température. Selon les tableaux précédents, sur les liaisons $C-C_m$, l'accord de 7% est équivalent à une erreur de 10^{-2} Å acceptable sur des distances en Å à l'échelle moléculaire. Par contre, pour les liaisons

C-Br avec un accord moyen de 1.3% (précision de 3.10^{-2} Å) se trouvent très décalées voir rejetées.

Les déviations notées sur les longueurs de liaison se répercutent directement sur les angles de valence du cycle face au brome et au groupe méthyle dont les écarts moyens sont de 2% et 1,9% respectivement. Ceci signifie une précision de $2,4^\circ$ ce qui est énorme à l'échelle moléculaire. A savoir que, ce désaccord ne disparaît pas pour les longueurs C-C_{ar} et C-Br en utilisant le même jeu de base mais très étendue (plus de polarisation) et précisément la base 6-31+G(3df,p). les valeurs recalculées des longueurs de liaison et des angles de valences présentent une plus grande déviations par rapport à celles observées expérimentalement (voir l'annexe A).

Liaisons (A°)	EXP (neutrons)	B3LYP [6-31+G(d,p)]	%
C2 C1	1,3914	1,4065	1,09
C3 C2	1,4006	1,4016	0,07
C4 C3	1,3954	1,4065	0,80
C5 C4	1,3997	1,4016	0,14
C6 C1	1,4035	1,4016	0,14
Br7 C1	1,8941	1,9225	1,50
Br8 C3	1,8953	1,9225	1,44
Br9 C5	1,8999	1,9225	1,19
C10 C2	1,4999	1,5073	0,49
H11 C10	1,0862	1,0947	0,78
H12 C10	1,0822	1,0947	1,16
H13 C10	1,0642	1,0874	2,18
C14 C4	1,4962	1,5073	0,74
H15 C14	1,0842	1,0947	0,97
H16 C14	1,0872	1,0947	0,69
H17 C14	1,0742	1,0874	1,23
C18 C6	1,496	1,5073	0,76
H19 C18	1,0802	1,0947	1,34
H20 C18	1,0802	1,0947	1,34
H21 C18	1,0772	1,0874	0,95
Accord moyen %			0,95

Tableau III-27: Comparaison entre les longueurs de liaison (A°) de TBM calculées avec la méthode B3LYP/6-31+G(d,p) et les résultats expérimentaux de neutrons.

Angles (°)	EXP (neutrons)	B3LYP [6-31+G(d,p)]	Accord %
C3 C2 C1	115,72	115,896	0,15
C4 C3 C2	124,32	124,104	0,18
C5 C4 C3	115,7	115,896	0,17
C6 C1 C2	124,2	124,104	0,07
Br7 C1 C6	116,76	118,96	1,88
Br8 C3 C2	116,59	118,96	2,03
Br9 C5 C4	116,48	118,96	2,13
C10 C2 C1	123,2	120,841	1,92
H11 C10 C2	110,91	110,688	0,20
H12 C10 C2	110,61	110,688	0,07
H13 C10 C2	112,21	110,392	2,33
C14 C4 C3	123,47	120,841	2,13
H15 C14 C4	110,91	110,688	0,20
H16 C14 C4	110,31	110,688	0,34
H17 C14 C4	111,91	111,392	0,46
C18 C6 C1	121,04	123,263	1,83
H19 C18 C6	110,21	110,688	0,43
H20 C18 C6	111,11	110,688	0,38
H21 C18 C6	112,11	111,392	0,64
Accord moyen %			0,91

Tableau III-28: Comparaison entre les Angles de valences (°) de TBM calculés avec la méthode B3LYP/6-31+G(d,p) et les résultats expérimentale de neutron.

Angles dièdres	Valeurs (°)	Angles dièdres	Valeurs (°)
C4 C3 C2 C1	0.0000	H13 C10 C2 C1	180.0000
C5 C4 C3 C2	0.0000	C14 C4 C3 C2	180.0000
C6 C1 C2 C3	0.0000	H15 C14 C4 C3	-59.2132
Br7 C1 C6 C5	180.0000	H16 C14 C4 C3	59.2132
Br8 C3 C2 C1	180.0000	H17 C14 C4 C3	180.0000
Br9 C5 C4 C3	180.0000	C18 C6 C1 C2	180.0000
C10 C2 C1 C6	180.0000	H19 C18 C6 C1	120.7867
H11 C10 C2 C1	-59.2132	H20 C18 C6 C1	-120.7867
H12 C10 C2 C1	59.2132	H21 C18 C6 C1	0.0000

Tableau III-29: Angles dièdres en (°) calculés par la méthode B3LYP/6-31+G(d,p) dans la molécule de TBM.

III-4.4 Etude comparative des résultats donnés par les méthodes MQ

Cette partie du travail est concernée à la sélection de la méthode la plus appropriée pour le calcul théorique des fréquences de vibrations des modes internes dans la molécule de TBM. Une comparaison complète d'optimisation de la conformation moléculaire par les méthodes MP2, MPW1PW91, B3PW91 et B3LYP. Les résultats du calcul et les données expérimentales sont illustrés dans les tableaux III-30 et 31.

A première vue, toutes les méthodes théoriques donne une géométrie stable avec le groupe ponctuel moléculaire C_{3h} , et chaque groupe méthyle met un de ses hydrogènes dans le plan du cycle aromatique dans le même sens.

D'une manière générale, les valeurs calculées des longueurs des liaisons C-H dans les méthyles sont légèrement supérieures à celles trouvées expérimentalement, avec des accords moyens de l'ordre de 0.80% avec **MP2**, 1.10% avec **MPW1PW91**, 1.20% avec **B3PW91** et 1.20% avec la méthode **B3LYP**.

Le tableau III-30 montre que les deux méthodes **MP2** et **B3LYP** donne une grande déviation des longueurs de liaisons relatives aux atomes lourds, et principalement, la liaison C-Br évaluée à 1.9157\AA et 1.9225\AA respectivement, pour une valeur observée de 1.89\AA .

Par contre, les deux autres fonctionnelle **MPW1PW91** et **B3PW91** donnent des valeurs de liaisons très voisines des valeurs expérimentales. Entre ces deux derniers, la fonctionnelle **MPW1PW91** est la plus précise vu qu'elle donne le meilleur accord (**0,50%**) avec l'expérience (tableau III-30).

Dans le tableau III-31, il est important de mentionner que ; contrairement aux longueurs de liaisons; nous avons notés que les calculs des angles de valences par les méthodes MP2, MPW1PW91 et B3PW91 sont d'autant plus proches de données expérimentales (accord moyen 0,36%), en omettant les deux méthodes PM3 et B3LYP selon l'argumentation précédente. De plus, des trois méthodes retenues, la fonctionnelle MPW1PW91 est la plus adéquate avec l'accord le plus faible (**0,35%**) correspondant à une harmonisation quasiment totale des angles de valences entre le calcul et l'expérience.

Liaisons (A°)	Exp (neutrons)	PM3	MP2	MPW1PW91	B3PW91	B3LYP
C2 C1	1,3914	1,3844	1,4022	1,392	1,3995	1,4065
C3 C2	1,4006	1,3955	1,4058	1,401	1,4041	1,4016
C4 C3	1,3954	1,3844	1,4022	1,396	1,3995	1,4065
C5 C4	1,3997	1,3955	1,4058	1,401	1,4041	1,4016
C6 C1	1,4035	1,3955	1,4058	1,399	1,4041	1,4016
Br7 C1	1,8941	1,8692	1,9157	1,899	1,9048	1,9225
Br8 C3	1,8953	1,8692	1,9157	1,899	1,9048	1,9225
Br9 C5	1,9007	1,8692	1,9157	1,899	1,9048	1,9225
C10 C2	1,4999	1,4808	1,5028	1,499	1,5013	1,5073
H11C10	1,0862	1,0994	1,0897	1,093	1,0948	1,0947
H12C10	1,0822	1,0994	1,0897	1,093	1,0948	1,0947
H13C10	1,0642	1,0972	1,0836	1,087	1,0884	1,0874
C14 C4	1,4962	1,4808	1,5028	1,499	1,5013	1,5073
H15C14	1,0842	1,0994	1,0897	1,093	1,0948	1,0947
H16C14	1,0872	1,0994	1,0897	1,093	1,0948	1,0947
H17C14	1,0742	1,0972	1,0836	1,087	1,0884	1,0874
C18 C6	1,496	1,4808	1,5028	1,499	1,5013	1,5073
H19C18	1,0802	1,0994	1,0897	1,093	1,0948	1,0947
H20C18	1,0802	1,0994	1,0897	1,093	1,0948	1,0947
H21C18	1,0772	1,0972	1,0836	1,087	1,0884	1,0874
Accord moyen %		1,29	0,66	0,50	0,73	0,95
Groupe ponctuel		C_{3h}	C_{3h}	C_{3h}	C_{3h}	C_{3h}

Tableau III-30: Longueurs de liaison (Å), dans la conformation moléculaire de TBM, calculées par les méthodes PM3, MP2, MPW1PW91, B3PW91 et B3LYP.

Angles (°)	Exp (neutrons)	PM3	MP2	MPW1PW91	B3PW91	B3LYP
C3 C2 C1	115,76	116,407	115,769	116,0141	115,948	115,896
C4 C3 C2	124,24	123,593	124,231	123,9859	124,051	124,104
C5 C4 C3	115,76	116,407	115,769	116,0141	115,948	115,896
C6 C1 C2	124,24	123,593	124,231	123,9859	124,051	124,104
Br7 C1 C6	116,60	115,377	116,524	119,0612	116,938	118,96
Br8 C3 C2	116,60	115,377	116,523	116,9529	116,938	118,96
Br9 C5 C4	116,60	115,377	116,523	116,9529	116,938	118,96
C10C2 C1	123,27	124,408	123,749	123,2242	123,243	120,841
H11C10C2	110,75	110,275	110,191	110,6453	110,691	110,688
H12C10C2	110,74	110,275	110,192	110,6453	110,691	110,688
H13C10C2	112,12	112,871	111,313	111,3277	111,328	110,392
C14 C4 C3	123,27	124,408	123,750	123,2242	123,243	120,841
H15C14C4	110,75	110,275	110,192	110,6453	110,691	110,688
H16C14C4	110,74	110,275	110,190	110,6453	110,691	110,688
H17C14C4	112,12	112,871	111,313	111,3277	111,328	111,392
C18 C6 C1	121,04	119,185	120,482	121,7442	120,807	123,263
H19C18C6	110,75	110,275	110,191	110,6453	110,691	110,688
H20C18C6	110,74	110,275	110,191	110,6453	110,691	110,688
H21C18C6	112,12	112,871	111,313	111,5277	111,328	111,392
Accord moyen %		0,74	0,38	0,35	0,36	0,91

Tableau III-31: Angles de valences (°), dans la conformation moléculaire de TBM, calculées par les méthodes PM3, MP2, MPW1PW91, B3PW91, et B3LYP.

A partir de l'étude comparative précédente, la fonctionnelle MPW1PW91/6-31+G(d,p) donne la meilleure conformation moléculaire de TBM, la comparaison entre les énergies de formation de la molécule obtenus par les différentes méthodes utilisées confirme bien ce choix.

Le tableau III-32 illustre bien que la conformation moléculaire obtenue par la fonctionnelle MPW1PW91 présente la plus grande stabilité avec une énergie de formation minimale.

Méthode quantique	Jeu de base	Energie de formation (u.a.) (1u.a=27,21eV)
MP2	6-31+G(d,p)	-8055,814323
B3PW91	6-31+G(d,p)	-8063,43138621
MPW1PW91	6-31+G(d,p)	-8064,00467035
B3LYP	6-31+G(d,p)	-8063,607759

Tableau III-32: Energie de formation correspondant aux différentes méthodes quantiques utilisées dans la conformation moléculaire de TBM.

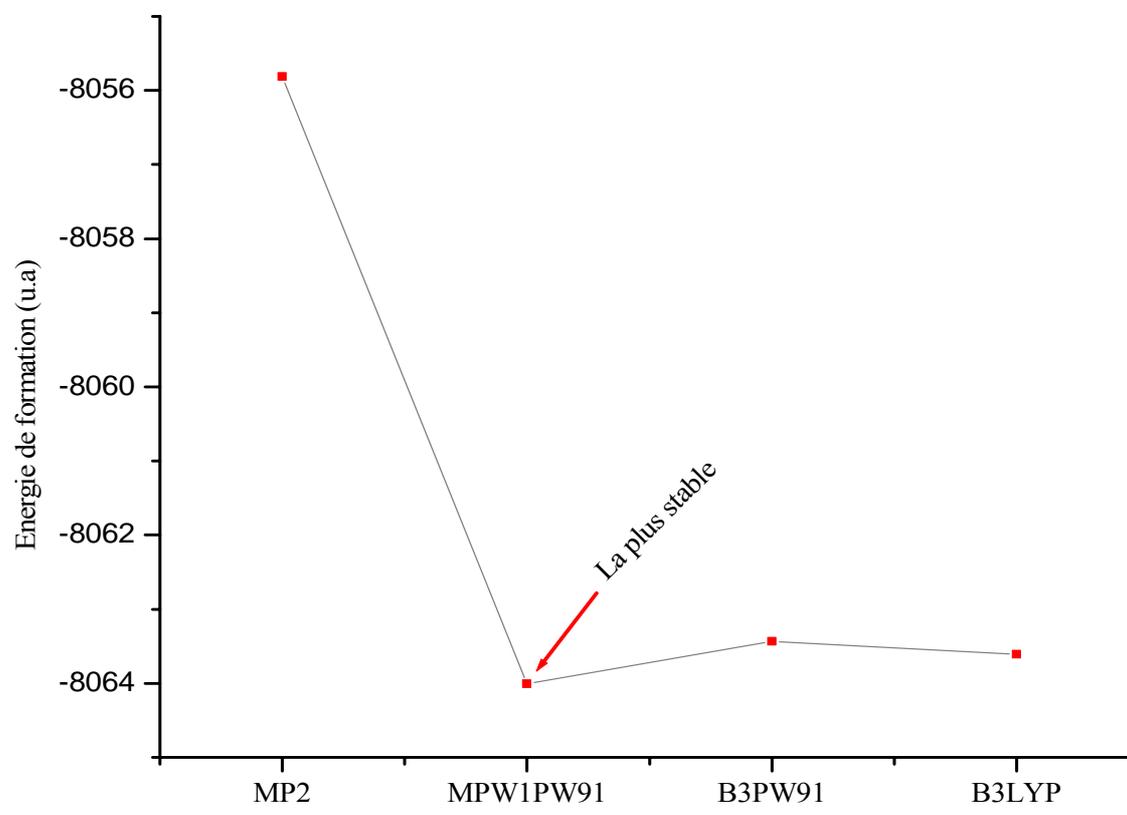


Figure III-08: Comparaison des Energie de formation correspondant aux différentes méthodes quantiques utilisées dans la conformation moléculaire de TBM.

III-5 Calcul de la barrière de Potentiel interne s'opposant à la réorientation des CH₃ avec l'ADF dans le TBM

Avant d'entamer l'étude des modes internes dans le TBM nous avons optimisé la géométrie moléculaire en fixant l'orientation relative d'un méthyle (CH₃) choisi au départ. Cette orientation est définie par l'angle α que fait la liaison C-H du méthyle sonde avec le plan moléculaire en gardant les deux autres CH₃ de la molécule orientés avec une liaison C-H dans le plan du cycle.

L'estimation par le calcul de chimie quantique **ADF** (Amsterdam Density Functional) [55] de la barrière de potentiel gênant la réorientation de l'un de ces groupes CH₃ dans le TBM nous permet de déceler d'autre point, d'équilibre pour les méthyles, équivalents à des positions avec un minimum d'énergie et en conséquence d'éventuelles conformations moléculaires du point de vu théoriquement.

Selon la courbe Figure III-09, la forme du potentiel que voit le méthyle est de symétrie trois ou le minimum de l'énergie de formation est obtenu avec $\alpha = 0^\circ$, conformément à ce que donne l'expérience. A savoir que dans le calcul, chaque proton, comme les autres atomes, est considéré comme une particule parfaitement localisée dans l'espace.

La faible hauteur de cette barrière de potentiel (composante intramoléculaire) ne reproduit pas les niveaux d'énergie torsionnels des différents méthyles, d'où la nécessité de rajouter au potentiel calculé la composante intermoléculaire.

