

M.CH.06/127/03

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

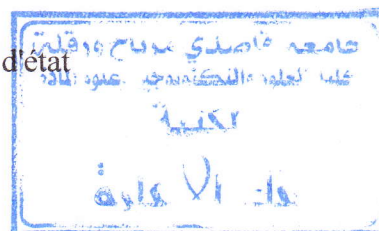


UNIVERSITE KASDI MERBAH
OUARGLA

Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur
Département Génie des procédés

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état



Option : Génie Chimique

Présentée par :

Moussaoui Adel

Radouani Ammar

Thème :

**Détermination des structures de quelques molécules par
les méthodes ab initio**

Soutenu publiquement devant les jury :

Mr. DOUNIT SALAH
Mr. KORAICHI MOURAD
Mr. SAIDAT MOUSTAFA
Mr. OUAHAB ABDELOUAHAB

M.C
M.A.C.C
M.A.C.C
M.A.C.C

Président
Examineur
Examineur
Promoteur

Promotion 2006

Résumé

Afin de déterminer les structures moléculaires de quelques molécules organiques, nous avons procédé à la simulation théorique « ab initio ».

Débutons par l'étude de la structure de la molécule « C₂H₄ », dont nous avons appliqué la méthode semi empirique et la méthode 'ab initio'. La comparaison avec les données expérimentales, a montré que le calcul 'relax' de la méthode 'ab initio' est le plus précis.

À partir, de ces résultats, nous avons déterminé les structures de quelques molécules organiques.

ملخص

في هذا العمل حددنا بنى جزيئة لبعض المركبات العضوية بواسطة التحاكي النظري 'ab initio'.

في بداية العمل درسنا بنية جزيء بسيط هو ايثلين

(C₂H₄) و طبقنا في هذه الدراسة طريقة semi-empirique و طريقة 'ab initio' ، بعد هذا قارنا النتائج المتحصل عليها بالمعطيات التجريبية .

حيث وجدنا الحساب 'relax' بطريقة 'ab initio' دقيقا بالنسبة للمعطيات التجريبية ، انطلاقا من هذه النتيجة حددنا بنى جزيئية لبعض الجزيئات العضوية.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le bon Dieu qui nous a aidé à réaliser ce modeste travail

Il est difficile d'exprimer, en quelques mots nos profondes gratitudee et nos sincères remerciement pour les aides précieuses, les conseils utiles et l'encouragement de notre promoteur et notre enseignant Monsieur ABDELOUAHAB OUAHAB, maître assistant charge des cours à l'université Kasdi Merbah Ouargla.

Nous remercions les professeurs de département de génie de procédés, particulièrement, Monsieur KORICHI MOURAD, maîtres assistant charge des cours, Monsieur DOUNIT SALAH maître de conférence à l'université Kasdi Merbah Ouargla. Et monsieur SAIDAT MOUSTAFA, maîtres assistant charge des cours, nos remerciements s'adressent aussi à Monsieur LADJAL SEGNI maîtres de conférence, à l'université Kasdi Merbah Ouargla pour tous les conseils et les aides.

Enfin, tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, trouveront ici l'expression de nos remerciements les plus cordiaux.

Dédicace

Je dédie ce mémoire, aux personnes qui me sont les plus chères, qui m'ont toujours apporté le grand soutien moral, affection et réconfort dans les moments les plus difficiles,

Il s'agit, bien sûr, de mes très chers parents qui ont donné le meilleur d'eux même pour mener à bien la bonne conduite de mes études, n'ont jamais cessé de leurs encouragements, leur aide précieuse, et consentir tant de sacrifice. Je tiens beaucoup à leur exprimer ma gratitude et mon amour pour toujours. que je prie Dieu de lui une longue vie

- A mes chères frères

- A ma très chère sœur Amel

- A Mes chers collègues et amis sans exceptions de génie des procédés 2003 / 2006

- A tous mes amis pour leur soutien moral et leur grande sympathie dont je garderai le souvenir toute ma vie :

Djamel M., Ammar R., Adel F., Bader N., Abdelrazak A., Bachir M., Ismail K., Brahim B., Chouchane M., Ez Edine H., M^{ed} Larbi M., Mouhammed B., Saad B. et Bader F.

Aussi à tous les enseignants de l'université d'Ouargla et surtout le département de Génie des Procédés.

Adel

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

Ma chère mère

Mon cher père

Mes chers frères et Mes chères sœurs

A toute ma famille

A tout mes amis (Balkacem, Issa, ADEL, Talab, Cherif, Said, Rachid, Khaled, Djamel,

Ismail, Kacem, Abdel ali, M. Djamel, M^{ed} Larbi, ALI

A toute la famille de l'université d'Ouargla et surtout les étudiants de la 5^{ème} année Génie

Chimique et Génie l'environnement.

AMMAR

LISTE DES TABLEAUX

| Tableau | Titre | Page |
|---------|---|------|
| I. 1 | Fréquence des principaux groupements organiques..... | 11 |
| II. 1 | Dispositions relatives de P points sur le sphère..... | 29 |
| IV. 1 | L'énergie totale (pour la molécule C ₂ H ₄) en fonction de longueur de la liaison L ₁ à L ₂ =1.2 Å, α ₁ =0°, α ₂ =115° et α ₃ =115°..... | 50 |
| IV. 2 | Les valeurs de l'énergie totale (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de longueur de la liaison L ₂ à L ₁ =1.3 Å, α ₁ =0°, α ₂ =115°, α ₃ =115°..... | 51 |
| IV. 3 | Les valeurs de l'énergie totale (pour le molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'angle α ₁ à L ₁ =1.3 Å, L ₂ =1.1 Å, α ₂ =115° et α ₃ =115°..... | 52 |
| IV. 4 | Les valeur de l'énergie totale (pour le molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'angle α ₂ à L ₁ =1.3 Å, L ₂ =1.1 Å, α ₁ =0.1° et α ₃ =115°..... | 53 |
| IV. 5 | Les valeurs de l'énergie totale (pour le molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'angle α ₃ à L ₁ =1.3 Å, L ₂ =1.1 Å, α ₁ =0.1° et α ₂ =120°..... | 54 |
| IV. 6 | Les valeurs de l'énergie totale en fonction de côte de la boîte (a) à L ₁ =1.3 Å, L ₂ =1.1 Å, α ₁ =0.1°, α ₂ =120° et α ₃ =120°..... | 56 |
| IV. 7 | Les valeurs de l'énergie totale (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de longueurs de liaison L ₁ à L ₂ =1.1 Å, α ₁ =0.1°, α ₂ =120° et α ₃ =120°..... | 57 |
| IV. 8 | Les valeurs de l'énergie totale (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de longueurs de liaison L ₂ à L ₁ =1.35 Å, α ₁ =0.1°, α ₂ =120° et α ₃ =120°..... | 58 |
| IV. 9 | Les valeurs de l'énergie total (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'angle α ₂ à L ₁ =1.35 Å, L ₂ =1.1 Å, α ₁ =0.1° et α ₃ =120°..... | 59 |
| IV. 10 | Les valeurs de l'énergie total (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'angle α ₃ à L ₁ =1.35 Å, L ₂ =1.1 Å, α ₁ =0.1° et α ₂ =121.5°..... | 60 |
| IV. 11 | L'énergie total (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de Longueur de liaison L ₁ à L ₂ =1.1 Å, α ₁ =0.1°, α ₂ =121.5°, α ₃ =121.5°..... | 62 |
| IV. 12 | Les valeurs l'énergie totale (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de longueur de liaison L ₂ à L ₁ =1.33 Å, α ₁ =0.1°, α ₂ =121.5°, α ₃ =121.5°..... | 63 |
| IV. 13 | Les valeurs de l'énergie totale (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'angle α ₂ à L ₁ =1.33 Å, L ₂ =1.09 Å, α ₁ =0.1° et α ₃ =121.5°..... | 64 |
| IV. 14 | Les valeurs de l'énergie totale (Pour la molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'angle α ₃ à L ₁ =1.33 Å, L ₂ =1.09 Å, α ₁ =0.1° et α ₂ =122°..... | 65 |

| | | |
|---------|---|----|
| IV. 15 | Les coordonnées des atomes d'entrées de C ₂ H ₄ | 66 |
| IV. 16 | Les coordonnées optimales de C ₂ H ₄ | 66 |
| IV. 17 | Les résultats des longueurs et des angles des liaisons..... | 70 |
| IV. 18) | Comparaison entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux..... | 70 |
| IV. 19 | Les coordonnées entrées de molécule 108-29-2..... | 73 |
| IV. 20 | Les coordonnées optimales de molécule 108-29-2..... | 73 |
| IV. 21 | Les coordonnées entrées de molécule 13494-06-9..... | 74 |
| IV. 22 | Les coordonnées optimales de molécule 13494-06-9..... | 75 |
| IV. 23 | Les coordonnées entrées de molécule 80-59-1..... | 76 |
| IV. 24 | Les coordonnées optimales de molécule 80-59-1..... | 77 |
| IV. 25 | Les coordonnées entrées de molécule 79-77-6..... | 78 |
| IV. 26 | Les coordonnées optimales de molécule 79-77-6..... | 80 |
| IV. 27 | Les coordonnées entrées de molécule 102-13-6..... | 81 |
| IV. 28 | Les coordonnées optimales de molécule 102-13-6..... | 82 |
| IV. 29 | Les coordonnées entrées de molécule 564-94-3..... | 83 |
| IV. 30 | Les coordonnées optimales de molécule 564-94-3..... | 84 |
| IV. 31 | Les coordonnées entrées de molécule 2628-17-3..... | 85 |
| IV. 32 | Les coordonnées optimales de molécule 2628-17-3..... | 86 |
| IV. 33 | Les coordonnées entrées de molécule 121-32-4..... | 87 |
| IV. 34 | Les coordonnées optimales de molécule 121-32-4..... | 88 |
| IV. 35 | Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 108-29-2 | 90 |
| IV. 36 | Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 13494-06-9..... | 92 |
| IV. 37 | Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 80-59-1..... | 93 |
| IV. 38 | Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 79-77-6..... | 96 |
| IV. 39 | Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 102-13-6..... | 99 |

| | | |
|--------|--|-----|
| IV. 40 | Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 564-94-3..... | 101 |
| IV. 41 | Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 2628-17-3..... | 103 |
| IV. 42 | Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 121-32-4..... | 104 |

LISTE DES FIGURES

| Figure | Titre | page |
|--------|---|------|
| I.1 | Séparation des masses..... | 3 |
| I.2 | Comparatif des transitions les plus rencontrées dans les composés organiques simples (transitions électroniques)..... | 7 |
| I.3 | Modes de variation moléculaire..... | 9 |
| I.4 | Les deux niveaux d'énergie pour un proton dans un champ magnétique B_0 | 13 |
| I.5 | Blindage diamagnétique des noyaux créé par la des électrons..... | 14 |
| I.6 | Diffraction des rayons X par un cristal..... | 16 |
| I.7 | Maille et paramètres d'un réseau à trois dimensions..... | 17 |
| I.8 | Les sept systèmes cristallins..... | 18 |
| II.1 | Energie de la liaison ionique en fonction de R..... | 23 |
| II.2 | La température d'ébullitions pour les hydrures de la colonne VA, VIA.... | 33 |
| II.3 | Eau liquide..... | 34 |
| II.4 | NH ₃ liquide..... | 34 |
| II.3 | Molécules avec phénomène de chélation..... | 35 |
| III.1 | Répréhension mécanique d'une structure moléculaire..... | 36 |
| III.2 | Elongation entre deux atomes..... | 38 |
| III.3 | Déformation des angles de valence..... | 39 |
| III.4 | L'angle dièdre formé par les atomes 1-2-3-4..... | 40 |
| III.5 | Courbe d'énergie de Ven der Waals..... | 41 |
| III.6 | Schéma auto consistant (SC) de la résolution des équations de Khon-Sham..... | 44 |
| III.7 | Algorithme simplifié de la dynamique moléculaire..... | 46 |
| IV.1 | Schéma qui représenté les longueurs et les angles..... | 49 |
| IV.2 | La courbe de l'énergie totale (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de la longueur de la liaison L_1 à $L_2=1.2 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0^\circ$, $\alpha_2=115^\circ$ et $\alpha_3=115^\circ$ | 51 |
| IV.3 | La courbe de l'énergie totale (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de la longueur de liaison L_2 à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0^\circ$, $\alpha_2=115^\circ$, $\alpha_3=115^\circ$ | 52 |
| IV.4 | La courbe de l'angle α_1 (pour le molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'énergie total à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_2=115^\circ$ et $\alpha_3=115^\circ$ | 53 |

| | | |
|----------------|---|----|
| IV.5 | La courbe l'énergie totale (pour le molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'angle α_2 à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_3=115^\circ$ | 54 |
| IV.6 | La courbe de l'énergie totale (pour le molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'angle α_3 à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_2=120^\circ$ | 55 |
| IV.7 | La boite de simulation..... | 55 |
| IV.8 | La courbe de l'énergie totale en fonction de côte de la boite (a) à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=120^\circ$ et $\alpha_3=120^\circ$ | 56 |
| IV.9 | La courbe de l'énergie totale (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de longueurs de liaison L_1 à $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=120^\circ$ et $\alpha_3=120^\circ$ | 58 |
| IV.10 | La courbe de l'énergie totale (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de la longueurs de liaison L_2 à $L_1=1.35 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=120^\circ$ et $\alpha_3=120^\circ$ | 59 |
| IV.11 | La courbe de l'énergie total (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'angle α_2 à $L_1=1.35 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_3=120^\circ$ | 60 |
| IV.12 | La courbe de l'énergie totale (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'angle α_3 à $L_1=1.35 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_2=121.5^\circ$ | 61 |
| IV.13 | La courbe de l'énergie totale (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de la longueurs de liaison L_1 à $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=121.5^\circ$ et $\alpha_3=121.5^\circ$ | 62 |
| IV.14 | La courbe de l'énergie totale (pour molécule C ₂ H ₄) en fonction de la longueur de liaison L_2 à $L_1=1.33 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=121.5^\circ$, $\alpha_3=121.5^\circ$ | 63 |
| IV.15 | L'énergie total (pour le molécule C ₂ H ₄) en fonction de la courbe de l'angle α_2 à $L_1=1.33 \text{ \AA}$, $L_2=1.09 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_3=121.5^\circ$ | 64 |
| IV.16 | La courbe de l'énergie totale (pour le molécule C ₂ H ₄) en fonction de l'angle α_3 à $L_1=1.33 \text{ \AA}$, $L_2=1.09 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_2=122^\circ$ | 65 |
| IV.17 | Algorithme simplifié de calcul semi-empirique | 69 |
| IV.18.a | La structure de 108-29-2 (xcrysden)..... | 90 |
| IV.18.b | La structure de 108-29-2 (chem exper)..... | 90 |
| IV.19.a | La structure de 13494-06-9 (xcrysden)..... | 92 |
| IV.19.b | La structure de 13494-06-9(chem exper)..... | 92 |
| IV.20.a | La structure de 80-59-1(xcrysden)..... | 94 |
| IV.20.b | La structure de 80-59-1(chem exper)..... | 94 |
| IV.21.a | La structure de 79-77-6 (xcrysden)..... | 97 |
| IV.21.b | La structure de 79-77-6 (chem exper)..... | 97 |
| IV.22.a | La structure de 102-13-6 (xcrysden) | 99 |
| IV.22.b | La structure de 102-13-6 (chem exper)..... | 99 |

| | | |
|----------------|---|-----|
| IV.23.a | La structure de 564-94-3 (xcrysdn)..... | 102 |
| IV.23.b | La structure de 564-94-3 (chem exper)..... | 102 |
| IV.24.a | La structure de 2628-17-3 (xcrysdn) | 103 |
| IV.24.b | La structure de 2628-17-3 (chem exper)..... | 103 |
| IV.15.a | La structure de 121-32-4 (xcrysdn)..... | 106 |
| IV.25.b | La structure de 121-32-4 (chem exper)..... | 106 |

SOMMAIRE

SOMMAIRE

| | Page |
|---|------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Les méthodes expérimentales pour détermination de la structure. | |
| I. 1 Introduction..... | 2 |
| 2 La spectrométrie de masse..... | 2 |
| 2. 1. Principe..... | 2 |
| 1. 1. L'équation fondamentale de la spectrométrie de masse..... | 3 |
| 2. 2. Détermination de la formule moléculaire | 3 |
| 3. Spectrométrie ultraviolette | 4 |
| 3. 1. Généralités..... | 4 |
| 2. Théorie..... | 5 |
| 3. Transitions électroniques des composés organiques..... | 6 |
| 3. 1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | 6 |
| 3. 2. Transition $n \rightarrow \sigma^*$ | 7 |
| 3. 3. Transition $n \rightarrow \pi^*$ | 7 |
| 3. 4. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ | 7 |
| 3. 5. Détermination de la DBE | 7 |
| 4. Spectrométrie infrarouge..... | 8 |
| 4. 1. Théorie | 8 |
| 2. Différents types de vibration moléculaire..... | 9 |
| 3. La loi de détermination de long d'onde (loi de HOOKE)..... | 10 |
| 5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)..... | 11 |
| 5. 1. Généralités | 11 |
| 5. 2. Théorie de la résonance magnétique nucléaire..... | 12 |
| 5. 3. Déplacement chimique..... | 13 |
| 6. Les rayons X | 14 |
| 6. 1. Les méthodes de diffraction des rayons X..... | 14 |
| 6. 2. Le principe de rayons X | 14 |
| 6. 3. Diffraction par un échantillon polycristallin | 16 |
| 6. 4. Réseaux et systèmes cristallins | 16 |

Chapitre II : structure des molécules et la liaison chimique

| | | |
|--------|---|----|
| II. 1. | Introduction | 19 |
| 2. | Les liaisons chimiques..... | 19 |
| 2. 1. | Définition..... | 19 |
| 2. | Electronégativité..... | 19 |
| 2.1. | Echelle de Mulliken..... | 20 |
| 2. | Echelle de Allred et Rochow | 20 |
| 3. | Echelle de Pauling | 20 |
| 3. | Le moment dipolaire..... | 21 |
| 4. | Les liaisons intramoléculaires..... | 21 |
| 4. 1. | La liaison ionique..... | 21 |
| 1. 1. | Définition | 21 |
| 2. | Energie de liaison ionique..... | 22 |
| 2.1. | L'énergie d'ionisation..... | 23 |
| 2. | L'affinité électronique..... | 24 |
| 2. | Les liaisons covalentes..... | 24 |
| 2. 1. | Définition..... | 24 |
| 2. | Le modèle de Lewis de la liaison chimique | 25 |
| 2.1. | Règle de l'octet | 25 |
| 2. | La représentation de Lewis des molécules..... | 25 |
| 3. | Prévision de l'énergie de liaison covalente | 27 |
| 4. | Rayon covalent | 27 |
| 5. | La géométrie des molécules atome centrale..... | 28 |
| 5.1. | Principe de la méthode V.S.E.P.R | 28 |
| 2. | Répartition des doublets de valence | 28 |
| 3. | La liaison métallique | 30 |
| 3. 1. | Définition..... | 30 |
| 5. | Les liaisons intermoléculaires..... | 30 |
| 5. 1. | La liaison de Van der Waals | 30 |
| 1. 1. | Les interactions entre deux dipôles..... | 30 |
| 2. | L'effet induction | 31 |
| 3. | L'effet de dispersion..... | 31 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2. | La liaison hydrogène..... | 32 |
| 2. 1. | Définition..... | 32 |
| 2. | Mise en évidence expérimentale..... | 32 |
| 3. | Nature de la liaison hydrogène..... | 33 |
| 4. | Liaisons hydrogène intermoléculaire..... | 34 |
| 5. | Liaisons hydrogène intramoléculaire..... | 35 |