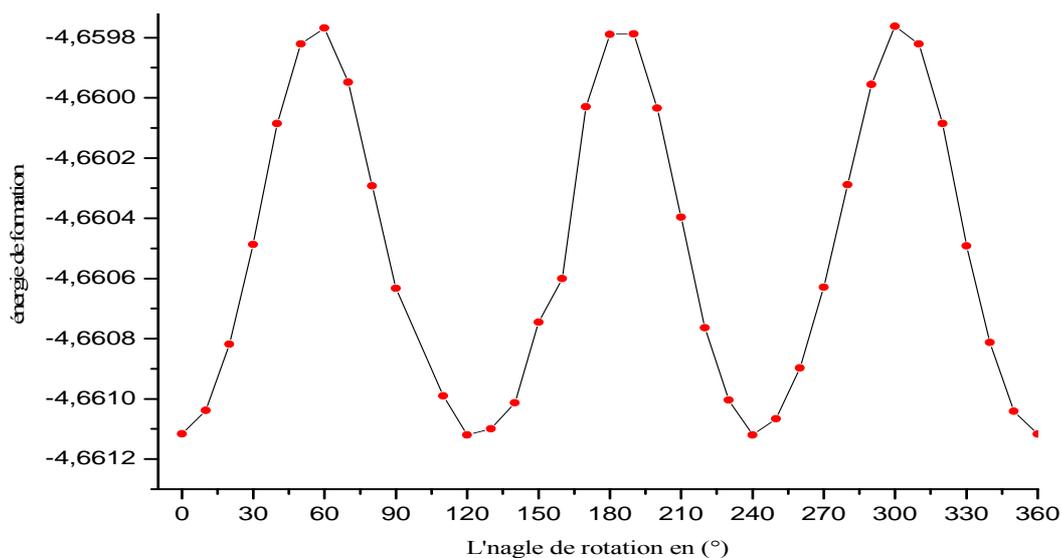


Figure III-09 : Puit de potentiel, gênant la réorientation des groupes méthyles dans le TBM, calculé par l'ADF.

III-06 CONCLUSION

Lors de l'optimisation de la géométrie de la molécule de TBM, nous avons fait appel aux méthodes de calcul basées sur la chimie quantique qui sont : PM3, MP2 et DFT (MPW1PW91 B3PW91 et B3LYP avec des jeux de base différentes) et nous avons conclu que :

- ☑ Dans tous les cas, la conformation moléculaire calculée par les méthodes citées ci-dessus donne une géométrie stable avec un groupe ponctuel C_{3h} , avec un hydrogène dans le plan orienté dans le même sens pour les trois groupes méthyles CH_3 .
- ☑ La variation de l'énergie de la formation de la molécule de TBM en fonction avec la rotation d'un méthyle autour de son axe ternaire montre que la position du minimum d'énergie correspond à la conformation aux chaque méthyle ait un hydrogène dans plan moléculaire.
- ☑ Les résultats de calcul de la conformation moléculaire comparait aux données expérimentales impose l'usage de la DFT par la fonctionnelle MPW1PW91 avec la base 6-31+G(d,p) pour notre produit.
- ☑ Ce dernier choix est d'une grande importance car nous allons fonder la suite de notre travail dessus. Cette suite est réservée au calcul des modes de vibrations internes du TBM dont les attributions en dépendent.

CHAPITRE IV

Calcul et attribution des modes de vibration internes du 1,3,5,tribromo-2,4,6triméthyle-benzène (TBM)

IV-1 Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre l'étude expérimentale des propriétés vibrationnelles du tribromométhylène (TBM) en faisant appel aux méthodes de mécanique quantique par l'intermédiaire du programme Gaussian 03 [50]. Le but essentiel de cette partie du travail est d'assigner l'ensemble des modes de vibration internes du tribromométhylène TBM obtenus par la diffraction inélastique des neutrons entre 50 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} , en se servant des spectres d'absorption infrarouge (IR) et de la diffusion Raman obtenus en général à basse température. Pour faciliter la sélection et le dépouillement des modes de part leur symétries, nous avons pris en considération le groupe ponctuel de la molécule d'où leurs activités en IR et au Raman et nous nous sommes servis des calculs théorique des fréquences des modes internes basées à la fois sur les méthodes semi empirique et de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

Dans le chapitre précédent, l'objectif visé était: l'obtention d'une conformation moléculaire calculée similaire à celle donné par l'expérience. Cette condition, étant vérifiée, témoigne que l'environnement moléculaire est bien reproduit d'où l'enchaînement du calcul des fréquences de vibrations internes de la molécule de TBM. Les calculs d'optimisation ont été effectués en utilisant différentes méthodes théorique de chimie quantique. La meilleure optimisation a été donnée par la DFT en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 avec la base 6-31+G(d,p). De ce calcul, la conformation moléculaire retenue avec l'énergie de formation la plus petite donne une molécule de symétrie C_{3h} ayant des coordonnées internes en très bon accord avec l'expérience.

La conformation moléculaire calculée étant obtenu et le calcul des fréquences de vibrations effectué, il n'est question que de rajouter un support expérimental de données de spectroscopie vibrationnelles pour notre étude. De ce fait, nous avons réalisé des spectres Raman et infrarouge (IR) à températures ambiante 293K et à basse température 4K. En parallèle nous avons utilisé des données d'infrarouge lointain à 4K, et les données de diffraction inélastique neutrons à 14K [01] [21].

Avant d'entreprendre l'interprétation et l'attribution théorique des fréquences des modes de vibration internes obtenus dans la molécule du TBM, nous nous arrêtons au début sur une analyse très importants fondée sur la théorie des groupes à travers la table de caractère du groupe ponctuel C_{3h} qui n'est autre que le groupe de symétrie que porte la molécule du TBM.

IV-2 Symétries des modes de vibration dans le groupe ponctuel C_{3h}

Les différents éléments de symétrie que porte la molécule de TBM la range dans le groupe de symétrie C_{3h}. Cependant, son appartenance a ce groupe ponctuel lui associe les éléments de symétrie suivants: **I**, **2C₃**, **1σ_h**, **2S₃**. La molécule du TBM étant constitué de 21 atomes (N=21), elle possède 57 (=3N-6) modes de vibration internes. A l'aide de la table de caractère relative au groupe ponctuel C_{3h} et présenté dans le tableau IV-01 [43] et ayant le type de symétrie des modes internes impliqués, il est possible de retrouver la répartition des représentations réductibles Γ^{RR} et irréductibles Γ_i^{RI}.

C _{3h}	I	2C ₃	σ _h	2S ₃		
A'	1	1	1	1	R _z	x ² + y ² , z ²
E'	2	-1	2	-1	(x,y)	(x ² -y ² , xy)
A''	1	1	-1	-1	z	
E''	2	-1	-2	1	R _x , R _y	(xz, yz)

Tableau IV- 01: Table de caractères du groupe C_{3h}.

L'usage de l'équation (31) nous permet d'exprime la représentation réductible Γ^{RR} par :

$$\Gamma^{RR} = a_{A'} \cdot A' + a_{E'} \cdot E' + a_{A''} \cdot A'' + a_{E''} \cdot E'' \dots\dots\dots(82)$$

Le paramètre a_{Γ_i^{RI}}, équivalent à a_{A'}, a_{E'}, a_{A''}, a_{E''}, représente le nombre de répétition de chaque représentation irréductible dans la représentation réductible. Il est donné dans l'équation 32 par:

$$a_{\Gamma_i^{RI}} = \frac{1}{h} \sum_R n_c \cdot \chi_i^{RI}(R) \cdot \chi^{RR}(R)$$

Les valeurs des caractères χ^{RR}(R) pour la représentation réductible Γ^{RR} relative au groupe ponctuel C_{3h} et appliquée a la molécule du TBM, sont calculées en utilisation l'équation 33 et sont regroupés dans le tableau IV-02:

$$\chi^{RR}(R) = \pm N_R (1 + 2 \cos \theta)$$

N_R : Le nombre des atomes non déplacés par l'opération R.

C_{3h} R	I	2C₃	σ_h	2S₃
N_R	21	0	15	0
(1 + 2 cos θ)	3	$\left(1 + 2 \cos \frac{2\pi}{3}\right)$	1	$\left(-1 + 2 \cos \frac{2\pi}{3}\right)$
χ^{RR}(R)	63	0	15	0

Tableau IV-02: valeurs des caractères dans le groupe C_{3h} pour la molécule de TBM.

Le nombre de répétition d'un mode de même symétrie à des fréquences différentes est donné comme suit:

$$a_{A'} = \frac{1}{6}[(1 \times 1 \times 63) + (2 \times 1 \times 0) + (1 \times 1 \times 15) + (2 \times 1 \times 0)] = 13$$

$$a_{E'} = \frac{1}{6}[(1 \times 2 \times 63) + (2 \times (-1) \times 0) + (1 \times 2 \times 15) + (2 \times (-1) \times 0)] = 26$$

$$a_{A''} = \frac{1}{6}[(1 \times 1 \times 63) + (2 \times 1 \times 0) + (1 \times (-1) \times 15) + (2 \times (-1) \times 0)] = 8$$

$$a_{E''} = \frac{1}{6}[(1 \times 2 \times 63) + (2 \times (-1) \times 0) + (1 \times (-2) \times 15) + (2 \times 1 \times 0)] = 16$$

Finalement, l'expression de la représentation réductible de la molécule de TBM est donnée par :

$$\Gamma^{RR} = 13A' + 26E' + 8A'' + 16E'' \dots\dots\dots(83)$$

Dans cette molécule, parmi les soixante trois (3N avec N=21 atomes) degrés de liberté, les six degrés de liberté associés aux trois translations et aux trois rotations sont omises.

En conclusion, dans l'équation 83, il est question d'éliminer les représentations irréductibles associées à ces mouvements. Pour le faire, nous devons prendre en considération les deux dernières colonnes de la table de caractère du groupe ponctuel associé à la molécule de TBM et présentée dans le tableau IV-01. Des deux translations selon les axes OX et OY découle deux représentations irréductibles dégénérées de symétrie E', alors que de la translation selon l'axe OZ résulte une représentation irréductible singulière de symétrie A''. En conséquence, les translations selon les trois axes nous fournissent la représentation réductible de translation suivante :

$$\Gamma_{\text{tran}} = 2E' + A'' \dots\dots\dots(84)$$

Les représentations irréductibles pour les trois rotations autour des axes OX, OY et OZ sont au nombre de deux et de type E'' pour les deux rotations autour des axes OX et OY, et au nombre d'un avec la symétrie A' pour la rotation autour de l'axe OZ. Ainsi, la représentation réductible de rotation Γ_{rot} est exprimée par:

$$\Gamma_{\text{rot}} = 2E'' + A' \dots\dots\dots(85)$$

La représentation réductible de la vibration Γ_{vib} est obtenue en éliminant la contribution des translations et des rotations dans la représentation réductible totale Γ^{RR} :

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma^{RR} - [\Gamma_{\text{tran}} + \Gamma_{\text{rot}}] \dots\dots\dots(86)$$

De part cette réduction, il ne reste finalement que les représentations réductibles associées aux 57 modes normaux ou modes internes de vibration de la molécule de TBM. La représentation réductible proprement dite dans ce cas est donnée définitivement par :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 12A' + 24E' + 7A'' + 14E'' \dots\dots\dots(87)$$

A partir de l'expression de cette représentation réductible de vibration Γ_{vib} (équation 87), nous retenons les points essentiels suivants:

- Chaque mode de vibration ne peut être représenté que par une seule coordonnée normale Q. Ainsi, pour le TBM nous notons 57 coordonnées normales vibrationnelles.
- Parmi les 57 modes normaux de vibration de TBM, 36 modes sont relatifs aux vibrations des atomes dans le plan moléculaire et se partagent en deux types; l'un de symétrie A' au nombre de 12 modes et l'autre de symétrie E' au nombre de 24 modes.
- Les 21 modes avec des symétries de type A'' et E'' sont des modes de vibration hors du plan moléculaire. Ils se partagent en 7 modes singuliers du type A'' et 14 modes dégénérés avec une symétrie E''.

- En conclusion, dans la molécule de TBM, il y a 19 modes de vibration ayant des symétries partagées entre la symétrie A' et la symétrie A'' qui sont singuliers non dégénérés. Par contre, 19 modes de vibration sont des modes dégénérés (doublés) avec des symétries de vibration de type E' ou E''.

IV-3 Définition des coordonnées internes dans la molécule de TBM

L'interprétation et l'attribution des modes de vibration moléculaire sont d'autant plus simple à aborder si les coordonnées internes sont bien définies. Ainsi, nous avons partagé les coordonnées internes dans la molécule de TBM en deux :

- Les coordonnées internes propres au cycle aromatique.
- Les coordonnées internes propres au groupe méthyle CH₃.

Les coordonnées internes propres au cycle aromatique sont illustrées dans la figure IV-01. Pour représenter l'ensemble des mouvements des atomes de la molécule de TBM, nous associons :

- ⇒ Aux longueurs de liaison r (r_{C-C} , r_{C-C_m} , r_{C-Br}), les vibrations d'élongation dans le plan moléculaire (stretching), symbolisées par: ν_{CC} , ν_{CC_m} et ν_{CBr} .
- ⇒ Au angles de valence φ (φ_{C-C-C} , φ_{C-C-C_m} , φ_{C-C-Br}) dans le plan moléculaire, les vibrations de déformation angulaires symbolisées par: δ_{CCC} , δ_{CCC_m} et δ_{CCBr}
- ⇒ Et des angles dièdres τ et γ résultent des vibrations de torsion et de déformation angulaire hors du plan respectivement symbolisées par:

$$\tau_{CCC} = \tau_{CC}, \quad \gamma_{CCC_m} = \gamma_{CC_m} \text{ et } \gamma_{CCBr} = \gamma_{CBr}.$$

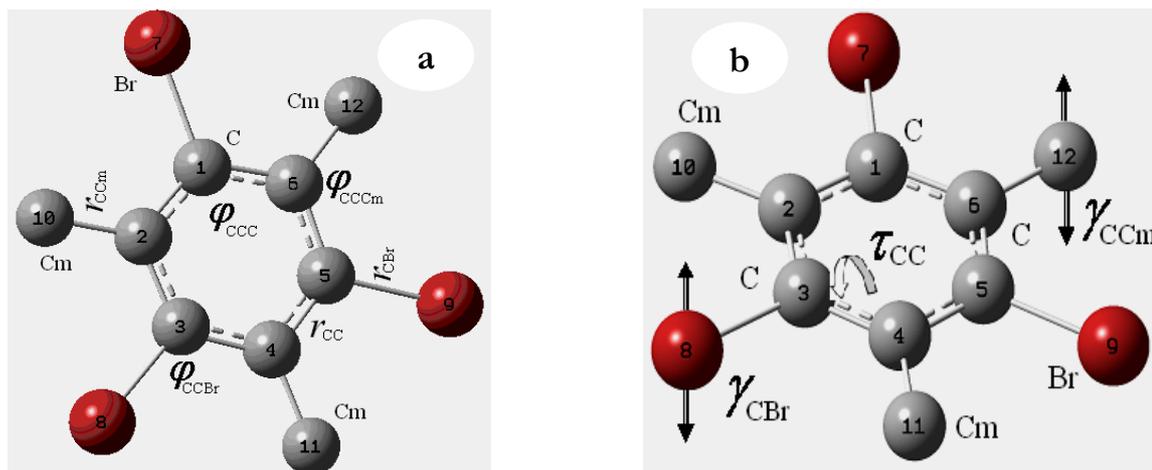


Figure IV-01 : Définition des coordonnées internes propres au cycle aromatique dans la molécule de TBM.

a) dans le plan moléculaire. b) hors du plan moléculaire.

Les coordonnées internes propre aux groupes méthyles CH_3 couvrent les mouvements de déformation angulaire et d'élongation de la liaison éclipsée C_m-H du groupe méthyle (liaison dans le plan moléculaire) et des deux autres liaisons situées à 120° l'une de l'autre (hors du plan moléculaire). Les modes de vibration dans un groupe méthyle sont des mouvements couplés entre ces coordonnées et sont classés comme suit :

- Les modes de torsion des liaisons C_m-H par rapport la liaison C-C.
- Les modes de balancement hors du plan moléculaire et dans le plan moléculaire, symétriques et antisymétriques.
- Les modes de déformation angulaire hors du plan et dans le plan moléculaire.
- Les étirements des liaisons C_m-H hors du plan et dans le plan moléculaire, symétriques et antisymétriques.

Ces coordonnées se présentent comme suit: 21 coordonnées de valence couvrant les variations des longueurs des liaisons, 21 coordonnées de déformation angulaire hors du plan relatives aux mouvements des atomes dans la direction perpendiculaire au plan moléculaire et 15 coordonnées de torsion des liaisons entre deux atomes.

En définitive, à l'aide de toutes ces coordonnées, nous avons répertorié 78 coordonnées internes pour décrire l'ensemble des mouvements de tous les atomes de la molécule isolée du benzène trisubstitués à 21 atomes qui est le tribromotriméthyle-benzène TBM. En conséquence, les modes internes sont représenter sans exception.

IV-4 Activité des modes internes du TBM en spectroscopies

Infrarouge (IR) et Raman

L'analyse de la table de caractère (Tableau IV-01) que satisfait la molécule de TBM, révèle que les moments dipolaires de transition des modes de vibrations ayant la symétrie de type A'' sont orientés selon l'axe C_3 de la molécule qui n'est autre que l'axe OZ (figure IV-03). Ils correspondent à des vibrations symétriques hors du plan de la molécule et sont actifs en infrarouge (IR). Par analogie, les vibrations de type E' ont des moments dipolaires de transition orientés perpendiculairement à l'axe C_3 . Donc, dans le plan OXY de la molécule de TBM et sont actifs en IR aussi.

En revanche, les moments dipolaires de transition des modes de vibrations ayant des symétries du type A' et du type E'' sont nuls. Ainsi, ils sont inactifs en spectroscopie infrarouge (IR). La figure IV-03 montre l'orientation des moments de transition pour les différents modes actifs en spectroscopie infrarouge. Des règles de sélection appliquées à la molécule de TBM découlent 30 modes internes (30 fréquences fondamentales) actives en infrarouge selon l'équation (87). A partir de cette dernière, ces fréquences ou plutôt ces modes internes sont partagés entre 24 modes de type E' et 6 modes de type A'' .