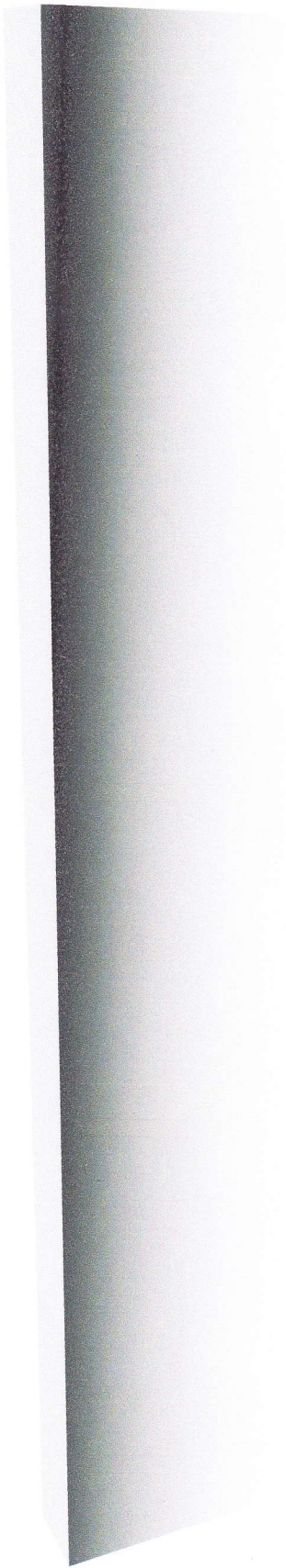
Chapitre III : méthodes de calculs

| | | |
|---------|--|----|
| III. 1. | Introduction | 36 |
| 2. | La mécanique moléculaire | 36 |
| 2. 1. | Principe de la méthode | 37 |
| 2. | Expression générale de l'énergie..... | 37 |
| 3. | Expression des différents termes énergie étiques | 38 |
| 3. 1. | Terme d'élongation des liaisons..... | 38 |
| 2. | Terme de déformation des angles de valence | 38 |
| 3. | Terme de déformation des angles dièdres..... | 39 |
| 4. | Termes d'interaction à distance des atomes non liés | 40 |
| 3. | Revue des méthodes ab initio utilisées..... | 41 |
| 3. 1. | Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) | 41 |
| 1. 1. | Principe de la théorie | 42 |
| 2. | Les variantes tout-électrons et pseudopotentielle | 43 |
| 4. | Dynamique moléculaire | 44 |
| 4. 1. | Principe | 45 |
| 2. | Résolution des équations de Newton : algorithme de Verlet..... | 45 |

Chapitre IV : Résultats et discussions

| | | |
|--------|--|----|
| IV. 1. | Introduction | 47 |
| 2. | Le logiciel utilisé | 47 |
| 2. 1. | Définition du logiciel PWSCF | 47 |
| 2. | Description du fichier des données (données d'entrées) | 47 |
| 3. | Pw.x et memory.x..... | 48 |
| 4. | Description de fichier résultat | 49 |
| 3. | Optimisation de la structure C ₂ H ₄ | 49 |

| | | |
|-------|--|------------|
| 3. 1. | Optimisation structurale par la méthode "ab initio" | 50 |
| 1. 1. | Optimisation structurale par le calcul de type "CSF" | 50 |
| 2. | Optimisation structurale automatique (par le calcul de type 'relax') | 66 |
| 2. | Optimisation de la structure par méthode semi-empirique | 67 |
| 3. | Comparaison avec les résultats expérimentaux | 70 |
| 4. | Détermination de la structure des molécules par le calcul relax | 71 |
| 4. 1. | La molécule 108-29-2 | 72 |
| 2. | La molécule 13494-06-9 | 74 |
| 3. | La molécule de 80-59-1 | 76 |
| 4. | La molécule de 79-77-6 | 77 |
| 5. | La molécule 102-13-6 | 80 |
| 6. | La molécule 564-94-3..... | 82 |
| 7. | La molécule 2628-17-3 | 85 |
| 8. | La molécule 121-32-4 | 87 |
| 5. | Comparaisons les résultats avec base des données | 89 |
| 5. 1. | La molécule de 108-29-2 | 89 |
| 2. | La molécule de 13494-06-9 | 90 |
| 3. | La molécule de 80-59-1 | 92 |
| 4. | La molécule de 79-77-6 | 94 |
| 5. | La molécule de 102-13-6 | 97 |
| 6. | La molécule de 564-94-3 | 100 |
| 7. | La molécule de 2628-17-3 | 102 |
| 8. | La molécule de 121-32-4 | 104 |
| 6. | Conclusion..... | 106 |
| | Conclusion générale..... | 107 |
| | Annexe | |



INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La simulation et/ou la modélisation est une science qui a pour but de résoudre des problèmes selon différents procédés. Parmi les objectifs de la simulation, on cite : le calcul des équilibres chimiques, la détermination des structures des molécules...

Pour déterminer une structure par exemple, il y a des méthodes expérimentales, et comme elles sont très précises elles coûtent cher et prennent beaucoup de temps. Le développement important et rapide des moyens informatiques durant les dernières années, a permis aux chimistes d'obtenir un outil de calcul permettant de comprendre les problèmes concernant l'espace moléculaire, cet outil c'est la modélisation moléculaire.

Parmi les objectifs de la modélisation moléculaire nous citons, la détermination de la structure des molécules.

La modélisation moléculaire consiste à l'utilisation des méthodes théoriques de calcul (dynamiques moléculaires, mécanique quantique "*ab initio*",...), elle permet de déterminer la géométrie et l'estimation des caractéristiques physicochimiques correspondants. Les plus développées de ces méthodes sont celles dites (*ab initio*) qui se basent sur le calcul quantique. Le calcul est coûteux en temps, même pour les molécules de moyen volume.

Nous abordons dans ce travail la détermination de la structure de quelques molécules organiques par la méthode '*ab initio*'.

Le mémoire est composé de quatre chapitres :

- Chapitre I : Les méthodes expérimentales pour détermination de la structure
- Chapitre II : Structure de molécule et les liaisons chimiques
- Chapitre III : Méthodes de calculs
- Chapitre IV : Résultats et discussions

Chapitre I

**Les méthodes expérimentales pour
détermination de la structure.**

Chapitre I : Les méthodes expérimentales pour détermination de la structure.

I.1 Introduction :

Les méthodes purement chimiques (réactions caractéristiques, dégradation, synthèse) permettent de déterminer les formules développées, i.e. l'enchaînement des atomes dans la molécule. La structure tridimensionnelle (stéréochimie) ne s'obtient qu'indirectement grâce aux mécanismes de réaction ou à l'analyse conformationnelle.

Les méthodes chimiques sont longues et difficiles : il faut un temps énorme pour déterminer la structure d'un composé contenant 15 à 20 atomes de carbone. Le même résultat peut être obtenu en quelques jours par la spectroscopie. Les groupements fonctionnels sont facilement identifiables par leur spectre ultraviolet. La spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire (RMN) renseignent en outre sur la connectivité des atomes et fournissant ainsi directement les formules développées. Souvent la stéréochimie peut être aussi obtenue par RMN. Si le composé est cristallisé, la méthode de choix reste la diffraction des rayons X qui permet de localiser avec une grande précision les positions des différents atomes. Des spectres de rayons X, on peut déduire en particulier les longueurs de liaison, les angles de valence et les distances minimales entre les atomes non liés [1].

2 La spectrométrie de masse:

La spectrométrie de masse (SM) désigne une méthode d'analyse qui repose sur la détermination des masses des espèces atomiques ou moléculaires individuelles de l'échantillon analysé, ce qui permet de recueillir des informations sur sa nature, sa composition et même sur sa structure [2,3].

2.1. Principe:

La spectrométrie de masse consiste à bombarder la substance dont la structure est inconnue par un faisceau d'électrons et à examiner la nature et l'abondance relative des ions positifs résultant de cette opération. La séparation de ces ions positifs s'effectue selon leur masse (ou exactement selon le rapport de leur masse à leur charge (m/z) [4].

1.1. L'équation fondamentale de la spectrométrie de masse:

Une particule chargée dans un champ magnétique possède la propriété suivante :

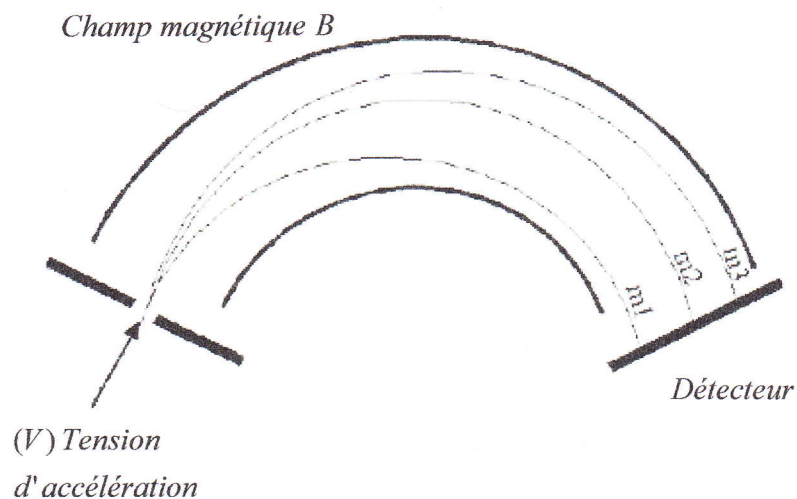


Figure (I.2) : Séparation des masses

$$\frac{M}{Z} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (1.2)$$

Où B est la valeur du champ magnétique, r le rayon de la trajectoire, et V la différence de potentiel appliqué à la charge. En faisant varier la valeur du champ magnétique B ou la valeur du potentiel V on peut détecter toutes les masses de fragment produit par l'ionisation [5].

2.3. La détermination de la formule moléculaire :

Une formule moléculaire unique (ou celle d'un fragment) peut souvent être obtenue à partir d'une mesure de la masse suffisamment précise (spectrométrie de masse à haute résolution). Cela est possible parce que les masses atomiques ne sont pas des nombres entiers.

Par exemple, pour une masse nominale de 28, nous pouvons distinguer entre CO, N₂, C₂H₄.

| | | |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| ¹² C 12.0000 | ¹⁴ N ₂ 28.0062 | ¹² C ₂ 12.0000 |
| ¹⁶ O 15.9949 | | ¹ H ₄ 4.0312 |
| 27.9949 | | 28.0312 |

Ainsi, la masse observée pour l'ion moléculaire du CO est la somme des masses exactes de l'isotope le plus abondant du carbone et de l'oxygène. Somme qui diffère du poids moléculaire du CO basé sur les masses atomiques qui sont une moyenne des masses de tous les isotopes naturels d'un élément, par exemple (C=12.01,O=15.999)[3].

- **Formule utiliser pour la détermination de la masse moléculaire de l'isotope:**

S'il n'y a que C, H, N, O, F, P, I qui sont présents, les intensités approximatives attendues en pourcentage (%) des M+1 et des M+2 sont calculées en utilisant es formules suivantes:

$$\%[M + 1] = 100 \times \left[\frac{(M + 1)}{M} \right] = 1.1 \times \text{nombre d'atomes C} + 0.36 \times \text{nombre d'atomes N} \quad (1.3)$$

$$\%[M + 2] = 100 \times \left[\frac{(M + 2)}{M} \right] = \left[\frac{(1.1 \times \text{nombre d'atomes C})^2}{200} \right] + 0.20 \times \text{nombre d'atomes O} \quad (1.4)$$

Ces équations sont utiles pour les cas où nous avons une hypothèse quant à la formule moléculaire du composé qui nous intéresse. Pour utiliser les données M+1 et M+2, la partie significative du spectre doit être balayée lentement pour des échantillons très purs et le résultat de plusieurs balayages doit être moyenné [5].

3. Spectrométrie ultraviolette :

3.1. Généralités:

L'absorption moléculaire dans la région ultraviolette du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt pour le chimiste car elle dépend de la structure électronique

de la molécule, Cette absorption peut être utile dans la détermination d'une structure. Les groupements fonctionnels sont facilement identifiables par leur spectre ultraviolet [1,4].

Le domaine du proche ultraviolet accessible aux appareils munis d'une optique en quartz s'étend de 200 à 380 nm et celui de l'U.V. Lointain au dessous de 200nm [4].

3.2 Théorie :

L'énergie totale d'une molécule est la somme de son énergie électronique, de son énergie de vibration et de son énergie de rotation. La grandeur de ces énergies décroît dans l'ordre suivant : E_{elec} , E_{vib} , et E_{rot} L'énergie absorbée dans la région UV produit des variations dans l'énergie électronique de la molécule résultant de transitions d'électrons de valence dans celle-ci.

La relation entre l'énergie absorbée au cours de la transition électronique et la fréquence (ν), la longueur d'onde (λ) et le nombre d'onde ($\bar{\nu}$).

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h\bar{\nu}c \quad (1.5)$$

Où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et ΔE est l'énergie absorbée au cours de la transition électronique dans une molécule depuis un état de basse énergie (état fondamental) vers un état d'énergie plus élevée (état excité : les atomes ne sont pas nécessairement, à tous moment, dans leur état fondamental) [3].

Les spectres UV/Visible permettent d'obtenir le spectre des composés examinés sous la forme d'un tracé de la transmittance ou de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde repérées en nanomètres (nm).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.6)$$

Où T est la transmittance, I_0 est l'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon et I est l'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon. Une expression plus adéquate de l'intensité d'absorption est celle dérivée de la loi de Lambert-Beer [3], qui établit la

relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit :

$$\text{Log}_{10}(I/I_0) = Kcb = A \quad (1.7)$$

Où K : La constante caractéristique du soluté

c : La concentration du soluté

b : La longueur du chemin optique à travers l'échantillon

A : L'absorbance (densité optique dans la littérature ancienne).

3.3. Transitions électroniques des composés organiques :

Elle correspondant pour chacune d'elle au passage d'un électron d'une orbitale liante, à une orbitale antiliante et donne lieu à une absorption d'énergie sous forme d'une radiation lumineuse d'une longueur d'onde déterminée ; il est évident que l'environnement (nature des groupements substituent portés par les atomes impliqués) aura un retentissement plus ou moins important sur les niveaux énergétiques correspondant à cette transition [6].

3.3.1. Transition $\sigma \longrightarrow \sigma^*$:

La grande stabilité de la liaison σ des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitaux frontières correspondants [4]. Cette transition d'un électron d'une orbitale moléculaire (OM) liante σ dans une OM anti-liante σ^* demande beaucoup d'énergie ; elle est intense et située dans le lointain UV, vers 130 nm (λ_{max} , éthane = 135 nm, $\mathcal{E} = 10\,000$) [3]. C'est pourquoi les hydrocarbures saturés, tels l'hexane ou le cyclohexane, qui ne présentent que des liaisons de type σ , sont pratiquement transparents dans le proche UV.

3.3.2. Transition $n \longrightarrow \sigma^*$:

Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet n) des atomes O, N, S, X à un niveau σ^* conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools [3], pour les amines vers 220 nm, pour les éthers vers 190 nm ainsi que pour les dérivés halogénés (méthanol : $\mathcal{E}_{\text{max}} = 183$ nm, $\lambda = 500$. éther : $\lambda_{\text{max}} = 190$, $\mathcal{E} = 2000$).

3.3.3. transition $n \longrightarrow \pi^*$:

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire (OM) non liant n à une OM antiliante π^* . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportent un hétéroatome [7], porteurs de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 280 nm.

3.3.4. transition $\pi \longrightarrow \pi^*$:

Dans le cas d'une liaison C=C, l'absorption fait passer un électron π dans une orbitales antiliante π^* . L'activité des chromophores est donc due à une transition $\pi \longrightarrow \pi^*$. Pour une liaison double non conjuguée, l'énergie correspondante est de l'ordre de 7 eV, ce qui correspond à une absorption à 180 nm [2,3].

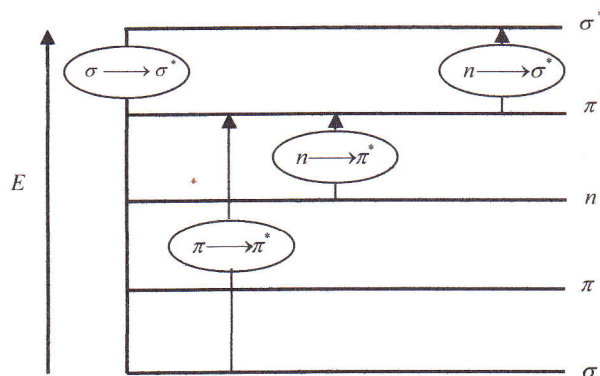


Figure (I.2): comparatif des transitions les plus rencontrées dans les composés organiques simples (transitions électroniques)

3.4. Détermination de la DBE :

Les quatre méthodes spectroscopiques fournissent plusieurs informations sur la structure d'une molécule organique. Le meilleur ordre dans lequel prendre chaque information n'est pas toujours tout à fait la même [8].

Fréquemment le meilleur endroit à commencer avec l'ion moléculaire est le spectre de masse, d'où une formule moléculaire peut être déduite. En l'absence de l'ion moléculaire, une analyse de combustion fournit également cette information. Il est alors sage d'établir rapidement le nombre d'équivalence de double bande et cycle dans la molécule afin d'avoir une idée de degré de complexité dans la structure. Ceci est fait en inspectant la formule moléculaire. Si la molécule contient seulement C, H et O, alors le nombre d'équivalence de double bande et cycle (double bonds équivalent, DBE) est donné par équation [3]:

$$C_aH_bO_c \quad DBE = \frac{(2a + 2) - b}{2} \quad (I.8)$$

Si la molécule contient seulement C, H, O, et N, alors le nombre d'équivalence de double bande et cycle (double bonds équivalent, DBE) est donné par équation [3]:

$$C_aH_bO_cN_d \quad DBE = \frac{(2a + 2) - (b - d)}{2} \quad (I.9)$$

4. Spectrométrie Infrarouge :

Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'onde sont supérieures à celle du visible et inférieures à celle des ondes radio ultracourtes. Nous étudierons particulièrement la région des longueurs d'onde s'étendant de 2.5 à 1.6 μm (c'est-à-dire de 4000 à 621 cm^{-1}), car c'est la région la plus généralement utilisée par les chimistes organiciens pour la détermination structurale [4,9].

4.1. Théorie :

Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leur énergie de vibration. Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux vibrations de la molécule. Ces vibrations qui impliquent une variation du moment dipolaire, créent un champ électromagnétique de même fréquence, d'intensité d'absorption proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire [4].

Tout les corps organique présentent moment dipolaire non nul sont applicables (détectables) dans la spectromètre IR [2].

4.2. Différents types de vibration moléculaire :

Il existe deux types de vibration moléculaires : les vibrations d'allongement et les vibrations de déformations. Une vibration d'allongement est une vibration au cours de laquelle deux atomes se rapprochent ou s'éloignent le long de leur axe commun [4]. Les vibrations de déformation angulaire sont caractérisées par une modification de l'angle entre deux liaison, il existe quatre types : le cisaillement, la rotation, le balancement et la torsion. Ces différents types de vibration sont représentés sur la figure (I.2) [2].

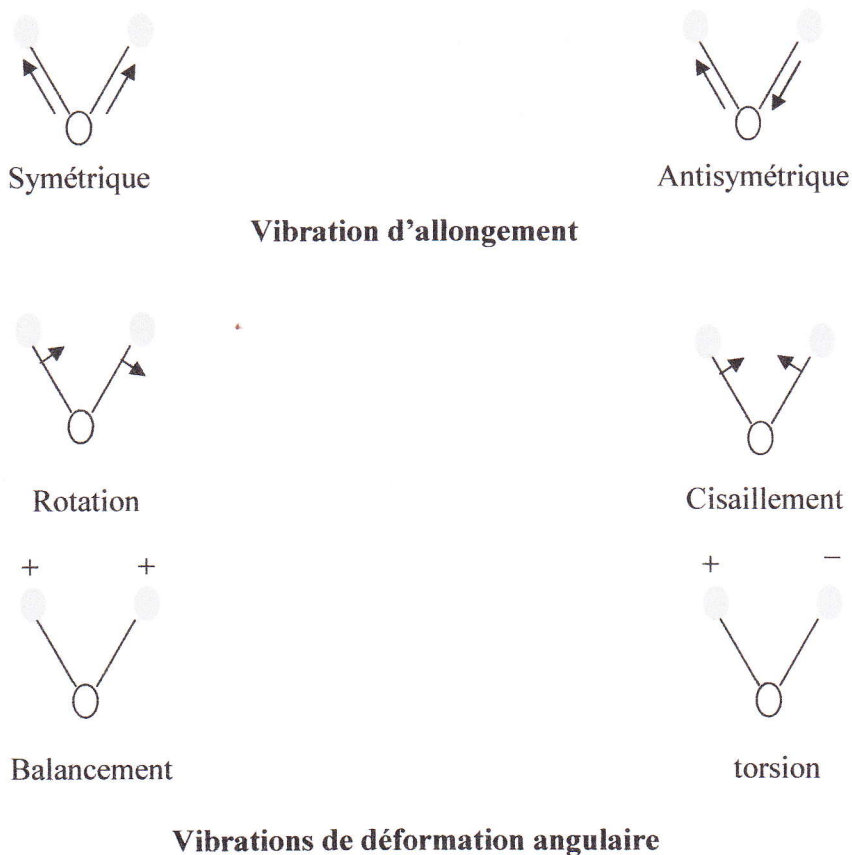


Figure (I.3): modes de variation moléculaire

4.3. La loi de détermination de longueur d'onde (loi de Hooke):

Les attributions des fréquences d'élongation peuvent être approximées par l'application de la loi Hooke. Dans l'application de cette loi, deux atomes et leur liaison se traitent comme un simple oscillateur harmonique composé de deux masses reliées par un ressort. L'équation suivante, dérivée de la loi de Hooke, établit la relation entre la fréquence d'oscillation, les masses atomiques et la constante de force de la liaison.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \pi c} \left[\frac{f}{(M_x M_y) / (M_x + M_y)} \right]^{1/2} \quad (I.10)$$

$\bar{\nu}$ = la fréquence de vibration (cm^{-1})

c = la vitesse de la lumière (cm/s)

f = la constante de force de la liaison (dyne/cm).