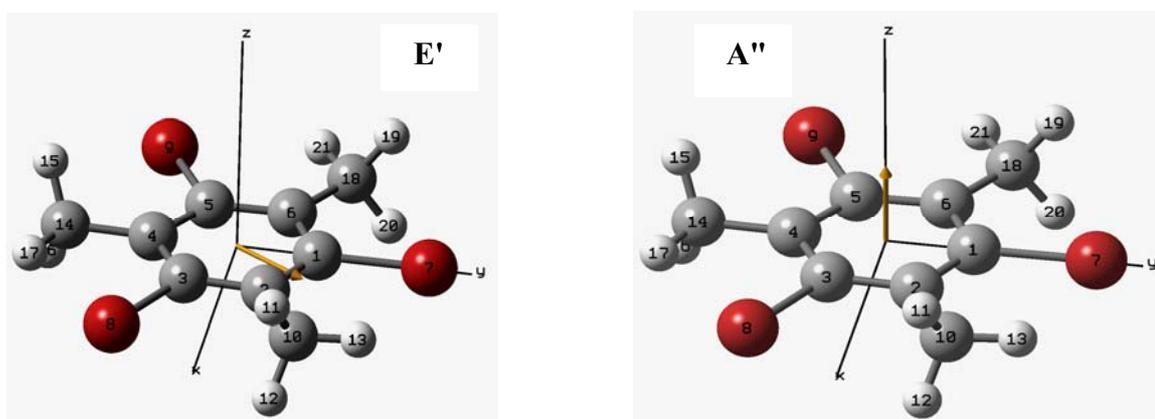


Figure IV-02 : Orientation des moments dipolaires de transition dans les modes de vibration de type E' et de type A'' .
(Le sens des flèches peut être inversé)

Par un raisonnement analogue : les modes des vibrations actives en Raman pour la molécule de TBM sont au nombre de 51 modes distribués de la manière suivante: 12 modes de type A' , 24 modes de type E' et 14 modes de type E'' .

Conclusion : En spectroscopie vibrationnelles, les modes internes associés à la molécule de TBM sont classés selon leurs activités spectroscopique comme suit : 6 modes actifs uniquement en InfraRouge, 26 modes actifs uniquement en Raman et le reste des $3N-6$ modes s'élevant à 25 modes sont actifs à la fois en Infrarouge et en Raman.

IV-5 Les spectres expérimentaux vibrationnels du TBM

IV-5.1 Les spectres expérimentaux

En spectroscopie InfraRouge (IR), la réponse du tribromomésithylène TBM en poudre à 293K dans le domaine de l'IR proche est donnée par la figure IV-03. De plus, sa réponse dans l'IR moyen à 16K se résume dans la figure IV-04 et sa réponse en IR lointain à 16K se traduit par la figure IV-05.

De même, le spectre de diffusion Raman à la température de 4,2K est présenté dans la figure IV-06. A la fin de cet aperçu expérimental, nous nous servons du spectre qui porte la réponse vibrationnelle entière de la molécule de TBM de part sa sensibilité et sa précision. Ce spectre n'est autre que celui donné par la diffusion inélastique des neutrons à la température de 2K (figure IV-07).

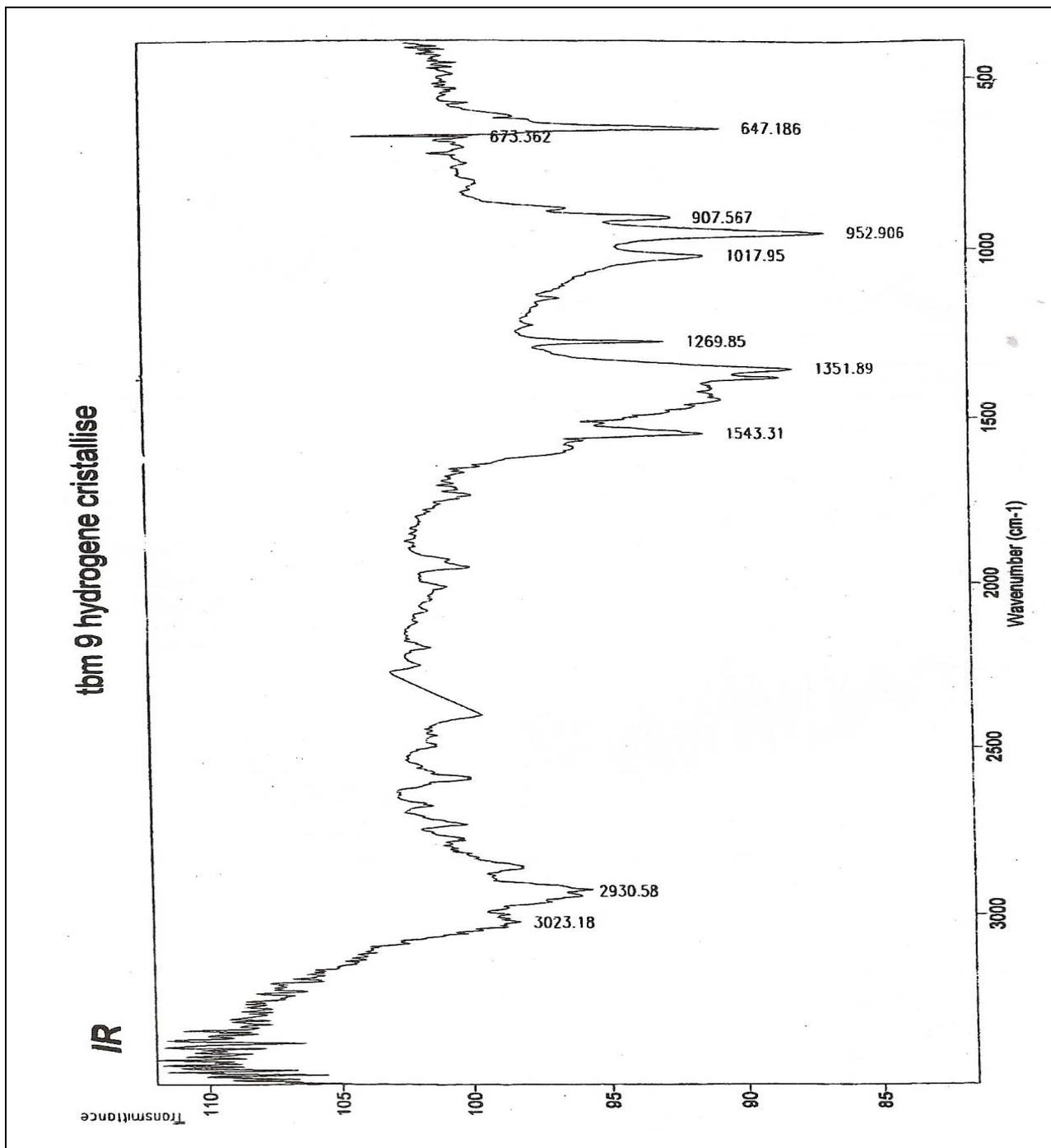


Figure IV-03 : Spectrogramme de l'IR proche de TBM (en poudre) à 293K.

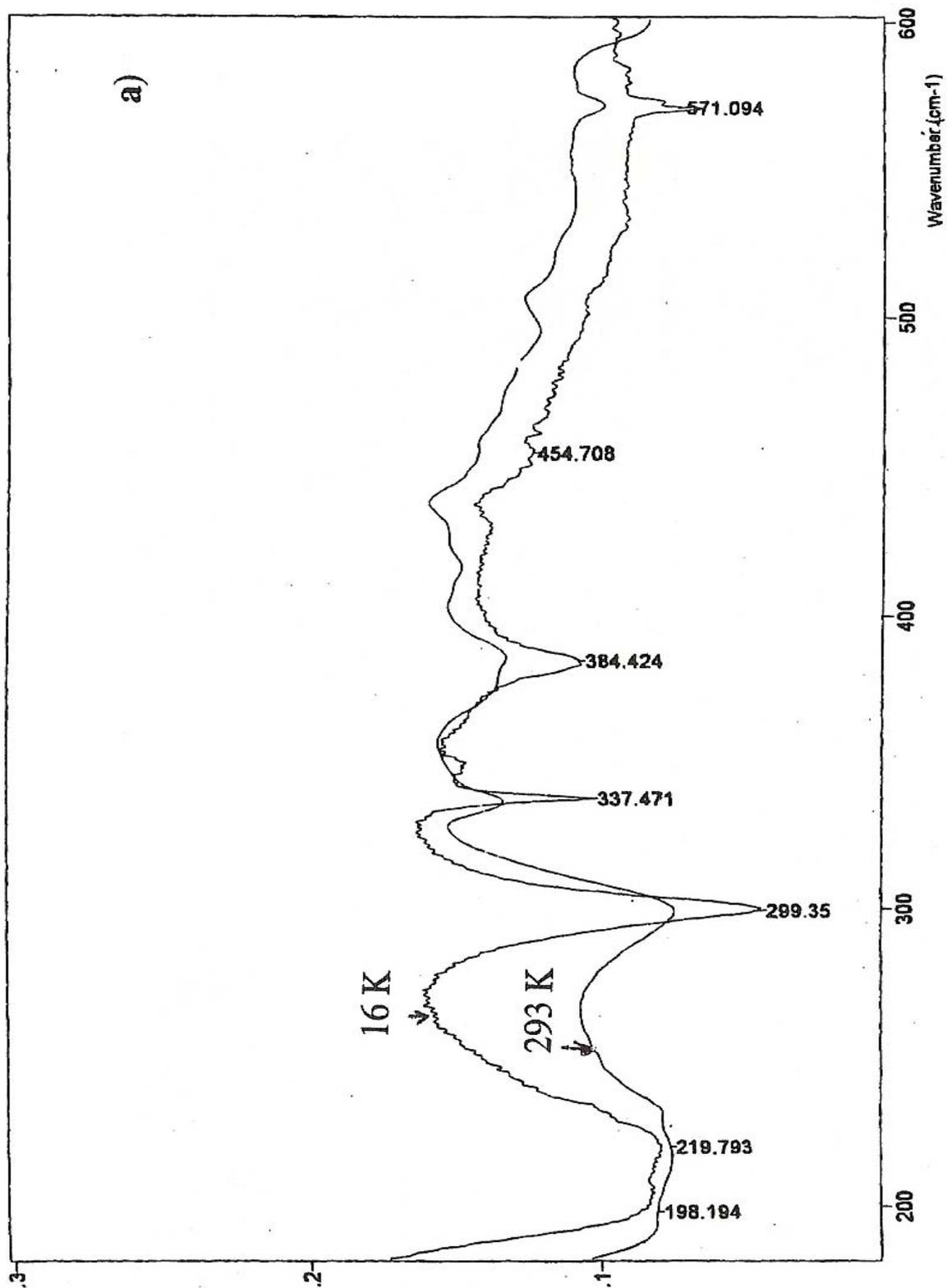


Figure IV-04 : Spectrogramme de l'IR moyen de TBM (en poudre) à 16K et 293K.

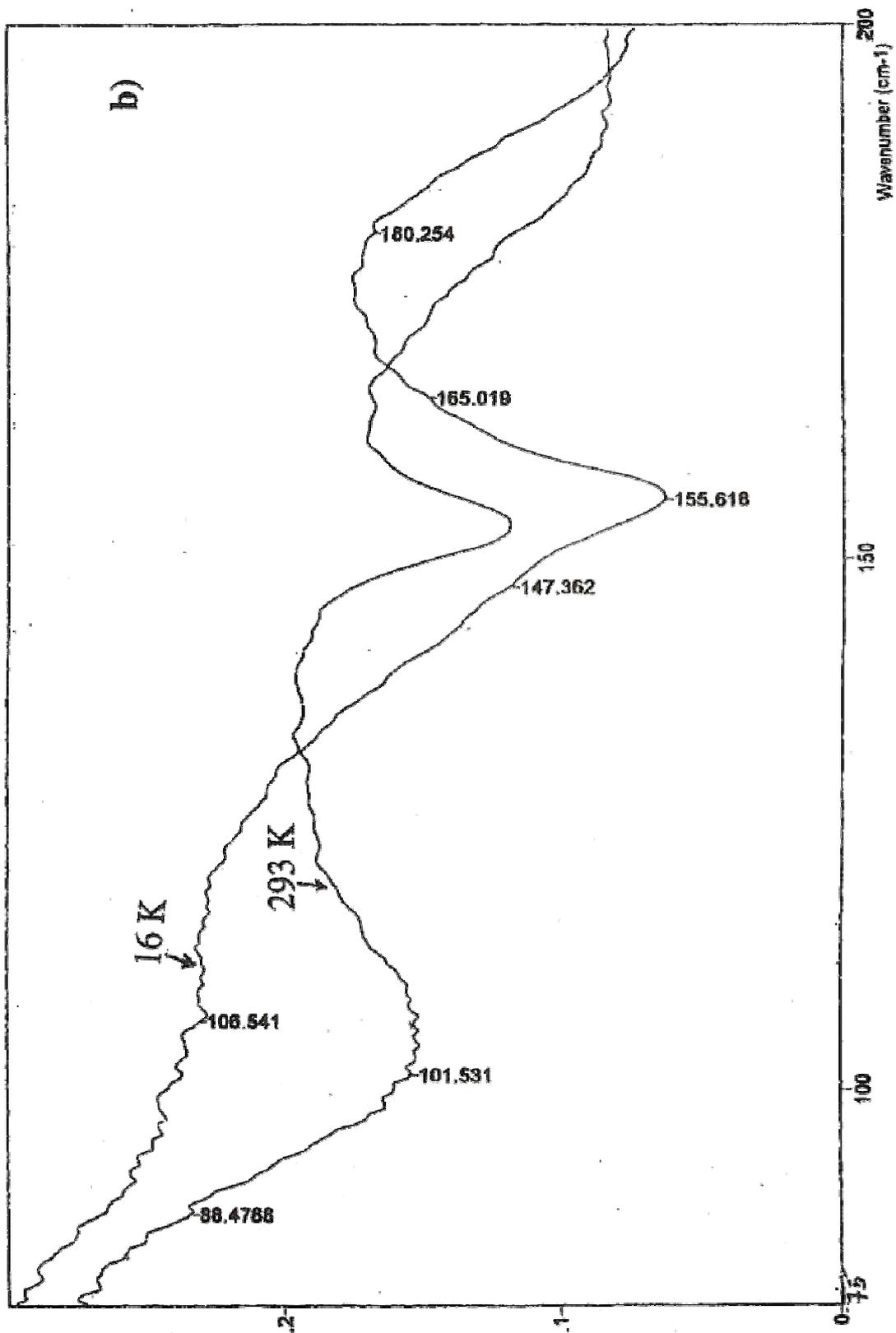


Figure IV-05 : Spectrogramme de l'IR lointain de TBM (en poudre) à 16K et 293K.

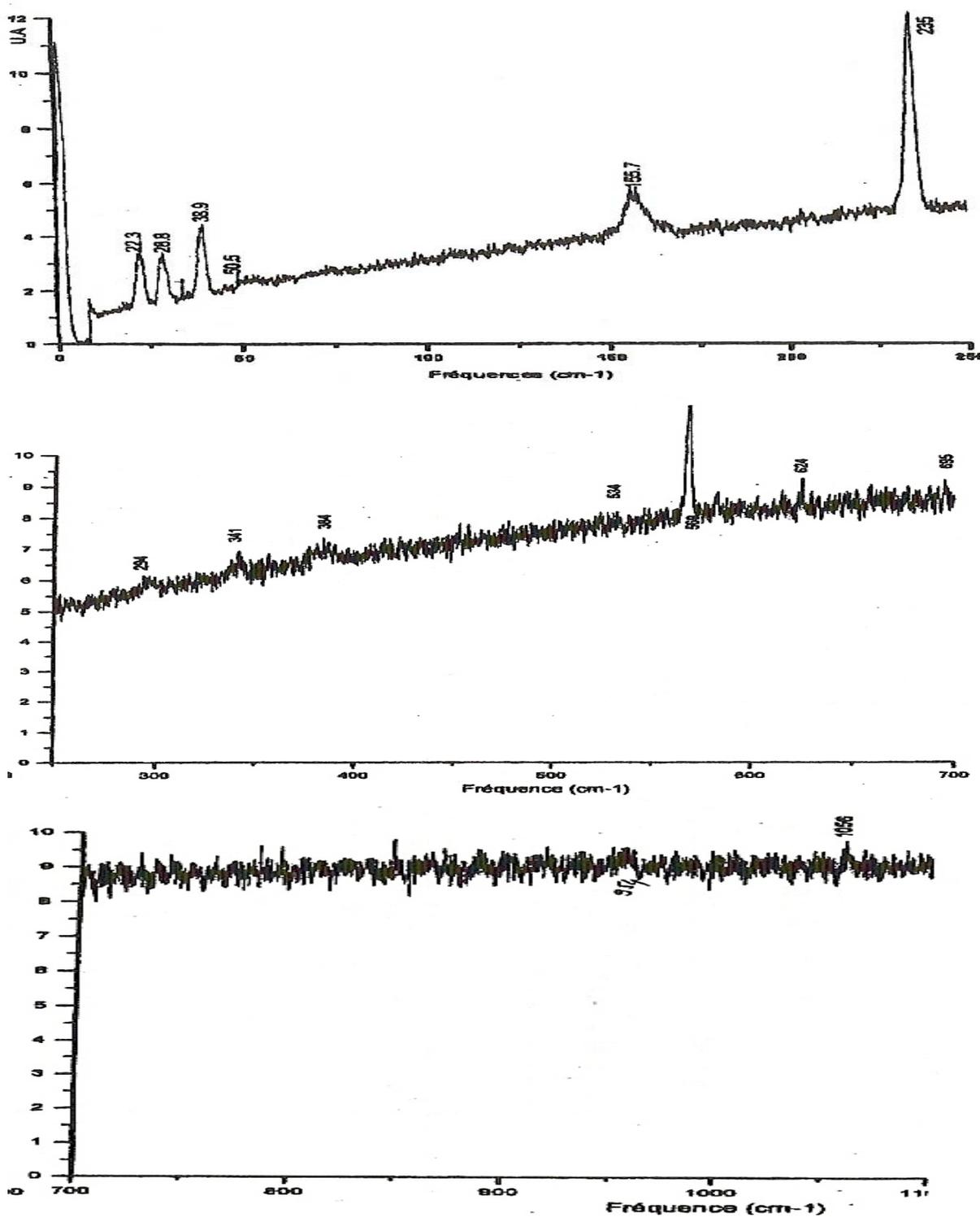


Figure IV-06.a : Spectre Raman de TBM entre 0 et 1100 cm^{-1} à 4K.