M_x et M_y = masses (g) de l'atome x et de l'atome y respectivement.

Les calculs situent les fréquences d'élongation des liaisons suivantes dans les régions d'absorption indiquées [3,9].

| Groupe | Fonction | Région (Cm^{-1}) |
|--------|--------------------|-----------------------------|
| C-H | Alcane | 2965-2850 |
| | -CH ₃ | 1450 |
| | | 1380 |
| | -CH ₂ | 1465 |
| | alcène | 3095-3010 |
| | | 700-1000 |
| C-C | Alcane | 700-1200 (peu utilisable) |
| | Alcène | 1680-1620 |
| | Alcène | 1680-1620 |
| | Alcène | 1680-1620 |
| C=O | Alcène | 2260-2100 |
| | Cétone | 1725-1705 |
| | Aldéhyde | 1740-1720 |
| | Acide carboxylique | 1725-1700 |
| | Ester | 1750-1730 |
| Amide | 1700-1800 | |

| Groupe | Fonction | Région (Cm ⁻¹) |
|--------------|--|----------------------------|
| | | |
| C-O | Alcool, ester, éther Acide carboxylique | 1300-1000 |
| -O-H | Alcool Acide carboxylique | 3650-3200 3300-2500 |
| -N-H | Amine et amide | 3500 |
| $C \equiv N$ | Nitrile | 2260-2240 |

Tableau (I.1): Fréquence des principaux groupements organiques.

5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

5.1. Généralités :

Les fondements théoriques de la spectroscopie RMN ont été établis par W. Pauli en 1924 ; il a en effet suggéré que certains noyaux atomiques posséderaient des propriétés de spin et de moment magnétique telle que le fait de les placer dans un champ magnétique devrait conduire à une séparation de leurs niveaux d'énergie [2].

La résonance magnétique nucléaire est à l'origine d'une méthode utile pour résoudre les problèmes de détermination de structure des composés moléculaires organiques et de certains types de matériaux inorganiques [3].

La résonance magnétique du noyau d'hydrogène (du proton) a une application très vaste dans le domaine de la chimie organique, c'est pourquoi nous nous limiterons uniquement au proton étant donné que la résonance magnétique des noyaux d'autres éléments tels que le C¹³, N¹⁵, F¹⁹ et P³¹ est liée à un nombre très limité de composés organique. Cette méthode est en mesure de confirmer :

- Quel type d'atome d'hydrogène contient un composé (exemple d'un proton lié à un noyau phényle ou à un groupe méthyle, méthylène, méthane ou à des atomes de carbone déjà liés à des groupes fonctionnels, des hétéroatomes ou à un cycle hétérocyclique.)
- Le nombre d'atomes d'hydrogène identiques dans une molécule.
- Quel type d'atome d'hydrogène se trouve au voisinage d'un proton.
- La stéréochimie dans des systèmes alicycliques, etc. [4].

5.2. Théorie de la résonance magnétique nucléaire :

Comme pour le cas des électrons qui tourment autour du noyau, les noyaux assument une rotation autour de leur axe, c'est-à-dire qu'ils possèdent une certaine impulsion circulaire (spin). Comme résultat de cette rotation, les noyaux étant chargés possèdent un moment magnétique (μ_1) et tendent à prendre une orientation dans un champ magnétique externe.

$$\mu_1 = \gamma \cdot S_1 \quad (I.11)$$

Où μ_1 représente le moment magnétique, γ la constante gyromagnétique (parallélisme magnétique mécanique qui est spécifique pour noyau de chaque élément) et S_1 l'impulsion circulaire ou spin [4].

Les nombres de spin ont comme valeurs 0, 1/2, 1, 3/2 et ainsi de suite ($I=0$ veut dire qu'il n'y a pas de spin).

Comme le montre la figure (I.3), lorsqu'un noyau, dont le nombre quantique de spin est égal à 1/2, est placé dans un champ magnétique extérieur B_0 , son moment magnétique s'oriente, selon l'état quantique magnétique, suivant l'une des deux directions possibles. L'énergie de l'état énergétique le plus bas, $I=1/2$ et l'énergie de l'état vaut $I=-1/2$.

La différence d'énergie ΔE entre les deux états est égale à :

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 \quad (I.12)$$

Où h est la constante de Planck, B_0 est champ magnétique (Tesla) et γ appelée le rapport gyromagnétique.

Une fois que les deux niveaux d'énergie du proton sont établis, il serait possible d'introduire de quantatque d'énergie $h\nu_0$ (relation de Planck). En combinant l'équation (I.12) avec la relation de Planck, on obtient la fréquence de l'onde nécessaire pour provoquer la transition [3]:

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (\text{I.13})$$

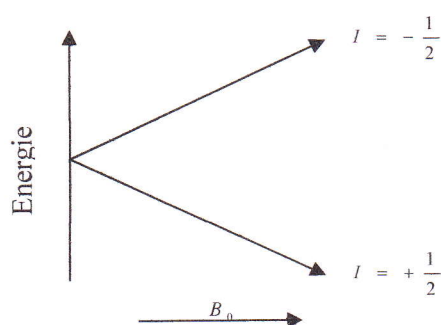


Figure (I.4): Les deux niveaux d'énergie pour un proton dans un champ magnétique B_0 .

5.3. Déplacement chimique :

Les électrons, sous l'influence d'un champ magnétique, circuleront et de ce fait généreront leur propre champ magnétique s'opposant au champ appliqué selon la "règle de la main droite"; d'où l'effet de blindage figure (I.4). Cet effet rend compte du diamagnétisme propre à tout matériel organique. Dans le cas de composés possédant un nombre impair d'électrons, le paramagnétisme associé au spin de l'électron non apparié dépasse de loin le diamagnétisme provoqué par la circulation des électrons appariés.

Le degré de blindage dépend de la densité des électrons circulants, et en toute première approximation, le degré du blindage du proton lié à un carbone dépendra de l'effet inductif des autres groupes lié à cet atome. La différence dans la position d'absorption d'un proton

particulier par rapport à la position d'absorption d'un proton de référence est appelée le déplacement chimique de ce proton particulier [3].

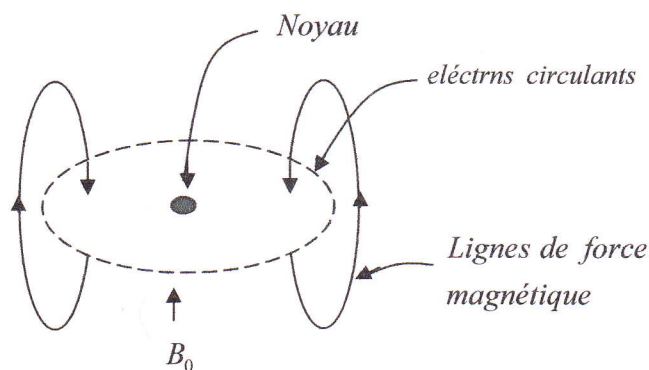


Figure (I.5): Blindage diamagnétique des noyaux créé par la des électrons.

6. Les rayons X :

6.1. Les méthodes de diffraction des rayons X :

Depuis sa découverte en 1912 par Von Laue, la diffraction des rayons X a été à l'origine d'un grand nombre d'informations importantes dans les domaines scientifiques et industriels. Ainsi, tout ce que l'on connaît de l'arrangement des atomes dans un cristal, ainsi que des distances qui les séparent, résulte des études de diffraction. La diffraction des rayons X est aujourd'hui d'une importance capitale dans la détermination de la structure de substances naturelles complexes telles que les stéroïdes, les vitamines et les antibiotiques.

La diffraction des rayons X comme pour les autres types de rayonnements électromagnétiques, l'interaction entre le vecteur électrique d'un rayonnement X et les électrons de la matière traversée est à l'origine d'un phénomène de diffusion. Lorsque les rayons X sont diffusés, ils interfèrent (tant de manière constructive que destructive) parce que les distances entre les centres de diffusion sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement. Il résulte un phénomène de diffraction [2].

6.2. Le principe de rayons X :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de courte longueur d'onde produits par le freinage d'électrons de haute énergie ou par des transitions électroniques

impliquant les orbitales internes des atomes. Le domaine de longueur d'onde des rayons X s'étend de 10^{-5} à 100 \AA . La spectroscopie classique par rayons X se limite cependant à la région qui s'étend d'environ 0.1 à 25 \AA [2].

- **Loi de Bragg :**

En 1912, W. L. Bragg a traité la diffraction des rayons X par un cristal de la manière illustrée par la figure (I.5). Dans ce cas, un faisceau étroit de rayonnement frappe la surface du cristal sous un angle θ . L'interaction du rayonnement avec les atomes situés en O, P et R donne naissance à de la diffraction. Si la distance AP+PC remplit la condition :

$$AP + PC = n\lambda \quad (\text{I.14})$$

Où n est un nombre entier, le rayonnement diffusé sera en phase en OCD et il semblera réfléchi par le cristal. Comme on a

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (\text{I.15})$$

Où d est l'équidistance entre les plans cristallins, on peut donc écrire la condition d'interférence constructive du faisceau pour un angle θ :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{I.16})$$

L'équation (I.16) d'importance capitale, est appelée équation de Bragg. Remarquons que le rayonnement X n'est réfléchi par le cristal que si l'angle θ remplit la condition :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (\text{I.17})$$

Pour tout autre angle, il se produit des interférences destructives [2].