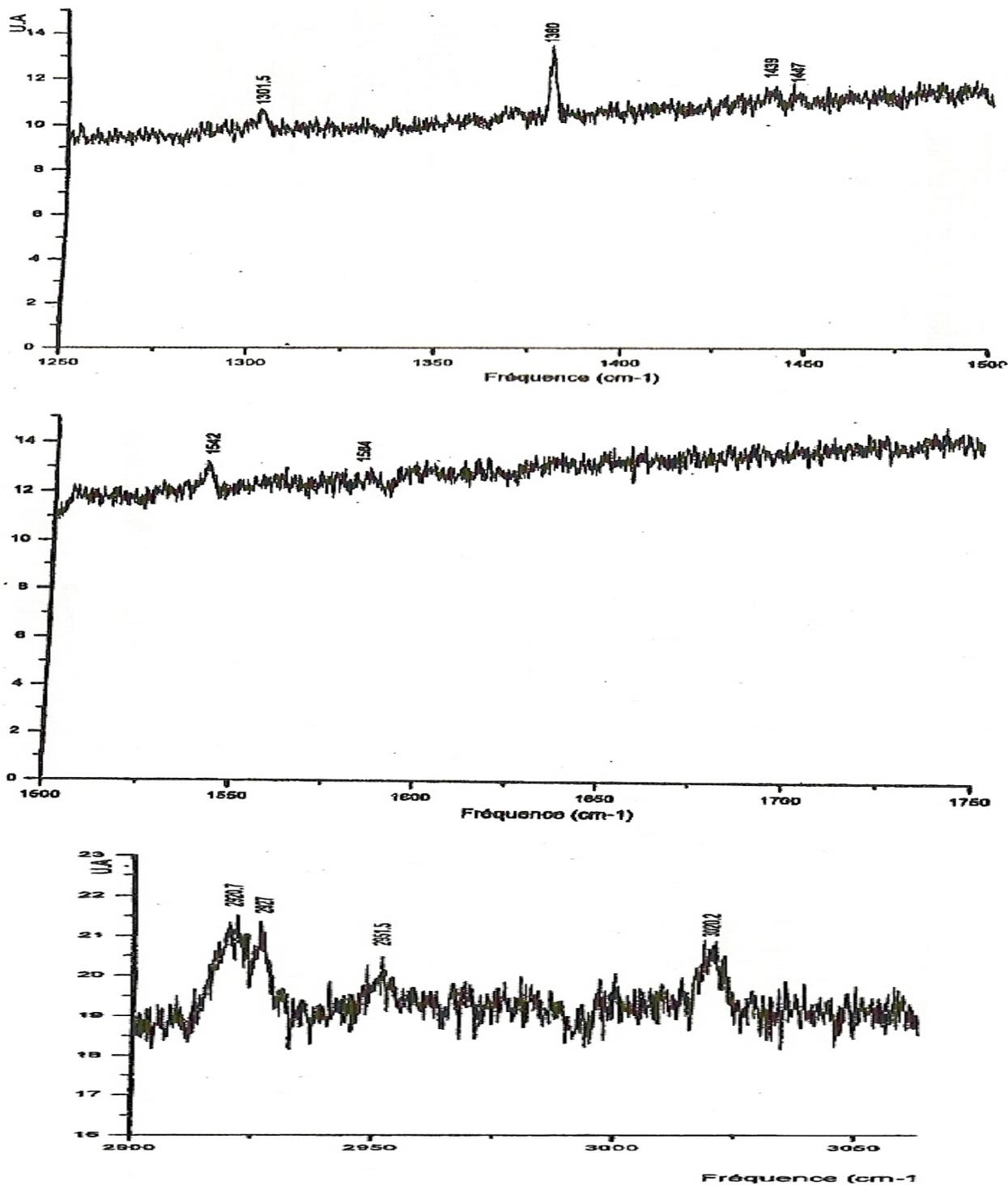


Figure IV-06.b : Spectre Raman de TBM entre 1250 et 3050 cm^{-1} à 4K.

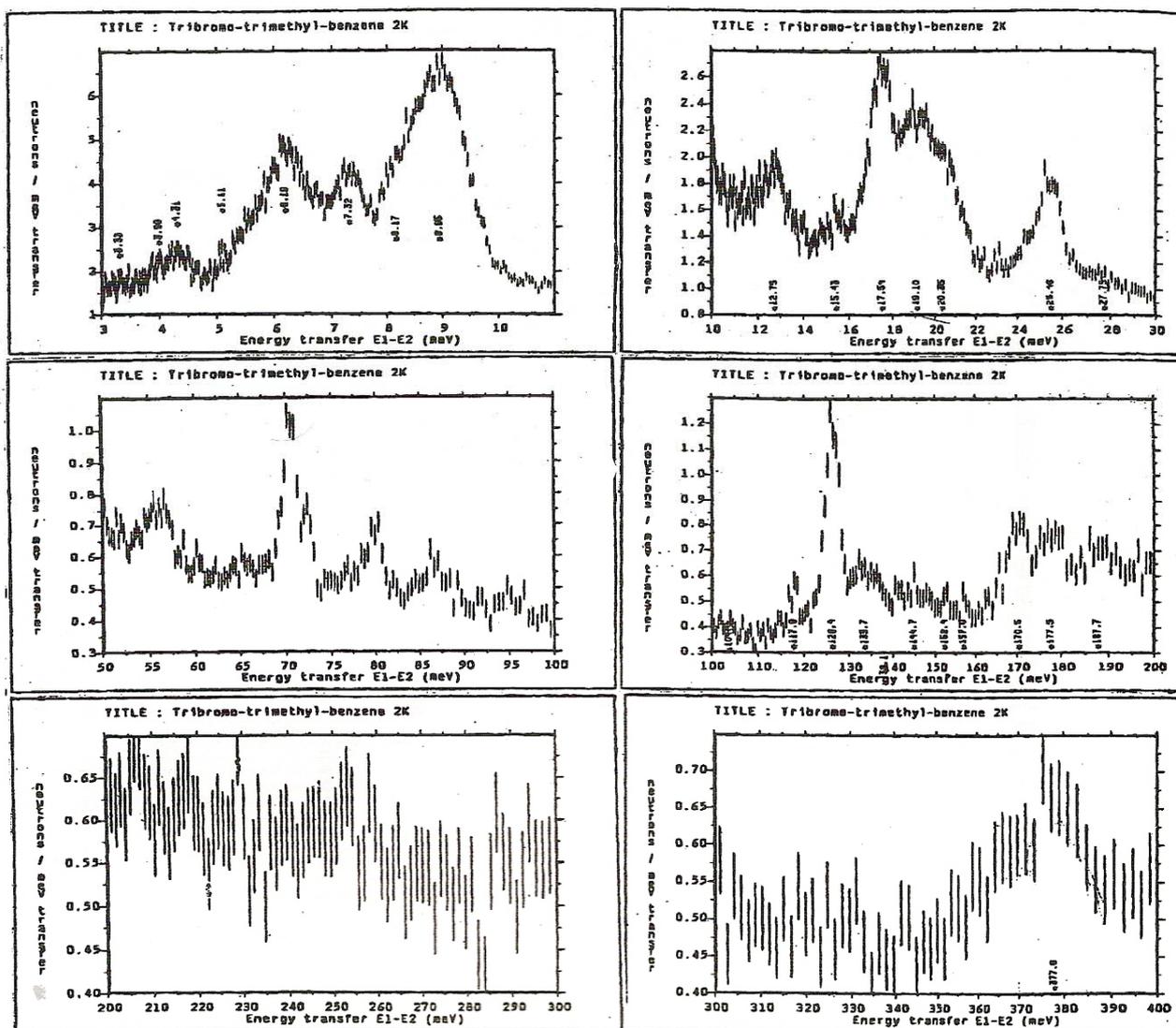


Figure IV-07 : Spectre de diffusion inélastique des neutrons de TBM à la température de 2K.

IV-5.2 Les spectres simulés -calculés-

La reproduction simulée du spectre de diffusion neutronique, sans les vibrations harmoniques de combinaison, est obtenue en calculant les fréquences des vibrations internes (fréquences des modes normaux) de la molécule étudiée en utilisant la DFT par la fonctionnelle MPW1PW91/6-31+G(d,p). Dans ce calcul, nous nous sommes intéressés aux données suivantes :

- L'ensemble des 57 modes internes de vibration de la molécule de TBM avec leurs symétries.
- La simulation du spectre IR à la température de 0K (Figure IV-08).
- La simulation du spectre de diffusion Raman à la température de 0K (Figure IV-09).

A noter que nous joindrons les mêmes données obtenues par la méthode semi empirique PM3 (Figure IV-10) respectivement, à titre comparatif.

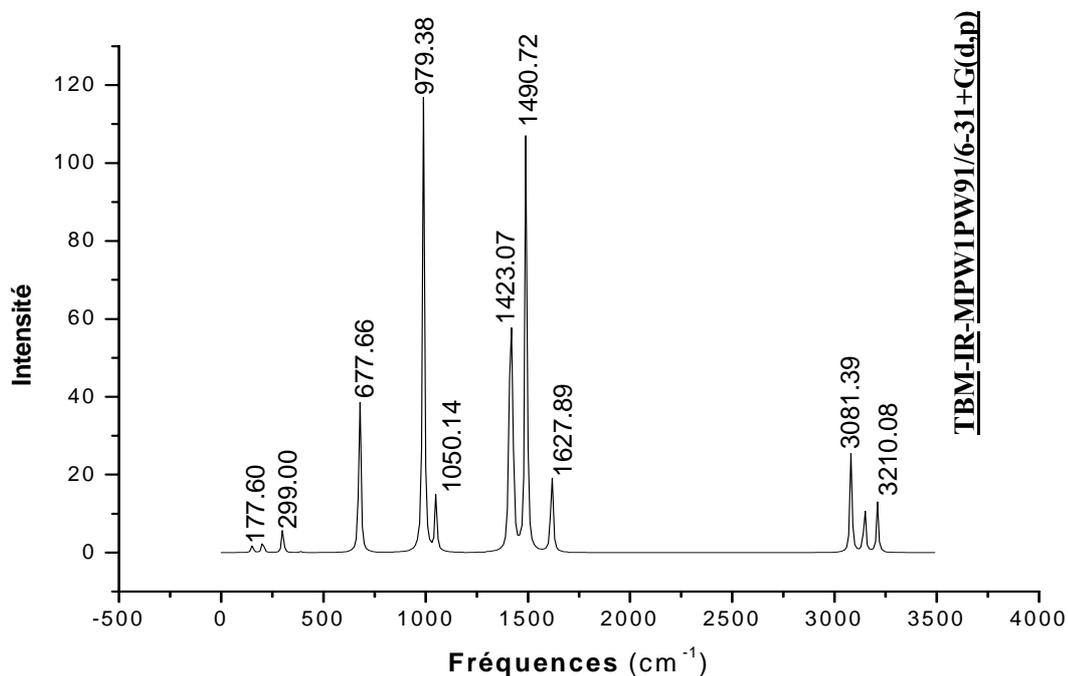


Figure IV-08 : Spectrogramme simulé de l'IR du tribromomésithylène TBM donné par la DFT à 0K

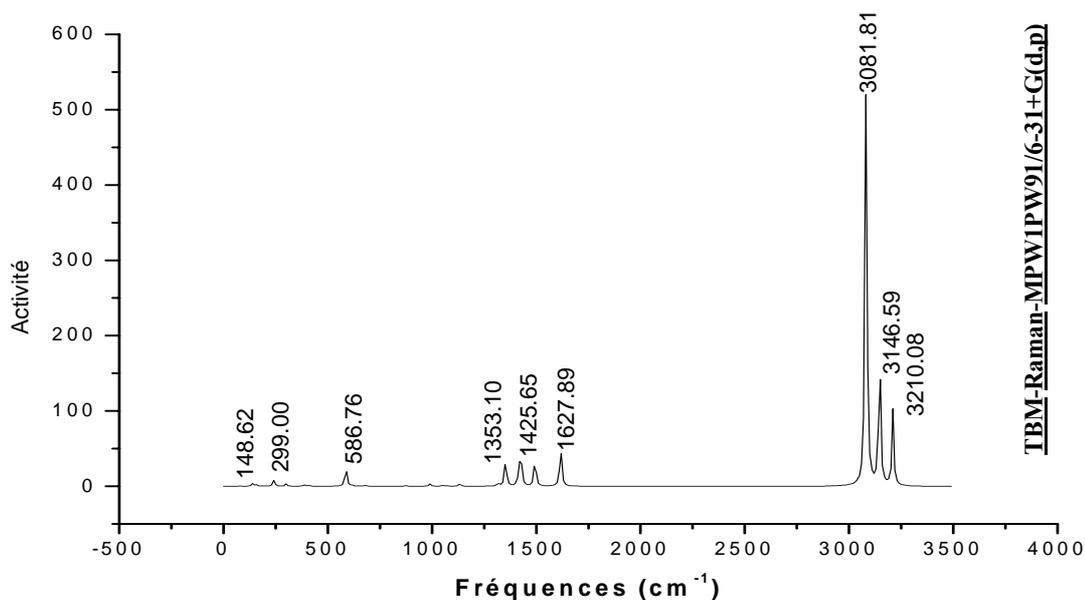


Figure IV-09 : Spectrogramme Raman simulé du tribromomésithylène
TBM donné par la DFT à 0K

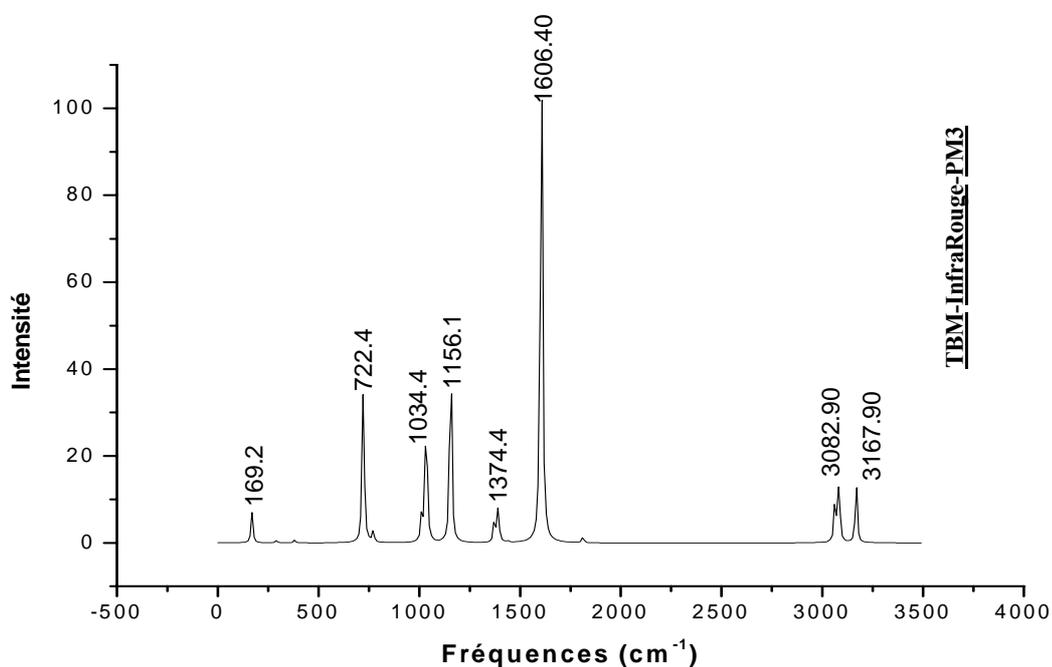


Figure IV-10 : Spectrogramme IR simulé du tribromomésithylène
TBM selon le calcul par PM3 à 0K.