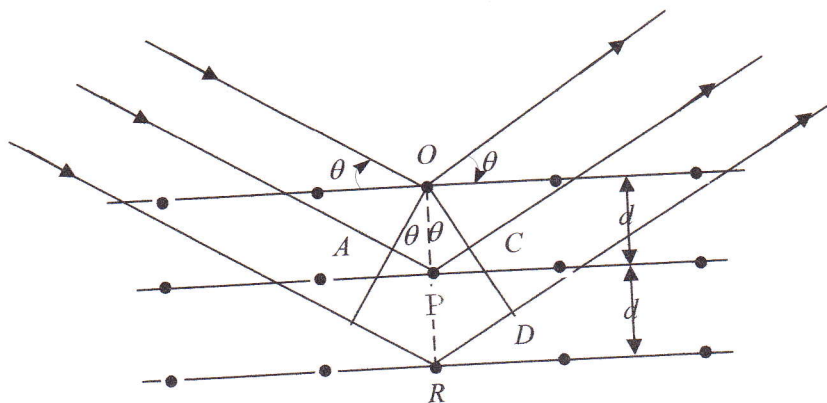


Figure (I.6): Diffraction des rayons X par un cristal.

6.3. Diffraction par un échantillon polycristallin :

Les cristaux élémentaires ont alors des tailles très faibles, de l'ordre du micron, et ne peuvent pas être isolés pour être caractérisés comme des monocristaux, nous verrons que certaines techniques expérimentales permettent toutefois de les étudier. Dans la littérature, ces techniques sont souvent appelées « techniques de poudre », le terme poudre signifie simplement ici polycristal et les microcristaux considérés ne doivent pas être confondus avec le terme plus général de *grain de poudre*, un grain de poudre pouvant être poly- ou monocristallin.

Considérons un échantillon polycristallin irradié par un faisceau monochromatique de rayons X, cet échantillon contient un nombre très élevé de grains et si ces cristaux ont une orientation aléatoire, comme nous l'avons vu, les faisceaux diffractés font un angle à 2θ avec la direction du faisceau incident.

6.4. Réseaux et systèmes cristallins :

La très grande majorité des substances solides est constituée de cristaux. Un cristal est un arrangement régulier d'atomes (ou d'ions) dans l'espace. On dit qu'il forme un réseau à trois dimensions. On raisonne souvent sur un réseau plan, plus facile à représenter. La généralisation est ensuite facile.

Les méthodes expérimentales pour détermination de la structure.

Etant donné la structure régulière de l'édifice cristallin, pour caractériser un réseau, il suffit de considérer une figure géométrique simple qui reproduit tout le réseau par translation. Cette figure est appelée maille. On la choisit de façon qu'elle mette en évidence la symétrie du réseau.

La maille n'est pas toujours la figure la plus simple du réseau. Pour mettre en évidence la symétrie du réseau, il est parfois nécessaire de considérer une figure géométrique plus complexe.

Dans l'espace, la maille est un parallélépipède. On distingue quatre types de maille :

| Disposition des atomes dans le parallélépipède | Nom de la maille |
|---|---|
| -Aux huit sommets seulement | Simple ou primitive \longrightarrow P |
| -Aux huit sommets et au centre | Centrée \longrightarrow C |
| -Aux huit sommets et aux centres des faces | A faces centrées \longrightarrow FC |
| -Aux huit sommets et aux centres de deux faces parallèles | A bases centrées \longrightarrow BC |

On décrit une maille d'un solide donné et par conséquent un réseau par ses paramètres. On appelle ainsi l'ensemble des trois cotés a , b , c du parallélépipède et des trois angles α , β , γ , situés entre ces trois cotés figure (I.6).

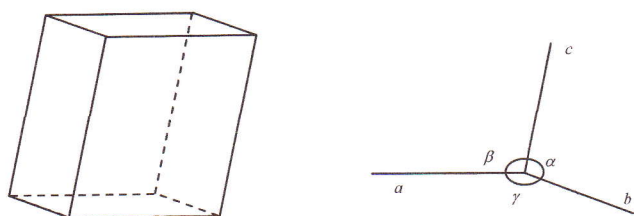
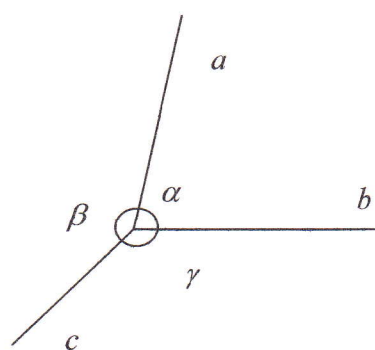


Figure (I.7): Maille et paramètres d'un réseau à trois dimensions

Les méthodes expérimentales pour détermination de la structure.

Par considération de symétrie on montre qu'il existe 14 types de réseaux à trois dimensions, soit 14 types de réseaux cristallins. Les espèces de mailles correspondantes peuvent être repérées par sept types de paramètres. Cet ensemble de paramètres constitue les sept systèmes cristallins. Ils sont représentés, figure (I.7), sous forme de tableau [10].



| | | |
|----------------|-------------------|---|
| CUBIQUE | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| HEXAGONAL | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ |
| QUADRATIQUE | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| ORTHORHOMBIQUE | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| RHOMBOEDRIQUE | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma$ |
| MONOCLINIQUE | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ$ |
| TRICLINIQUE | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ |

Figure (I.8): Les sept systèmes cristallins

Chapitre II

**Structure de molécule et liaisons
chimiques.**

Chapitre II : Structure de molécule et liaisons chimiques

1 Introduction :

Dans la nature il existe des millions de composés chimiques différents formés de molécules qui sont des groupes d'atomes. Certains atomes s'unissent pour former ces molécules, d'autres atomes ne peuvent jamais s'unir [11]. Plusieurs de ces atomes peuvent s'unir par des liaisons interatomiques et former ainsi des molécules, elles sont liées par des liaisons intermoléculaires [12]. On distingue pour des raisons de commodité plusieurs types de liaisons chimiques qui sont des limites de ces types. La réalité est plus complexe : Toutes les liaisons sont en fait intermédiaires entre les différents types de liaisons à savoir la liaison ionique, liaison covalente, liaison métallique, liaison de Van der Waals et liaison hydrogène.

Quand deux atomes s'unissent le système résultant (molécule diatomique) se trouve à un niveau d'énergie plus petit que à celui formé des deux atomes isolés. La formation d'une liaison chimique dégage donc de l'énergie. Toutes les informations de structure de molécule et liaisons chimiques sont obtenues à partir des résultats des méthodes expérimentales de détermination de la structure d'une molécule [1,11].

2. Les liaisons chimiques :

2.1. Définition :

On dit qu'il y a une liaison chimique entre deux atomes ou entre deux groupes d'atomes si les forces qui s'exercent sur eux conduisent à la formation d'édifice suffisamment stable pour que l'on puisse considérer ce système comme composé chimique avec des propriétés spécifique [13].

2.2. L'électronégativité :

L'électronégativité mesure la tendance d'un atome à prendre des électrons en présence d'un autre atome [10]. L'électronégativité est un concept utile pour décrire d'une manière qualitative le partage des électrons dans une liaison entre deux atomes différents.

Pour établir une telle classification il faut pouvoir s'appuyer sur une échelle numérique. Malheureusement, il n'existe pas d'échelle unique et on emploie, suivant les cas, des échelles différentes.

2.2.1. Echelle de Mulliken :

Elle est donnée par la formule :

$$\chi_M = K_M (E_{\text{ionisation}} + E_{\text{affinité}}) \quad (\text{II.1})$$

Où χ_M est le coefficient d'électronégativité de Mulliken et K_M une constante ajustable qui permet de passer d'une échelle d'électronégativité à une autre.

2.2.2. Echelle de Allred et Rochow :

Elle est basée sur la charge nucléaire efficace de l'atome. Pour les électrons externes, la formule est la suivante:

$$\chi_{AR} = 0.36 \frac{Z_{\text{eff}}}{r^2} + 0.74 \quad (\text{II.2})$$

Où r est le rayon covalent de l'atome en centaine de pico mètres.

Z_{eff} représente la charge nucléaire effective [7,14].

$Z_{\text{eff}} = Z^*$ (de la couche externe) + 0.65.

2.2.3. Echelle de Pauling :

Elle est reliée à l'excès d'énergie gagnée lors de la formation d'une liaison covalente. On constate en effet que l'énergie de dissociation d'une molécule AB est supérieure à celle que l'on peut déduire simplement de l'énergie des molécules symétriques correspondantes A_2 et B_2 . On peut écrire :

$$D_{AB} = \sqrt{D(A_2)D(B_2)} + \Delta \quad (\text{II.3})$$

Et on pose : $\chi_p(B) - \chi_p(A) = \sqrt{\Delta}$

Où χ_p sont les coefficients d'électronégativité de Pauling.

2.3. Le moment dipolaire :

Lorsque les atomes A et B sont différents, si B est plus électronégatif que A, la densité électronique est plus élevée dans la région de B que de A.

Prenons l'exemple du fluorure d'hydrogène H-F. La double liaison est inégalement partagée entre le fluor et l'hydrogène. Tout se passe comme si, une charge $-\delta$ est concentrée sur le fluor, et sur l'hydrogène, une charge $+\delta$:



δ est inférieure à e (charge d'électron) car le fluor attire vers lui l'électron de l'hydrogène mais ne l'accapare pas complètement. La molécule HF est équivalente, du point de vue électrique, à un dipôle caractérisé par moment $\vec{\mu}$.

Par définition, le moment dipolaire est le vecteur :

$$\vec{\mu} = \delta \cdot \vec{r} \quad (\text{Dedye}) \quad (\text{II.4})$$

Il est dirigé arbitrairement du centre des charges négatives vers le centre des charges positives, r représente la distance intermoléculaire.

Molécules polaires et molécules non polaires :

Les premières ont un moment dipolaire non nul, les secondes, un moment nul [10].