Dans l'étape suivante, nous allons effectuer une étude comparative entre les résultats expérimentaux et calculés, afin d'aboutir à une attribution totale des modes de vibrations internes

de la molécule de TBM. Les valeurs numériques des fréquences calculées en cm^{-1} seront un par un des points de convergence au cours de cette étude comparative avant d'arriver à l'identification de chaque une avec un mode interne expérimental en valeur (cm^{-1}), activité et en symétrie.

La comparaison de la conformation moléculaire calculée de la molécule du TBM entre les différentes méthodes issu du programme GAUSSIAN03 : PM3, MP2 et DFT par les fonctionnelles ; MPW1PW91, B3PW91 et B3LYP à qui sont associés différentes bases, était décisive dans le choix de la méthode utilisée pour le calcul des fréquences de vibration. Ainsi, celle qui donnera la conformation moléculaire avec la plus basse énergie de formation sera sélectionnée. D'où, la sélection de la fonctionnelle MPW1PW91/6-31+G(d,p).

Par ailleurs, pour faire une comparaison complète et constructive, nous allons donner une continuité à ce qui à été réalisé précédemment. Cependant, le calcul des modes de vibration obtenu par la méthode semi empirique PM3 [01] sera notre point de départ dans l'assignement (l'attribution) des modes internes de TBM.

La conformation moléculaire calculée étant en très bon accord avec l'expérience, les fréquences calculées par les deux méthode : MPW1PW91/6-31+G(d,p) et PM3 présentent un assez bon accord avec les fréquences expérimentales obtenues par la diffusion inélastique des neutrons. En moyenne, l'écart obtenu est de 0,5% et 2,8% pour MPW1PW91/6-31+G(d,p) et PM3 respectivement. En cm^{-1} , l'écart le plus important est noté dans le domaine des basses fréquences allant jusqu'à 300 cm^{-1} pour MPW1PW91/6-31+G(d,p) et jusqu'à 800 cm^{-1} pour PM3 (tableau IV-03). En conclusion, les deux méthodes donnent des valeurs décalées de 31% dans le domaine des très basses fréquences allant de 0 cm^{-1} jusqu'à 250 cm^{-1} .

Coordonnées normales Q associées aux modes	Symétries des modes	Fréquences observées aux neutrons (cm ⁻¹)	Fréquences calculées par PM3	%	Fréquences calculées par PMW1PW91 /6-31+G(d,p).	%
Q ₁ +Q ₂	E''	58	73	25,8	79	36,9
Q ₃	A''	86	78	9,19	85	0,79
Q ₄ +Q ₅	E''	154	133	13,18	148	3,49
Q ₆	A''	164	169	3,17	166	1,28
Q ₇ +Q ₈	E'	167	210	26,2	177	6,35
Q ₉	A''	204	216	6,03	203	0,12
Q ₁₀	A'	291	253	12,89	232	20,24
Q ₁₁ +Q ₁₂	E'	296	262	11,42	299	1,01
Q ₁₃	A'	333	305	8,2	331	0,55
Q ₁₄ +Q ₁₅	E'	381	326	14,36	385	1,1
Q ₁₆ +Q ₁₇	E''	562	381	32,08	548	2,33
Q ₁₈	A'	585	593	1,37	586	0,3
Q ₁₉	A'	645	609	5,5	665	3,2
Q ₂₀ +Q ₂₁	E'	698	660	5,42	677	2,91
Q ₂₂ +Q ₂₃	E''	768	722	5,94	787	2,55
Q ₂₄ +Q ₂₅	E'	951	771	18,9	979	2,98
Q ₂₆	A''	1020	1003	1,64	1011	0,86
Q ₂₇ +Q ₂₈	E'	1078	1012	6,12	1050	2,58
Q ₂₉	A'	1078	1034	4,04	1055	2,05
Q ₃₀	A'	1078	1054	2,21	1057	1,88
Q ₃₁ +Q ₃₂	E''	1144	1156	1,06	1139	0,4
Q ₃₃	A'	1376	1199	12,86	1316	4,31
Q ₃₄	A'	1376	1358	1,26	1353	1,66
Q ₃₅ +Q ₃₆	E'	1432	1373	4,1	1409	1,56
Q ₃₇ +Q ₃₈	E'	1432	1374	4,02	1423	0,62
Q ₃₉	A'	1432	1392	2,79	1425	0,44
Q ₄₀	A''	1514	1392	8,04	1490	1,54
Q ₄₁ +Q ₄₂	E'	1514	1429	5,58	1491	1,51
Q ₄₃	A'	1514	1436	5,1	1494	1,32
Q ₄₄ +Q ₄₅	E''	1531	1583	3,41	1495	2,32
Q ₄₆ +Q ₄₇	E'	1662?	1606	3,35	1627	2,10
Q ₄₈	A''	1758?	1812	3,12	1637	6,86
Q ₄₉ +Q ₅₀	E'	2900	3063	5,63	3081	6,25
Q ₅₁	A'	2900	3063	5,63	3082	6,27
Q ₅₂ +Q ₅₃	E''	3040	3082	1,41	3146	3,51
Q ₅₄	A''	3040	3082	1,41	3146	3,52
Q ₅₅	A'	3040	3167	4,2	3209	5,58
Q ₅₆ +Q ₅₇	E'	3040	3167	4,21	3210	5,59
Ecart moyen %				2.8		0.5

Tableau IV-03 : Ecart absolu en % entre les fréquences calculées et les fréquences observées aux neutrons.

Dans leur globalité, le tableau IV-04 résume les attributions des 57 modes internes de vibration dans la molécule de TBM. La symétrie de chaque mode normal observé (chaque fréquence observée) a été attribuée par comparaison directe ou indirecte entre les fréquences calculées et les fréquences observées. A savoir que, lors de cette comparaison nous avons pris en considération l'intensité des bandes apparentes en IR et au Raman à la fois expérimentales et calculées en tenant compte des caractères que porte le groupe ponctuel C_{3h} auquel appartient la molécule de TBM.

Au cours de cette étape, nous avons tenu compte du calcul ultérieur donné par la méthode PM3 et par conséquent des premières prévisions d'attribution [01].

En parallèle dans le tableau ci-dessous, et pour chaque modes normal de vibration moléculaire (Tableau IV-04), figure la fraction de la molécule impliquant de part son mouvement de faibles amplitudes autour de la position d'équilibre d'origine, l'apparition des 57 modes internes de vibration calculés par la fonctionnelle MPW1PW91/6-31+G(d,p). Cette estimation des mouvements est en très bon accord avec la littérature à la fois pour les modes internes propres au cycle aromatique et les modes interne propres aux groupes méthyles CH_3 .

Coordonnées normales Q associées aux modes	Symétries des modes	Fréquences observées en cm ⁻¹			Fréquences calculées en (cm ⁻¹) par la DFT : [MPW1PW19/6-31+G(d, p)]	Nature de Mouvement dans chaque mode
		Neutrons	IR	Raman		
Q ₁ +Q ₂	E''	58	in	57	79	Cycle/CH ₃
Q ₃	A''	86	-	-	85	Cycle/CH ₃
Q ₄ +Q ₅	E''	154	157	155	148	Cycle/CH ₃
Q ₆	A''	164	-	-	166	Cycle/CH ₃
Q ₇ +Q ₈	E'	167	-	-	177	Cycle
Q ₉	A''	204	209	in	203	Cycle
Q ₁₀	A'	291	in	235	232	Cycle
Q ₁₁ +Q ₁₂	E'	296	294	297	299	Cycle
Q ₁₃	A'	333	in	341	331	Cycle
Q ₁₄ +Q ₁₅	E'	381	383	384	385	Cycle
Q ₁₆ +Q ₁₇	A''	562	in	in	548	Cycle
Q ₁₈	A'	585	in	569	586	Cycle
Q ₁₉	A'	645	647	in	665	Cycle
Q ₂₀ +Q ₂₁	E'	698	in	693	677	Cycle
Q ₂₂ +Q ₂₃	E''	768	?	775	787	Cycle
Q ₂₄ +Q ₂₅	A'	951	954	956	979	Cycle
Q ₂₆	A''	1020	-	-	1011	CH ₃
Q ₂₇ +Q ₂₈	E'	1078	-	-	1050	Cycle/CH ₃
Q ₂₉	A'	1078	-	-	1055	Cycle/CH ₃
Q ₃₀	A'	1078	-	-	1057	Cycle/CH ₃
Q ₃₁ +Q ₃₂	E''	1144	in	1134	1139	Cycle
Q ₃₃	A'	1376	-	-	1316	Cycle/CH ₃
Q ₃₄	E'	1376	-	-	1353	Cycle/CH ₃
Q ₃₅ +Q ₃₆	E'	1432	-	-	1409	Cycle/CH ₃
Q ₃₇ +Q ₃₈	E'	1432	-	-	1423	Cycle/CH ₃
Q ₃₉	A'	1432	-	-	1425	CH ₃
Q ₄₀	A''	1514	in	-	1490	CH ₃
Q ₄₁ +Q ₄₂	E'	1514	in	-	1491	CH ₃
Q ₄₃	A'	1514	in	-	1494	CH ₃
Q ₄₄ +Q ₄₅	E''	1531	1542	1545	1495	CH ₃
Q ₄₆ +Q ₄₇	E'	1662?	in	in	1627	Cycle/CH ₃
Q ₄₈	A''	1758?	?	?	1637	Cycle/CH ₃
Q ₄₉ +Q ₅₀	E'	2900	-	-	3081	CH ₃
Q ₅₁	A'	2900	-	-	3082	CH ₃
Q ₅₂ +Q ₅₃	E''	3040	-	-	3146	CH ₃
Q ₅₄	A''	3040	-	-	3146	CH ₃
Q ₅₅	A'	3040	-	-	3209	CH ₃
Q ₅₆ +Q ₅₇	E'	3040	-	-	3210	CH ₃

Tableau IV-04: Attributions préliminaires des fréquences des modes internes dans le TBM.

Dans la région des basses fréquences entre 24 cm⁻¹ et 250 cm⁻¹, en plus des modes de phonons (modes du réseau ou modes externes) et de librations des groupes méthyles (torsion des méthyles), se trouve des modes internes de vibration hors du plan moléculaire. Selon la littérature relative aux composés trihalogénomésitylènes, les mouvements torsionnelles pour les trois

méthyles pouvaient être couplées aux phonons dans la région $50\text{-}80\text{ cm}^{-1}$ [10] [11]. Au delà, viennent d'autres modes internes avec le mode de torsion des CH_3 dans la région $147\text{-}157\text{ cm}^{-1}$ [22] [01].

Dans l'ensemble, les modes des vibrations internes de TBM sont divisés en trois catégories: La première correspond aux vibrations de déformation des angles et d'élongation des liaisons dans le plan moléculaire, la deuxième correspond aux vibrations hors du plan moléculaire représentant les déformations de torsion, la dernière est réservée aux vibrations des groupes méthyles. Ce classement ne signifie pas que les vibrations de chaque type se font de manière individuelle car principalement, l'étude des vibrations internes est basée sur les coordonnées normales qui sont définies par plus d'une coordonnée interne.

IV-5.3 Les modes de vibration dans le plan aromatique

Dans le tableau IV-05, nous avons rassemblé les modes internes relatifs aux vibrations atomiques dans le plan du cycle aromatique (Plan moléculaire) de TBM avec les types de symétrie et les mouvements impliqués dans chaque mode normal exprimés en coordonnées internes. Ces dernières sont déduites des calculs avec PM3 et avec la fonctionnelle MPW1PW91/6-31+G(d,p).

Coordonnées normales Q associées aux modes	Symétries des modes	Fréquences observées en cm^{-1}			Fréquences et intensités calculées par la DFT: [MPW1PW19/6-31+G(d,p)]			Types de mouvements *
		Neutrons	IR	Raman	Valeurs en cm^{-1}	I_{IR}	I_{Raman}	
Q_7+Q_8	E'	167	-	-	177	0.09	1.34	δ_{CCBr}
Q_{10}	A'	291	in	in	232	in	0.10	ν_{CBr}
$Q_{11}+Q_{12}$	E'	296	294	297	299	2.92	1.62	$\delta_{\text{CCcm}} + \delta_{\text{ccc}}$
Q_{13}	A'	333	in	341	331	in	0.02	$\delta_{\text{CCcm}} + \delta_{\text{ccc}}$
$Q_{14}+Q_{15}$	E'	381	383	384	385	0.20	1.07	δ_{CCcm}
Q_{18}	A'	585	in	569	586	in	27.4	ν_{CCm}
Q_{19}	A'	645	647	in	665	1.38	in	$\delta_{\text{ccc}} + \delta_{\text{CCBr}}$
$Q_{20}+Q_{21}$	E'	698	in	693	677	23.5	0.62	$\nu_{\text{CBr}} + \delta_{\text{ccc}}$
$Q_{24}+Q_{25}$	E'	951	954	956	979	59.1	1.71	$\nu_{\text{CBr}} + \delta_{\text{ccc}} + \nu_{\text{CCm}}$
$Q_{27}+Q_{28}$	E'	1078	-	-	1050	7.04	0.50	ν_{CCm}
Q_{30}	A'	1078	-	-	1057	in	0.11	$\nu_{\text{CBr}} + \delta_{\text{ccc}} + \nu_{\text{CC}}$
Q_{33}	A'	1376	-	-	1316	in	4.57	ν_{CC}
Q_{34}	A'	1376	-	-	1353	in	39.4	$\nu_{\text{CC}} + \nu_{\text{CCm}}$
$Q_{35}+Q_{36}$	E'	1432	-	-	1409	17.8	2.43	ν_{CC}
$Q_{41}+Q_{42}$	E'	1514	in	-	1491	39.8	7.5	ν_{CC}
$Q_{46}+Q_{47}$	E'	1662	-	-	1627	13.0	30.1	ν_{CC}

Tableau IV-05: Attribution des modes internes dans le plan moléculaire de TBM, avec les coordonnées normales associées (Q) et les coordonnées internes impliquées (ν , δ).

*) Types de mouvements des atomes dans chaque modes selon la DFT.

IV-5.3-a Les modes d'élongation des liaisons de valence de type ν

Les vibrations propres aux liaisons de valences dans le plan du cycle aromatique sont des étirements ou des contractions des liaisons entre les atomes C (Carbone du cycle aromatique), C_m (carbone du méthyle) et Br (atome du Brome relié au cycle). Ces derniers se mouvant de façon radiale en phase en gardant les longueurs de liaison identique ou en opposition de phase avec une variation des longueurs de liaison (Figure IV-03).

Les élongations C-C, parfois appelés vibrations du squelette (cycle aromatique) contribuent partiellement à de nombreuses vibrations situées entre (1662 cm^{-1} et 1375 cm^{-1}). Les calculs montre que les deux modes Q_{46} et Q_{47} dégénérés de type E' localisés à 1627 cm^{-1} sont confirmés par le pic situé à 1662 cm^{-1} sur le spectre des neutrons donnant ainsi un écart de l'ordre de +2.1% (Figure IV-12a).

D'après le programme Gaussian03, dans le domaine des fréquences entre 1045 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} , nous avons relevé trois modes :

I- Un mode singulier de type A' situé à 1057 cm^{-1} (Figure IV-12b). Ce mode représente les contributions de ν_{CBr} et de ν_{CC} .

II- Les deux autres modes sont issues d'un mode dégénéré de type E' se situant à 1050 cm^{-1} (Figure IV-12c). Ils sont attribués aux élongations pures de la liaison C- C_m symbolisés par ν_{CCm} .

Dans l'intervalle de fréquence situé entre 230 cm^{-1} et 980 cm^{-1} , il y a six modes. Quatre modes sont des modes dégénérés de type E' correspondant aux valeurs 979 cm^{-1} et 677 cm^{-1} (Figure IV-12d et IV-12e respectivement). Ces derniers sont attribués à la combinaison entre l'élongation du type ν_{CBr} et l'élongation du type ν_{CCm} avec un accord moyen de $\pm 2.5\%$. Les deux autres modes sont des modes singuliers de symétrie A' l'un à 586 cm^{-1} et l'autre à 232 cm^{-1} (Figure IV-12f et IV-12g respectivement). Respectivement, Ces deux modes représentent les contributions d'élongation pure ν_{CCm} et ν_{CBr} avec un accord assez faible de l'ordre de 20.2%.

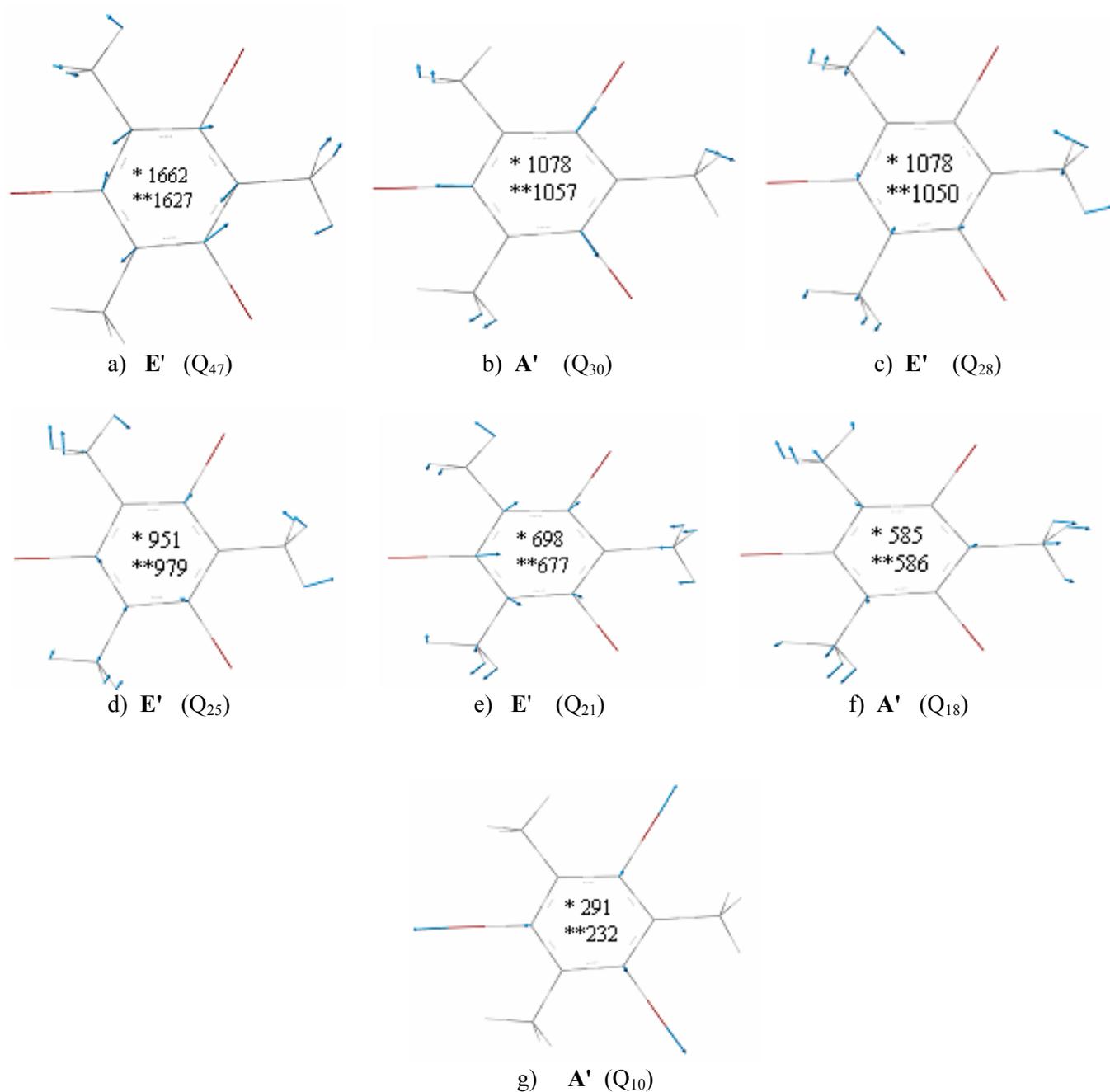


Figure IV-12 : Modes internes d'élongation de liaison du type ν dans le plan moléculaire de TBM; symétries et valeurs (cm^{-1}).

*) fréquences observées aux neutrons.

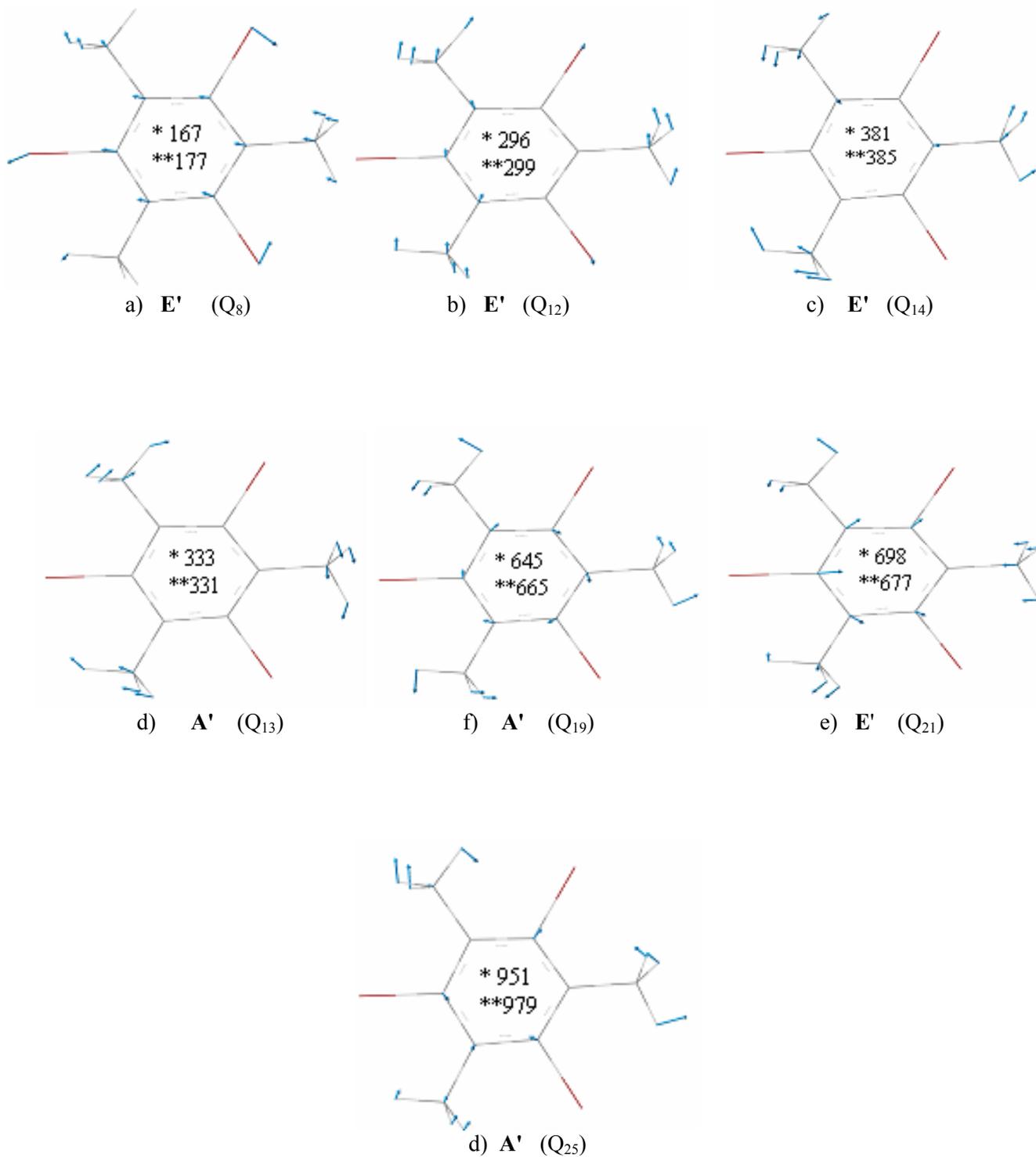
***) fréquences calculées par la DFT.

IV-5.3-b Les modes de déformation des angles de valence δ

Le tableau IV-05 est toujours notre tableau de comparaison entre les fréquences expérimentales (obtenues aux neutrons, à l'IR et au Raman) et les fréquences calculées par la DFT. En accord avec les données du littérature, les modes de vibration, situés dans la gamme de fréquence allant de 160 cm^{-1} à 1060 cm^{-1} , sont attribués à différents mouvements tangentiels dans le plan moléculaire. Dans ce domaine de fréquence, les modes se divisent en deux gammes :

- La première correspondant aux basses fréquences entre 160 cm^{-1} et 400 cm^{-1} comporte sept modes internes : le premier, étant singulier de symétrie A' correspondant à la fréquence 333 cm^{-1} (calculé à 331 cm^{-1} avec un très bon accord de 0,5%) est résultant d'une combinaison entre les déformations angulaires δ_{CCC} et δ_{CCCm} selon le calcul. Les six modes restant sont des modes doublements dégénérés de symétrie E' . Ayant pour valeurs expérimentales aux neutrons 167 cm^{-1} , 296 cm^{-1} et 381 cm^{-1} , le premier mode portant la déformation pure δ_{CCBr} est calculé avec un accord moyen de 6%, les deux autres sont très proches des valeurs calculées qui sont 299 cm^{-1} et 385 cm^{-1} respectivement. Ces derniers sont des déformations impliquant principalement le méthyle avec le cycle par δ_{CCCm} avec une faible déformation dans le plan par δ_{CCC} pour le mode à 296 cm^{-1} .

- Dans la deuxième gamme, située entre 600 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} , nous trouvons six modes : Deux singuliers de type A' de valeurs expérimentales 645 cm^{-1} et 1078 cm^{-1} et deux dégénérés de type E' ayant pour valeurs expérimentales 698 cm^{-1} et 951 cm^{-1} . Tous ces modes portent en partie la déformation angulaire du squelette δ_{CCC} et sont calculées avec un accord moyen de 2% équivalent à $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$.



FigureIV-13: Modes internes dans le plan moléculaire du type δ dans le TBM; symétries et valeurs en cm^{-1} .

*) fréquence observée aux neutrons.
 **) fréquence calculée par la DFT.

IV-5.4 Les modes de vibration hors du plan aromatique

Dans le tableau IV-06 nous présentons les fréquences résultantes du calcul par la fonctionnelle MPW1PW91 en utilisant la base 6-31+G(d,p) associées aux fréquences expérimentales. Ces fréquences, ou ces vibrations, englobent les modes de vibration avec une déformation angulaire hors du plan moléculaire. En faisant intervenir quatre atomes, elles sont symbolisées par γ_{CCm} et γ_{CBr} et en présence d'une torsion entre un plan et une liaison elles sont symbolisées par τ_{CC} . A savoir que, dans ces modes, les atomes se mouvant perpendiculairement au plan moléculaire.

Coordonnées normales Q associées aux modes	Symétries des modes	Fréquences observées (cm ⁻¹)			Fréquences et intensités calculés par DFT: [MPW1PW19/6-31+G(d,p)]			Types de Mouvements des atomes impliqués selon la DFT
		Neutrons	IR	Raman	Valeurs (cm ⁻¹)	I _{IR}	I _{Raman}	
Q ₁ +Q ₂	E''	58	in	57	79	in	0.182	γ_{CCm}
Q ₃	A''	86	-	-	85	0.024	in	γ_{CCm}
Q ₄ +Q ₅	E''	154	157	155	148	0.12	1.9	τ_{CC}
Q ₉	A''	204	209	in	203	3.48	in	$\gamma_{CCm} + \gamma_{CBr}$
Q ₁₆ +Q ₁₇	E''	562	in	in	548	in	0.49	$\tau_{CC} + \gamma_{CBr}$
Q ₂₂ +Q ₂₃	E''	768	?	775	787	in	0.66	τ_{CC}
Q ₄₈	A''	1758	?	?	1637	0.18	in	τ_{CC}

Tableau IV-06 : Attribution des modes internes hors du plan moléculaire dans la molécule de TBM avec les coordonnées normales associées (Q) et les coordonnées internes impliquées (τ , γ).

Les vibrations du type γ_{CCm} apparaissent dans quatre modes : deux modes dégénérés de symétrie E'' correspondant à la valeur de 79 cm⁻¹ avec une grande déviation de l'ordre de $\pm 37\%$ et deux autres modes de symétrie A'' ayant pour valeurs 85 cm⁻¹ et 203 cm⁻¹. Ces deux derniers sont très proches aux résultats donnés par *Scherer* (1962), *Green* (1976) et *Kainz* dans le cas du triméthylbenzène le C₆H₃(CH₃)₃ [01].

Les vibrations correspondant à la torsion des angles dièdres du type τ_{CC} se répartissent dans un intervalle de fréquences situé entre 1640 cm⁻¹ et 540 cm⁻¹. D'après le calcul, le mode singulier de symétrie A'', ayant pour coordonnée normale Q₄₈ et localisé à 1637 cm⁻¹ est attribué

au pic de la bande situé à 1758 cm^{-1} sur le spectre des neutrons avec un écart assez grand de l'ordre de $\pm 6.86\%$.

Finalement, les vibrations avec les déformations du type γ_{CBr} obtenues par le calcul Gaussian 03 ou provoquées par des déformations γ_{CCm} et τ_{CC} ne se visualisent pas individuellement. Cette remarque est bien claire dans les deux modes internes, impliquant les coordonnées normales Q_9 et Q_{16} (ou bien Q_{17}). L'un de symétrie A'' localisé à 203 cm^{-1} et l'autre de symétrie E'' situé à 548 cm^{-1} respectivement. Ces deux derniers modes sont attribués avec un accord moyenne de 1.2%.

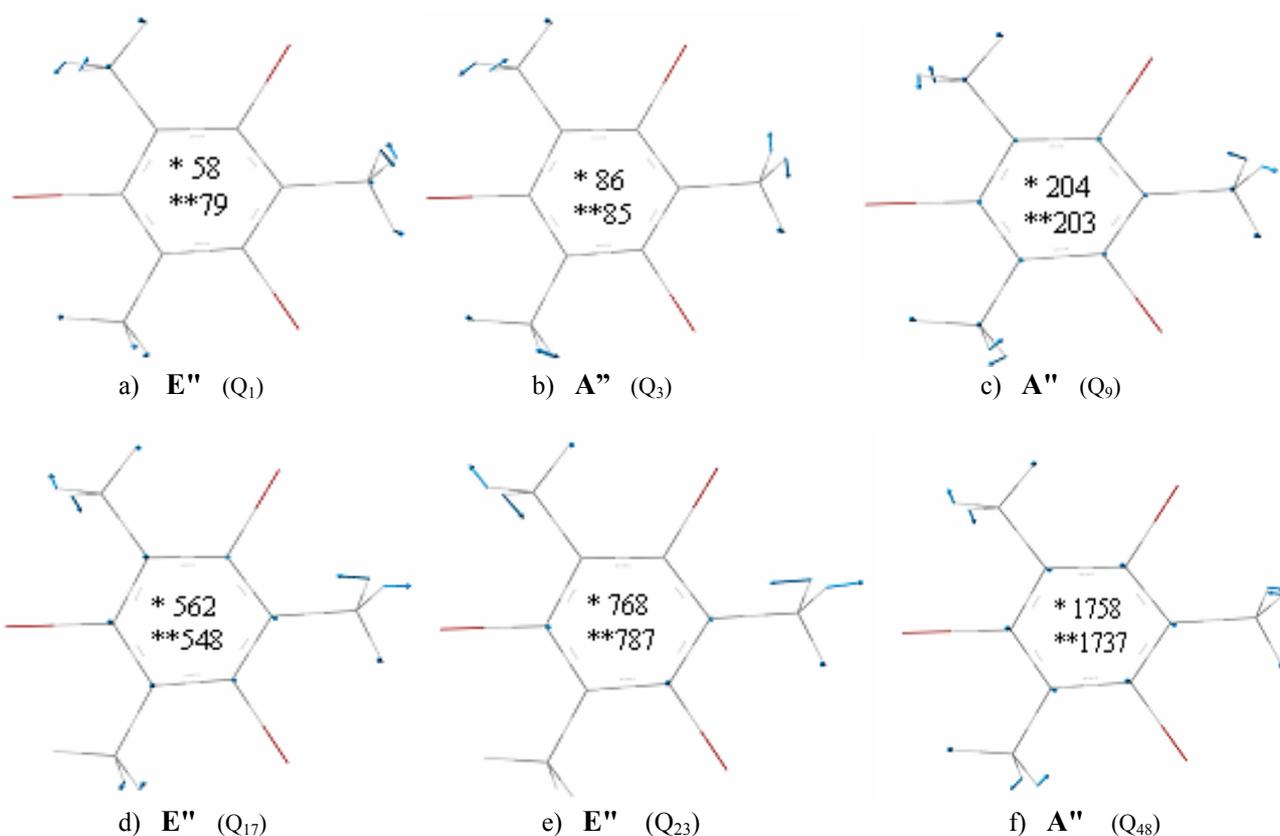


Figure IV-14 : Modes internes hors du plan moléculaire de TBM symétries et valeurs en cm^{-1} .

*) fréquences observées aux neutrons

**) fréquences calculées par la DFT.

IV-5.5 Les modes de vibration propres aux groupes méthyles CH_3

Selon le tableau IV-05, certains modes des vibrations internes calculés par la DFT sont non attribués dans les gammes des fréquences proches des 1000 cm^{-1} des 1400 cm^{-1} et des 3000 cm^{-1} . Ces modes internes sont relatifs aux groupes méthyles e sont résumés dans le tableau IV-07 si dessous.

D_{6h}	Intervalle de fréquences (cm^{-1})	C_{3h}	Fréquences en cm^{-1} des modes internes dans le TBM		Assignement
			Fréquences calculées par la DFT	Fréquences observées aux Neutrons	
A_{1g}	992-1136 993-1085	A'	1055	1020	*
		A'	1057	1078	Balancement de CH_3
B_{1u}	1000-950	A'	979	951	*
		E'	1011	1020	Balancement de CH_3
B_{2u}	1100-1350	A'	1316	1376	*
		A'	1353	1376	Déformation de CH_3
E_{1u}	1400-1350	E'	1409	1432	Déformation de CH_3

Tableau IV-07: Fréquences de modes associés aux groupes méthyles dans le TBM.