2.4. Les liaisons intramoléculaire :

2.4.1. La liaison ionique :

2.4.1.1. Définition :

La liaison ionique (hétéropolaire) résulte d'attractions purement électrostatiques entre les ions de signes contraires [14]. L'union se fait donc entre deux atomes entre lesquels il existe une grande différence d'électronégativité [11].

2.4.1.2. L'énergie de liaison ionique :

Une première partie de l'énergie vient de l'attraction électronique qui est donné par :

$$E_e = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} \quad (\text{II.5})$$

Si l'on se limite à deux ions portant chacun une charge élémentaire.

La force d'attraction de la liaison ionique est une force à longue distance. Au fur et à mesure que les ions se rapprochent, ils finissent par entrer en contact, c'est-à-dire que les nuages électroniques de chaque ion commencent à s'interpénétrer. Il apparaît alors des forces de répulsion qui n'agissent qu'à courte distance. Une bonne description de l'énergie de répulsion est donnée par l'approximation de Born :

$$E_R = \frac{K_B}{R^n} \quad (\text{II.6})$$

Où n est l'exposant de born qui est de l'ordre de 7 à 10.

L'énergie totale de liaison est donc égale à :

$$E_T = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} + \frac{K_B}{R^n} \quad (\text{II.7})$$

La somme de ces énergies conduit alors à une distance d'équilibre pour E_T minimum comme le montre la figure (II.1). Nous retrouvons bien la définition d'une liaison chimique.

Le calcul de $\frac{dE_T}{dR}$ conduit à la distance d'équilibre :

$$R_0 = \left(\frac{4\pi\epsilon_0 K_B}{e^2} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (\text{II.8})$$

À la quelle correspond l'énergie :

$$E_T^0 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (\text{II.9})$$

On peut perfectionner ce modèle pour les "gros" ions en introduisant l'effet du champ électrique des ions sur les électrons que l'on appelle la polarisation électrique.

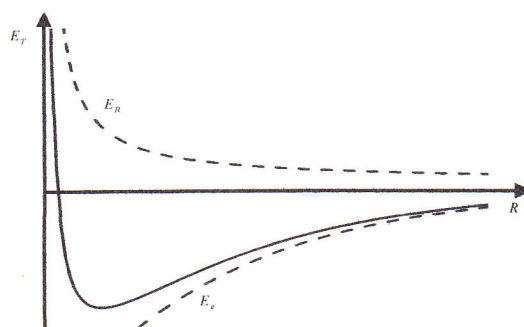


Figure (II.1) Energie de la liaison ionique en fonction de R

Pour des molécules avec des charges différentes, le calcul est identique mais plus compliqué. Le modèle que nous venons de présenter correspond à la réaction



Si l'on reprend la définition de l'énergie de liaison, l'état initial correspond à l'état des neutres séparés à l'infini. L'énergie de liaison est alors donnée par l'énergie de la réaction



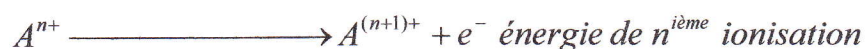
Il en résulte que l'énergie de liaison correspond à :

$$E_L = E_i(C) + A_e(A) + E_T(\text{électrostatique}) \quad (\text{II.10})$$

Où E_i est l'énergie d'ionisation de l'atome C pour passer de C^0 à C^+ et A_e l'affinité électronique de l'atome A correspondant au passage de A^0 et A^- .

2.4.1.2.1. L'énergie d'ionisation :

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher l'électron de plus faible énergie à un atome ou à un ion (si l'atome a déjà perdu des électrons). Ceci peut s'écrire :



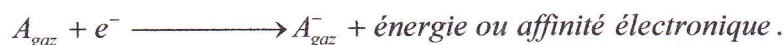
Ces énergies se mesurent expérimentalement. L'énergie totale d'un atome ou d'un ion est donc égale à la somme des énergies de tous les électrons. On a :

$$E_{\text{ionisation}} = E_{\text{totale}}(A^{(n+1)+}) - E_{\text{totale}}(A^{n+}) \quad (\text{II.11})$$

Plus cette énergie est faible, plus l'atome ou l'ion a tendance à perdre un électron de la couche externe [15].

2.4.1.2.2. L'affinité électronique :

L'affinité électronique d'un atome est l'énergie mise en jeu lors l'addition d'un électron à l'atome gazeux neutre. Cette addition produit un ion négatif selon le schéma :



Les affinités électroniques ne sont pas faciles à mesurer. Plusieurs méthodes existent, la plus courante consiste à mesurer l'énergie d'ionisation de l'ion négatif :



Ces équations étant inverses l'une de l'autre on a :

Energie d'ionisation = affinité électronique en valeur absolue [11].

2.4.2. La liaison covalent :

2.4.2.1. Définition :

Quand deux atomes se trouvent en contact, ils peuvent mettre en commun leurs électrons de valence et former une molécule.

La liaison covalente est due à un échange permanent d'électrons mis en commun entre deux atomes [10,15].

2.4.2.2. Le modèle de Lewis de la liaison chimique :

C'est le premier modèle élaboré pour essayer d'expliquer la formation de liaisons covalentes entre des atomes.

2.4.2.2.1. Règle de L'octet :

Lewis, en 1916, a interprété la formation de liaison covalente conduisant à la molécule d'hydrogène par la mise en commun de l'électron 1s de chacun des atomes d'hydrogène. On obtient ainsi une paire d'électrons commune à chacun des deux atomes. C'est cette paire d'électrons, qui est responsable de la formation de la liaison covalente.

Les atomes d'hydrogènes ont alors la structure électronique des gaz rare de la même ligne que l'hydrogène; l'hélium. Lewis a généralise ceci à d'autres molécules.

On obtient ainsi la règle de l'octet, dans une liaison covalente, chaque atome tend à avoir la couche électronique externe à 8 électrons périphériques (ns^2, np^6) du gaz rare qui le suit dans la classification périodique [16].

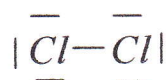
2.4.2.2.2. La Représentation des molécules par modèle lewis :

Pour représenter une molécule, on symbolise chaque liaison covalente par un tiret (-) liant les deux atomes. C'est la représentation de Lewis d'une liaison covalente. La molécule de dihydrogène sera donc représentée par :

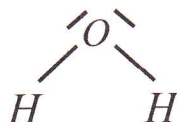


Le tiret symbolisé le doublet mis en commun par chacun des atomes. Il est possible de représenter sur les atomes les doublets de la couche externe non engagés par l'atome dans

liaison. C'est ainsi qu'on représentera la molécule de dichlore par



De même, la molécule d'eau pourra être symbolisée par :



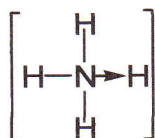
Si plusieurs doublets sont mis en commun par deux atomes, on a une liaison covalente multiple. On représentera chaque doublet par un double tiret. Le dioxyde de carbone et le diazote sont symbolisée par :



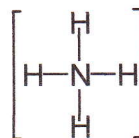
Il n'est pas nécessaire pour former une liaison covalente que chaque atome fournisse la moitié des électrons mis en jeu. La paire d'électrons peut être fournie par un seul atome « le donneur », l'autre atome étant l'atome accepteur.

On parle alors de liaison de covalence dative ou liaison de coordination. On peut la symboliser par une flèche dirigée du donneur vers l'accepteur.

Dans la molécule ammonium, l'azote est donneur [16]. La représentation de la molécule sera



Ou



2.4.2.3. Prévion de l'énergie de liaison covalente :

Il est intéressant de savoir à l'avance l'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison covalente sans se préoccuper de sa structure. On pourrait penser qu'un atome A engagé dans

une liaison covalente apportera toujours la même contribution à l'énergie de la liaison avec un atome B à condition d'établir le même type de liaison.

On peut estimer cette contribution en prenant la moitié de l'énergie de la molécule A₂ et la moitié de celle de B₂. Si cette idée est vraie, on devrait donc mesurer pour l'énergie de la liaison covalente dans la molécule A-B :

$$E_{AB} = (1/2).(E_{AA} + E_{BB}) \quad (\text{II.12})$$

Cette approximation est très grossière, car l'introduction de la dissymétrie, en liant deux atomes qui ont des énergies et des affinités électronique différentes, provoque un excès de stabilité de la liaison.

On peut améliorer ce résultat en utilisant les coefficients d'électronégativité de Pauling des atomes A et B. On a alors pour une liaison covalente entre deux atomes A et B :

$$E_{AB} = (1/2).(E_{AA} + E_{BB}) - 96.39(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (\text{II.13})$$

Où les énergies sont exprimées en KJ.mol⁻¹.

Ce modèle, dû à Pauling, ne donne pas de très bonnes estimations pour les énergie de liaison des molécules à fort caractère ionique où $\chi_A - \chi_B$ est grand [15]. La relation précédente est remplacée dans ce cas par :

$$E_{AB} = -\sqrt{E_{AA} - E_{BB}} - 43 [1 - \exp(-0.29(\chi_A - \chi_B)^2)] \quad (\text{II.14})$$

2.4.2.4. Rayon d'une liaison covalente :

Une des données importantes d'une liaison covalente est la distance entre les deux atomes liés A et B. Là encore, on pourrait penser que le volume occupé par un atome donné dans une liaison covalente est le même.

On définit le rayon de covalent de la sphère équivalente à l'atome A dans une liaison covalente comme étant le rayon covalent de l'atome. Sa valeur est facile à déterminer avec $r_A = 1/2$ distance (A-A). Or on constate que la longueur de la liaison covalente dans la molécule

A - B n'est pas égale à la somme des rayons covalents mais qu'elle est légèrement plus courte.

Une bonne estimation est donné par :

$$d_{AB} = r_A + r_B - 9|\chi_A - \chi_B| \quad (\text{II.15})$$

Les distances sont exprimées en picomètres ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ \AA}$) [14].

2.4.2.5. la géométrie des molécules à atome central :

Un certain nombre de méthodes physiques permettent de déterminer avec précision la géométrie des molécules simples ou complexes, en fournissant les valeurs des longueurs de liaisons et des angles entre ces liaisons.

Le chimiste canadien GILLEPSIE a élaboré en 1957 une méthode permettant de prévoir la géométrie des molécules des ions ; c'est la méthode V.S.E.P.R. (valence shell electrons pair repulsion) [16].