*- Fréquences déjà attribuées selon le tableau IV-05.

(Fréquences sélectionnées par comparaison entre les fréquences des molécules C_6H_6 , C_6Cl_6 , C_6Br_6 de symétrie D_{6h} (Annexe B) et celles de TBM.)

Cette confirmation est obtenue en prenant en considération la correspondance entre les symétries des modes internes dans les groupes ponctuels D_{6h} et C_{3h} lors de l'étude comparative des modes internes dans la molécule du benzène C_6H_6 et ses hexasubstitués par des halogènes : l'héxachlorobenzène C_6Cl_6 , l'héxabromobenzène C_6Br_6 et l'héxaïodobenzène C_6I_6 (voir les tableaux B-02 et B-03 dans l'annexe B).

Cependant, il faut savoir que cette étude séparative des modes CH_3 n'est venue qu'après avoir effectué la sélection des modes du squelette de la molécule de TBM. A savoir que dans cette sélection, nous avons à la fois séparés entre ceux faisant intervenir que les atomes du carbone du

cycle et ceux attribués aux mouvements de ces atomes de Carbone (C) et ceux du Brome (Br) tel que c'est résumé dans les deux tableaux IV-09 et IV-10

	Coordonnées normales Q associées aux modes	Symétries des modes	Fréquences observées en cm^{-1}			Fréquences et intensités calculées par la DFT: [MPW1PW19/6-31+G(d,p)]			Types de mouvements *
			Neutron	IR	Raman	Valeurs en cm^{-1} .	I_{IR}^{**}	I_{Raman}^{**}	
a) modes dans le plan	$Q_{20}+Q_{21}$	E'	698	in	693	677	23.5	0.62	$\delta_{\text{ccc}} + \nu_{\text{CBr}}$
	Q_{25}	A'	951	954	956	979	59.1	1.71	$\delta_{\text{ccc}} + \nu_{\text{CBr}} + \nu_{\text{CCm}}$
	Q_{29}	A'	1078	-	-	1055	in	0.9	ν_{CC}
	Q_{33}	A'	1376	-	-	1316	in	4.57	ν_{CC}
	Q_{34}	E'	1376	-	-	1353	17.8	2.43	$\delta_{\text{ccc}} + \nu_{\text{CC}} + \nu_{\text{CCm}}$
	$Q_{41}+Q_{42}$	E'	1514	in	-	1491	39.8	7.5	ν_{CC}
b) modes hors du plan	Q_4+Q_5	E''	154	157	155	148	0.12	1.9	$\tau_{\text{CC}} + \gamma_{\text{CBr}}$
	Q_{17}	A''	562	in	in	548	in	0.49	τ_{CC}

Tableau IV-09: Les modes de vibration interne du squelette de la molécule de TBM.

a- Modes internes dans le plan moléculaire.

b- Modes internes hors du plan moléculaire.

*- Types de mouvements des atomes dans chaque modes selon la DFT

I** - Intensité calculé en unité arbitraire selon la DFT.

	Coordonnées normales Q associées aux modes	Symétries des modes	Fréquences observées en cm^{-1} .			Fréquences et intensités calculées par la DFT : [MPW1PW19/6-31+G(d,p)]			Types de mouvements *
			Neutrons	IR	Raman	Valeurs (cm^{-1})	I_{IR}^{**}	I_{Raman}^{**}	
a) modes internes dans le plan moléculaire.	Q_7+Q_8	E'	167	-	-	177	0.09	1.34	δ_{CCBr}
	Q_{10}	A'	291 ?	in	235	232	in	0.10	$\nu_{\text{CBr}} + \delta_{\text{CCm}}$
	$Q_{11}+Q_{12}$	E'	296	294	297	299	2.92	1.62	$\delta_{\text{CCm}} + \delta_{\text{ccc}}$
	Q_{13}	A'	333	in	341	331	in	0.02	$\delta_{\text{CCm}} + \delta_{\text{CCBr}}$
	$Q_{14}+Q_{15}$	E'	381	383	384	385	0.20	1.07	$\delta_{\text{CCm}} + \nu_{\text{CBr}} + \delta_{\text{CCBr}}$
	Q_{18}	A'	585	in	569	586	in	27.4	$\nu_{\text{CCm}} + \nu_{\text{CBr}}$
	Q_{19}	A'	645	647	in	665	1.38	in	$\delta_{\text{CCm}} + \delta_{\text{CCBr}}$
	$Q_{20}+Q_{21}$	E'	698	in	693	677	23.5	0.62	$\delta_{\text{ccc}} + \nu_{\text{CBr}}$
b) modes internes hors du plan moléculaire.	Q_1+Q_2	E''	58	in	57	79	in	0.182	γ_{CCm}
	Q_3	A''	86	-	-	85	0.024	in	$\gamma_{\text{CCm}} + \gamma_{\text{CBr}}$
	Q_4+Q_5	E''	154	157	155	148	0.12	1.9	$\tau_{\text{CC}} + \gamma_{\text{CBr}}$
	Q_6	A''	204	209	-	203	0.12	in	$\gamma_{\text{CCm}} + \gamma_{\text{CBr}}$
	$Q_{22}+Q_{23}$	E''	768	?	775	787	in	0.66	$\tau_{\text{CC}} + \gamma_{\text{CCm}}$

Tableau IV-10: Les modes de vibration interne relatifs aux atomes du Brome (Br) et du carbone du méthyle (C_m) dans la molécule de TBM.

a- Modes internes dans le plan moléculaire.

b- Modes internes hors du plan moléculaire.

*- Types de mouvements des atomes dans chaque modes selon la DFT

I*-Intensité calculé en unité arbitraire selon la DFT.

Dans le but de faire une attribution totale des modes relatifs aux groupes méthyles dans le TBM et pour compléter l'étude des fréquences mentionnées ci-dessus, nous avons fait recours aux calculs des fréquences du benzène C_6H_6 , qui est la molécule de base, du mésitylène $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3$ et du 1,3,5,triméthyle-benzène $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (voir les tableaux B-04 et B-05 dans l'annexe B). La

sélection des fréquences était basée à la fois sur : la correspondance entre les symétries des modes dans les groupes ponctuels auxquels appartiennent les molécules mentionnées (Tableau B-01 Annexe B), le résultat de l'étude comparative précédente et la comparaison entre les fréquences calculées par la DFT des molécules sous cités (Annexe B).

Le tableau IV-11 résume l'attribution des modes internes relatives aux méthyles CH_3 avec les coordonnées normales impliquées dans chacun d'eux. Dans la molécule de TBM, ayant trois groupes méthyles implique l'existence de neuf (9) hydrogènes dont chacun est relié à l'un des atomes de carbone de l'un des méthyles de la molécule en question. De la sorte, chaque hydrogène possède trois modes de vibration internes : un modes d'étirement, un mode de balancement, et un mode de déformation symétrique ou antisymétrique, singulier (A) ou dédoublé (E) dans le plan moléculaire ou hors du plan moléculaire.

Il faut savoir que, dans notre travail, la gamme des basses fréquences ($25\text{-}250\text{ cm}^{-1}$) ou ce localise les modes torsionnels des groupes méthyles CH_3 mélangés aux modes du réseau (les modes externes ou les phonons) n'est pas prise en détail vu la nécessité de faire une étude précise des modes externes pour pouvoir les séparer.

Coordonnées normales Q associées aux modes	Symétries des modes	Fréquences observées en cm ⁻¹ .			Fréquences et intensités calculées par la DFT: [MPW1PW19/6-31+G(d,p)]			Mouvements Donnés par MPW1PW91 /6-31+G(d,p)
		Neutrons	IR	Raman	Valeurs en cm ⁻¹	I _{IR} [*]	I _{Raman} [*]	
Q ₁ +Q ₂ Q ₃ +Q ₄ +Q ₅ Q ₇ +Q ₈ +Q ₉		58 - 200			79 - 200			Modes de Torsion de CH ₃
Q ₆	A''	164			166	1.86	in	
Q ₂₆	A''	1020			1011	0.55	in	
Q ₂₇ +Q ₂₈	E'	1078			1050	7.04	0.5	Balancement CH ₃
Q ₃₀	A'	1078			1057	in	0.1	
Q ₃₁ +Q ₃₂	E''	1144	in	1134	1139			
Q ₃₄	A'	1376			1353	in	39.4	
Q ₃₇ +Q ₃₈	E'	1432			1409	34.7	9.7	
Q ₃₉	A'	1432			1425	in	39.7	
Q ₄₀	A''	1514	in		1490	31.7	in	Déformation CH ₃
Q ₄₃	A'	1514	in		1494	in	2.7	
Q ₄₄ +Q ₄₅	E''	1531	1542	1545	1495	in	11.4	
Q ₄₆ +Q ₄₇	E'	1662 ?	in	in	1627	13	30	
Q ₄₈	A''	1758 ?	?	?	1637	0.18	in	
Q ₄₉ +Q ₅₀	E'	2900			3081	13.6	35.6	
Q ₅₁	A'	2900			3082	in	511.8	
Q ₅₂ +Q ₅₃	E''	3040			3146	in	101.1	Etirement CH ₃
Q ₅₄	A''	3040			3146	14.2	in	
Q ₅₅	A'	3040			3209	in	33.6	
Q ₅₆ +Q ₅₇	E'	3040			3210	6.46	33.6	

Tableau IV-11: Attribution des modes de vibration internes des groupes méthyles CH₃ dans la molécule de TBM

I*- Intensité calculée en unité arbitraire selon la DFT.

L'attribution des modes de vibrations du groupe méthyle peut être attribuée par comparaison entre les spectres du TBM observés à IR, Raman et Neutron et ceux calculés à partir des méthodes mécanique quantique. Dans le tableau IV-05 sont résumées les données spectrales ainsi que les attributions des modes de groupe méthyle CH₃.

L'ensemble, de toute ces vibrations, globale : Les vibrations propres aux liaisons C_m-H et aux angles H-C_m-H. Elles sont, soit des étirements, des torsions, des balancements ou des déformations angulaires. Pour une interprétation bien détaillée de ces vibrations, nous les partageons en quatre domaines :

➤ **Les torsions τ_{CH} dans l'intervalle : [78 cm⁻¹ – 170 cm⁻¹]**

Pour les six premiers modes nous remarquons l'activité des vibrations de torsion hors de plan, deux modes singuliers de symétrie A" avec les coordonnées normales Q₃ et Q₆ de valeurs 85 cm⁻¹ et 166 cm⁻¹ respectivement. Et quatre modes avec les coordonnées normales Q₁, Q₂ et Q₄, Q₅ doublement dégénérés avec la symétrie E" ayant pour valeurs respectives 79 cm⁻¹ et 148 cm⁻¹. Toutes ces valeurs donne un bon accord avec les fréquences expérimentales obtenues par la diffusion inélastique des neutrons à l'exception de la première valeur ou nous notons une déviation importante de l'ordre de ±37%.

➤ **Les balancements dans l'intervalle : [1010 cm⁻¹ – 1056 cm⁻¹]**

Selon la littérature, dans le cas des produits aromatiques, les harmoniques fondamentales qu'elles soient dans le plan ou hors du plan moléculaire se localisent entre 840 cm⁻¹ et 980 cm⁻¹. Les fréquences et les intensités de ces modes sont légèrement sensibles à la masse des atomes du voisinage proche. Pour la molécule de TBM, le balancement des méthyles CH₃ dont les modes sont conséquent des coordonnées normales allant de Q₂₆ à Q₃₀ sont répartis comme suit : Deux modes dégénérés de type E" et le reste de type A". Ces vibrations se manifestent par les pics situés entre 1020 cm⁻¹ et 1078 cm⁻¹ sur le spectre de la diffusion neutronique avec un accord moyen de l'ordre de 1.9%.

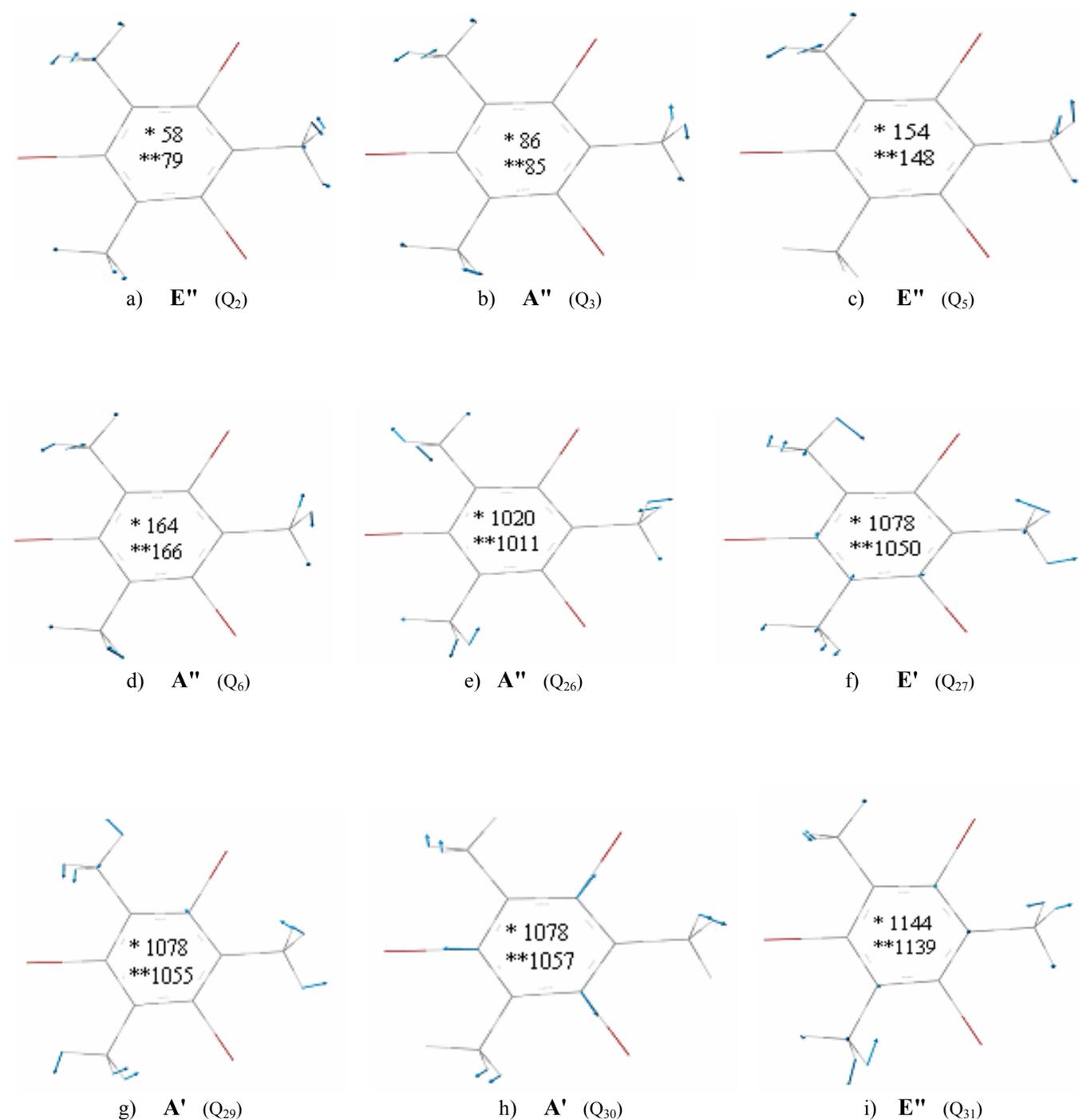


Figure IV-15 : Modes internes dans les groupes méthyles CH_3 de la molécule de TBM; symétries et valeurs en cm^{-1}
a), b), c), et d) : modes de vibration de torsion.
e), f), g), h) et i) : modes de vibration de balancement.
*) Fréquences observées aux neutrons.
**) Fréquences calculées par la DFT.

➤ **Déformation angulaire dans le domaine: [1315 cm⁻¹ – 1640 cm⁻¹]**

Ces vibrations, propres aux mouvements des atomes d'hydrogène par rapport au plan moléculaire de façon tangentielle, donnent deux catégories: l'une correspondant aux déformations hors du plan et l'autre aux déformations dans le plan moléculaire. Dans notre cas, la première catégorie est localisée dans le domaine des fréquences calculées entre 1316 cm⁻¹ et 1425 cm⁻¹ et comprenant les modes aux coordonnées normales allant de Q₃₄ à Q₃₉. En parallèle, aux fréquences comprises entre 1490 cm⁻¹ et 1495 cm⁻¹ est associée la deuxième catégorie à laquelle appartient les modes ayant les coordonnées entre Q₄₀ et Q₄₅. A savoir que, ces bandes sont intenses dans l'IR et variables dans le Raman et sont aussi en accord avec *Laffitte* 1976 [07].

Au mode interne ayant comme coordonnée normale Q₄₈ et dont la fréquence calculée est de 1637.3 cm⁻¹ nous avons associée la bande située à 1758 cm⁻¹ sur le spectre de la diffusion inélastique des Neutrons. D'après la visualisation des modes de vibration avec le programme Gauss View 03, la contribution des déformations angulaires des méthyles CH₃ est très faible par rapport à la contribution de torsion des angles dièdres du type τ_{CC}. Conclusion à ce mode, nous associons une déformation de torsion τ_{CC}.

En procédant de la même manière que dans le cas de l'attribution précédente, nous attribuons aux modes dédoublés de symétrie E'' induits par les coordonnées normales Q₄₆ et Q₄₇, et dont les fréquences correspondantes observée et calculée respectivement sont 1662 cm⁻¹ et 1627 cm⁻¹, les déformations d'élongation de la liaison du type ν_{CC}. A noter que ces déformations apportent plus de contribution dans le mouvement du mode comparée à celle apportée par la déformation angulaire des méthyles CH₃.

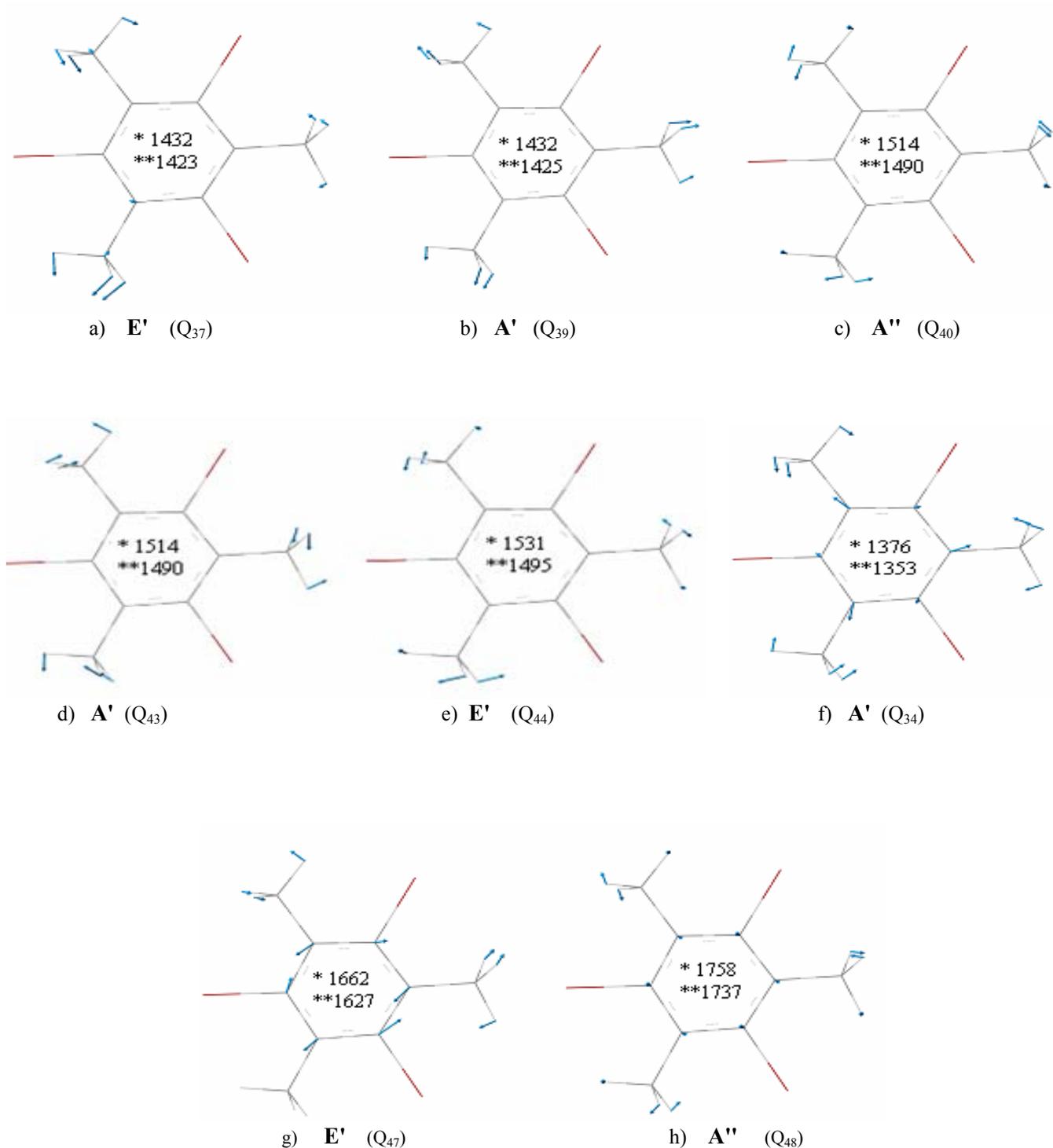


Figure IV-16: Les déformations angulaires des groupes méthyles CH_3 dans la molécule de TBM ; symétries et valeurs en cm^{-1} .

*) Fréquences observées aux neutrons.

**) fréquences calculées par la DFT.

➤ **Étirement des liaisons C_m-H dans le domaine : [3081 cm⁻¹ – 3215 cm⁻¹]**

Selon la littérature relative aux composés trihalogénomésithylènes, il est rapporté que les mouvements d'étirement de la liaison C-H dans un groupe méthyle CH₃ se localisent autour de 2900 cm⁻¹ [02] [15]. Dans notre cas, les calculs montrent que les neuf derniers modes sont des étirements ou des contractions pures des liaisons entre l'atome de carbone C_m du méthyle et l'atome de l'hydrogène. De la sorte, les modes internes Q₄₉, Q₅₀ et Q₅₁ sont très proches et incluent tous les trois les vibrations d'étirement en phase (symétrique) dans le plan. Par contre, dans les deux modes internes dégénérés reliés aux coordonnées Q₅₆ et Q₅₇ de symétrie E'', nous observons des étirements en opposition de phase (antisymétrique) dans le plan. Cependant, les modes Q₅₂, Q₅₃ et Q₅₄ représentent des étirements hors du plan ; antisymétrique de type E'' et symétrique de type A'' respectivement, sont attribués à la bande 3040 cm⁻¹ dans le spectre de neutron.

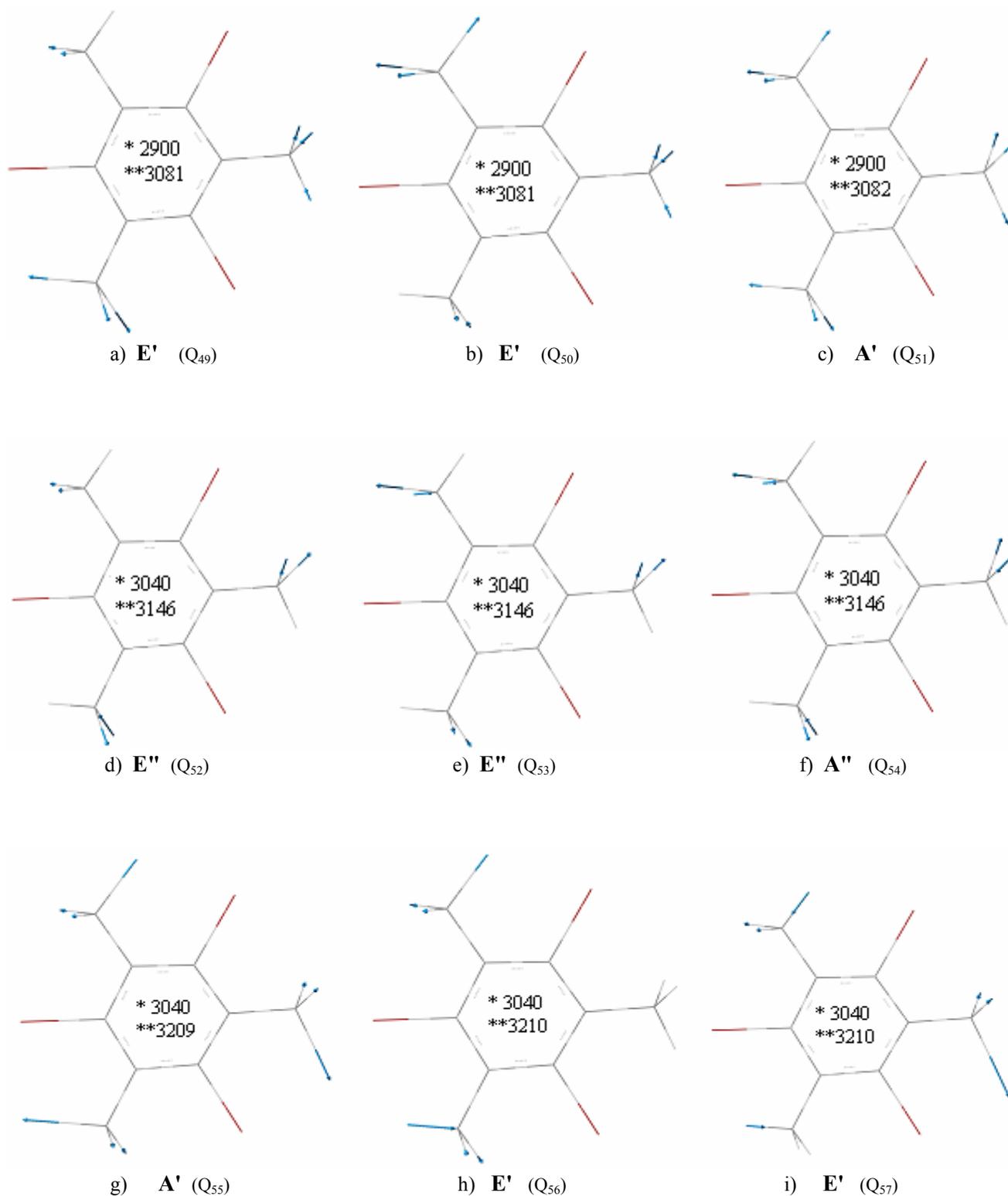


Figure IV-17 : Etirement des liaisons C_m-H dans les groupes méthyles CH_3 de la molécule de TBM ; symétries et valeurs en cm^{-1} .

*) Fréquences observées aux neutrons.

***) Fréquences calculées par la DFT.

IV-06 Discussion et Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié en détail les propriétés vibrationnelles de la molécule du tribromomésithylène TBM. L'analyse des résultats du calcul numérique des fréquences des modes internes obtenus par les deux méthodes de la chimie quantique : semi empirique PM3 et la DFT par la fonctionnelle MPW1PW91/6-31+G(d,p), et leurs comparaison avec les données expérimentales spectrales de diffusion inélastique des neutrons à basse température, de l'Infrarouge (IR) à températures ambiante et à basse température et le Raman à basse température aussi, montre un bon accord entre le calcul et l'expérience. Ayant un accord moyen de l'ordre de $\pm 2.8\%$ et $\pm 0.5\%$ respectivement, l'usage de la fonctionnelle MPW1PW91 avec la base 6-31+G(d,p) s'impose. Des tableaux présentés précédemment, nous notons des déviations entre les fréquences calculées et observées variant entre très faible, faible, moyenne et grande.

Deux raisons majeures sont à l'origine de ces déviations. D'une part, les méthodes de calcul se basent sur l'hypothèse d'harmonicité et différentes approximations, d'autre part la structure moléculaire optimisée par ces méthodes est celle d'une molécule isolée à la température absolue de 0K. Cette dernière peut différer significativement de celle de la molécule dans le produit cristallisé utilisé lors de l'enregistrement des spectres expérimentaux.

Par ailleurs, les programmes utilisés dans nos calculs permettent de visualiser les mouvements des atomes associés à chaque mode de vibration. Il est donc relativement aisé de corréler les vibrations calculées dans la molécule de TBM de symétrie C_{3h} . Il reste à signaler seulement que, les difficultés rencontrées lors de l'attribution des modes internes de vibration localisés à basses fréquences découle du fait qu'ils sont mélangés avec les phonons et les modes de torsion des groupes méthyles. Malgré cela, d'après la littérature et les études antérieures relatives aux composés trihalogénomésitylènes, ces méthodes quantiques permettent de séparer tous les modes de vibration internes avec succès.

Finalement, dans le cas de notre produit, le tribromomésitylène TBM, la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT est une technique bien adaptée pour le calcul des modes internes ou modes normaux de la molécule. Elle fournit des fréquences très proches de celles données par l'expérience. A savoir que, selon la littérature : cette méthode est bien précise surtout pour les petites molécules ayant des volumes de maille compris entre 500 \AA^3 et 600 \AA^3 . Notre molécule de TBM avec un volume de maille de $489,9 \text{ \AA}^3$ à la température 14K le prouve.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de donner une suite aux travaux antérieurs, réalisés au laboratoire de cristallographie de l'université de Mentouri et l'équipe de Rennes1 (France), sur les trihalogénomésitylènes (ou trihalogéno-1,3,5 triméthyle-2,4,6 benzène). Ces matériaux sont très intéressants du côté cristallographique car leurs molécules symétriques cristallisent dans le système triclinique d'où des comportements différents des trois méthyles (CH_3). Cette propriété a été vérifiée par la spectroscopie optique à basse énergie $\sim 10-100\mu\text{eV}$ d'où la nécessité d'étendre l'étude spectroscopique (Etude optique) à des énergies proches de 400meV (3200 cm^{-1}) pour englober toutes les excitations relatives aux groupes méthyles.

Au cours de notre travail nous avons fait une étude complète des excitations moléculaires dans le domaine d'énergie entre 30 meV et 400 meV ($200-3200\text{ cm}^{-1}$) pour une des molécules citées ci-dessus qui est celle du 1,3,5 tribromo-2,4,6 triméthylebenzène (TBM). Ces excitations représentent l'ensemble des modes normaux (les modes internes) et le choix particulier de la molécule de TBM était dicté par la disponibilité de sa structure à basse température aux neutrons (Afin d'éviter la délocalisation des protons). Le but principal de cette étude était l'usage des méthodes de chimie quantique et particulièrement la fonctionnelle de densité d'électrons DFT pour le calcul des fréquences des modes internes et de tester si les données expérimentales sont bien reproduites. Ces données étant : la conformation moléculaire de TBM et les spectres d'absorption InfraRouge et de diffusion Raman. Ce but étant atteint, nous avons pu faire une première attribution des modes internes de TBM.

La confirmation que nous pourrions apporter est que, dans le tribromotriméthylebenzène (TBM) l'ensemble des modes est sensible à la masse du substituant à l'inverse des dérivées hexasubstitués du benzène (selon la littérature) ou les modes propres aux atomes de carbone du cycle sont insensibles à cette masse. Aussi, que les modes de déformation hors du plan se situent bien à des fréquences inférieures à 200 cm^{-1} , région où se trouve éventuellement des modes de torsion (libration) des CH_3 et de phonons et que de part le calcul de la DFT nous avons pu les identifier. Les excitations relatives aux vibrations de valence se trouvent réparties entre 1770 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} et

CONCLUSION GENERALE

celles relatives aux déformations planes entre 150 et 600 cm^{-1} . En ce qui concerne les méthyles, les modes de balancement (Bande large $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ aux neutrons) sont légèrement sensibles à la masse de l'atome de Brome. Les modes de déformation localisés à 1375 cm^{-1} et 1432 cm^{-1} indiquent bien que notre produit possède bien des groupes méthyles (CH_3). En fin, les modes d'étirement induits dans la molécule de TBM donne des bandes caractéristiques situées à 2982 cm^{-1} et 3047 cm^{-1} aux neutrons. Ces dernières bandes sont intenses en IR et moyenne en Raman.

STUDY OF INTERNAL MODES OF VIBRATION IN THE BENZENE TRISUBSTITUE: 1,3,5tribromo-2,4,6trimethyl-benzene (TBM)

Abstract:

Interest in the study of molecular vibrational spectroscopy products of the family trihalogénomésitylènes $C_6X_3(CH_3)_3$ and in particular the 1,3,5-tribromo2,4,6-timéthylebenzène (TBM) is on the understanding of méthyles behaviour groups (CH_3). Previously, the inelastic neutron diffusion at low temperatures (14K) has shown that these are different from the three peaks tunnel achieved despite the axis of a three door that the molecule.

As a result, the study is needed and the allocation of internal modes of vibration of TBM where the study of patterns relating to groups méthyles CH_3 , the cycle benzene, which is replacing bromine (Br) and those resulting from their interactions.

Experimentally to assign internal modes of TBM, we used the neutron inelastic diffusion spectrum at 14K, the spectra of Infrared near and middle at 16K and 293K, and the Raman spectrum at 4.2K. At the same time, the frequencies were observed compared with the theoretical calculation of the frequencies of the modes by the internal electron density functional DFT (MPW1PW91/6-31+G(d, p)).

The molecular conformation calculated by this method is in very good agreement with that given by the diffraction of neutrons at low temperatures (14K) and the frequencies of the modes internal too. Thus, in each mode of internal molecular vibration we associate a frequency and symmetry with the atoms involved and the nature of the dominant movements.

Keywords: Internal modes, TBM, groups CH_3 , DFT

:

(TBM) 1,3,5tribromo-2,4,6triméthyle-benzène

:_____

C₆X₃(CH₃)₃

1,3,5tribromo-

trihalogénomésitylènes

méthyles

2,4,6triméthyle-benzène (TBM)

(14k)

. (CH₃)

3

.

(méthyles) CH₃

TBM

(Br)

TBM

14k

.4.2k

293k 16k

la fonctionnelle de

densité électronique DFT (MPW1PW91/6-31+G(d,p)).

(14k)

.

.

CH₃

TBM

:_____

DFT