2.4.2.5.1. Principe de la méthode V.S.E.P.R :

La géométrie de la molécule dépend non pas du nombre de liaison, mais essentiellement de la structure électronique de la couche de valence (couche externe) de l'atome (ou de l'ion) central.

La grande majorité des molécules ou ions stables possèdent un nombre pair d'électron de valence. La molécule ou l'ion étant stable, son énergie potentielle d'interaction électrostatique doit être minimale. Les doublets doivent donc être disposés dans l'espace de manière à correspondre à une énergie minimale [16].

2.4.2.5.2. Répartition des doublets de valence :

Considérons uniquement, pour l'instant, des molécules à liaisons simples.

Il s'agit de dénombrer les p doublets d'électrons qui entourent l'atome central A dans la molécule AX_n .

Pour déterminer la répartition des doublets, on admettra, en première approximation, que :

- Les longueurs des liaisons A-X sont toutes du même ordre de grandeur c'est à dire que les paires liantes sont équidistantes de A;

Structure de molécule et les liaisons chimiques.

- Les doublets non liants sont à une distance du centre de A voisine de celle des doublets liants.

Dans ces conditions, on peut localiser les doublets sur une sphère de centre A.

Les dispositions relatives de p points d'une sphère et éloignés le plus possible les uns des autres sont données par le tableau ci-dessous [16].

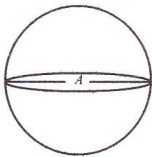
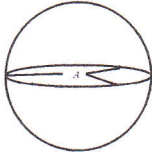

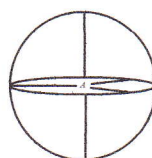
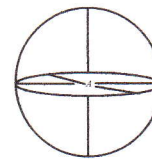
| P | Forme de la molécule | Angle des liaisons | |
|---|--------------------------------|---------------------------|---|
| 2 | linéaire | 180° |  |
| 3 | Triangle équilatéral | 120° |  |
| 4 | Tétraèdre régulier | 109.5° |  |
| 5 | Bipyramide à base triangulaire | 120° et 90° |  |
| 6 | octaèdre | 90° |  |

Tableau (II.1): dispositions relatives de P points sur le sphère

2.4.3. La liaison métallique :

Définition :

De même que la liaison covalente, la liaison métallique est due à la diminution de l'énergie potentielle des électrons de valence, sous l'influence de plusieurs noyaux atomiques.

Toutefois, dans la liaison métallique les électrons de valence ne sont pas liés à des atomes particuliers, mais se partagent entre tous les atomes et se meuvent librement à l'intérieur du cristal [16]. A l'état solide, un monocristal forme une molécule macroscopique. Tous les atomes sont liés entre eux par la mise en commun de leurs électrons de valence qui forment un ciment électronique et contraignent les atomes à être le plus proche possible les uns des autres, d'où les structures très compactes observées dans les métaux [15].

En moyenne, la liaison métallique est plus faible que la liaison covalente entre deux atomes. Il est à noter que la liaison métallique n'est pas fondamentalement différente de la liaison covalente, c'est une liaison délocalisée sur l'ensemble du cristal [10].

2.5. Les liaisons intermoléculaire :

2.5.1. La liaison de Van der Waals :

La liaison de Van der Waals est due à des forces électrostatiques beaucoup plus faible que celles entrent qui en jeu dans les liaisons précédentes. Ce sont ces forces que Van der Waals invoquées pour expliquer que le comportement des gaz n'obéissait pas aux lois des gaz parfaits. Ce sont aussi ces forces qui permettent aux gaz inertes de se condenser à basse température.

Les forces de Van der Waals sont généralement attribuées à des attractions électriques ou magnétiques entre molécules [18]. L'énergie de Ven der Waals est plus faible que l'énergie de liaison covalente. Il existe trois types d'interactions de Van der Waals.

2.5.1.1. Les interactions entre deux dipôles:

Ces interactions interviennent quant les molécules possèdent un moment dipolaire permanent; c'est à dire quand il existe dans la molécule une répartition dissymétrique du nuage électronique.

Les dipôles peuvent alors s'orienter de telle manière que leur énergie mutuelle

d'interaction soit minimale.

Si d la distance moyenne entre les molécules (supposées identiques) et si μ est le moment dipolaire d'une molécule, l'énergie potentielle moyenne d'attraction à la température T est :

$$V_1 = -\frac{2}{3KT} \left(\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{d^2} \quad (\text{II.16})$$

Où K est la constante de BOLTZMANN.

ϵ_0 : perméabilité de champ électrique.

La force attraction intermoléculaire dérivant d'un potentiel sera donc en $1/d^7$.

2.5.1.2. L'effet Induction :

Ce type d'interaction se manifeste entre une molécule non polaire, et une molécule portante un moment dipolaire permanent.

Le dipôle permanent crée au voisinage de la molécule apolaire un champ électronique \vec{E} . Ce champ provoque l'apparition d'une dissymétrie dans la répartition d'un moment dipolaire induit, proportionnel au champ électronique \vec{E} , $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$

Il en résulte une énergie potentielle d'interaction d'attraction donnée par :

$$V_2 = \frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)} \frac{1}{d^6} \quad (\text{II.17})$$

α : est la polarisabilité de la molécule apolaire.

2.5.1.3. L'effet de dispersion :

Il a été introduit par LONDON (1930) pour expliquer l'existence de forces de Van der Waals entre deux molécules apolaires (gaz rares, halogènes...).

Dans ces molécules, le mouvement des électrons entraîne une dissymétrie instantanée de la répartition électronique et donc l'apparition d'un moment dipolaire instantané ; bien entendu, la moyenne de ces moments dipolaires est nulle.

Mais l'existence d'un moment dipolaire dans une molécule induit dans une molécule

voisine un moment dipolaire lui aussi instantané, on est donc ramené à une interaction entre un dipôle et une molécule polarisable [16,18].

$$V_2 = -\frac{3}{2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{d^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (\text{II.18})$$

α_1, α_2 : les polarisabilités des molécules 1 et 2.

d : la distance entre les molécules.

I_1, I_2 : énergie de première ionisation.

2.5.2. La liaison hydrogène :

2.5.2.1. Définition :

C'est une liaison qui intervient également entre molécules mais qui s'apparente un peu à la liaison covalente. C'est une liaison plus forte que les liaisons de Van der Waals [11].

2.5.2.2. Mise en évidence expérimentale:

En examinant l'évolution des température d'ébullition de la série de composés comme H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , on s'aperçoit que les températures d'ébullition augmentent avec la taille des molécules comme cela était prévisible. On s'aperçoit cependant que la température d'ébullition de l'eau est anormalement élevée. Le même phénomène se produit pour NH_3 qui par rapport à la série PH_3 , AsH_3 et SbH_3 a un point d'ébullition anormalement élevé [11].

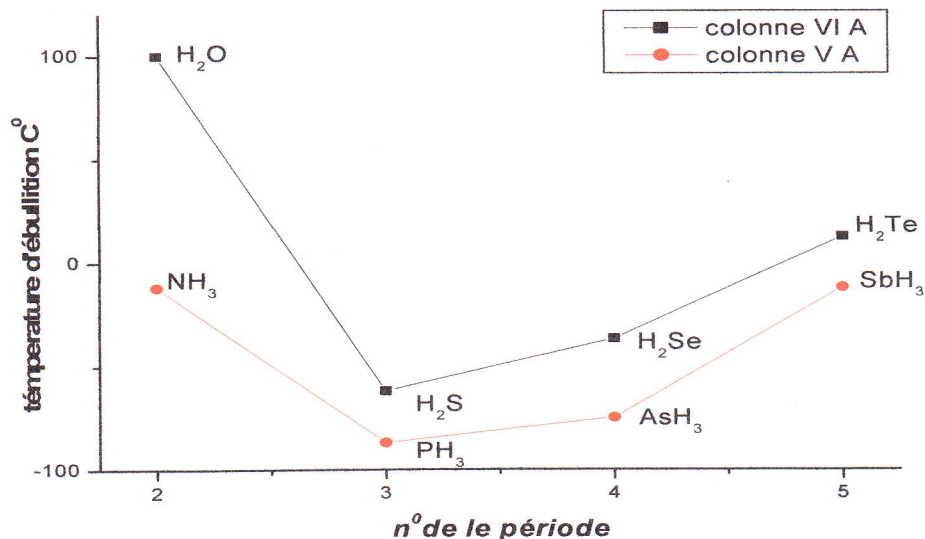


Figure (II.2) : la températures d'ébullitions pour les hydrures de la colonne V A, VI A.

2.5.2.3. Nature de la liaison hydrogène:

La liaison hydrogène est une interaction de nature électrostatique, d'énergie assez faible par rapport à la liaison covalente (entre 25 et 40 KJ. mol⁻¹ soit le dixième de l'énergie d'une liaison covalente). Elle apparaît soit entre deux molécules (liaison intermoléculaire), soit à l'intérieur même d'une molécule (liaison intramoléculaire).

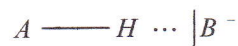
Pour qu'il y ait possibilité de formation de liaison hydrogène, il faut qu'il existe:

- un hydrogène lié à un atome A très électronégatif et de petite taille; la liaison A-H est alors fortement polarisée en



- un atome B porteur d'un moins un doublet non liant; c'est le cas de l'oxygène dans un groupe -O-, de l'azote dans >N-, du fluor dans -F.

On aura alors formation d'une liaison hydrogène entre l'atome H de A-H et l'atome B



La longueur de la liaison hydrogène B . . . H est supérieur à la longueur de la liaison B-H covalente.

2.5.2.4. liaisons hydrogène intermoléculaire:

Les liaisons hydrogène sont responsables des phénomènes d'associations moléculaires et donc influent sur les propriétés physiques. C'est ce qui existe pour :

- l'eau tant à l'état liquide qu'à l'état solide ; la rupture des liaisons hydrogène dans l'eau liquide par élévation de la température permet d'expliquer la variation de la masse volumique de l'eau (passage par un maximum vers 4 °C) ;

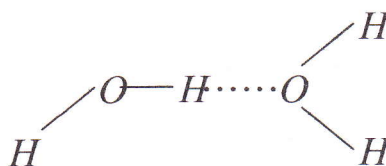


Figure (II.3) : Eau liquide

- L'ammoniac qui renferme à l'état liquide et à l'état solide de la liaison N . . . H ;

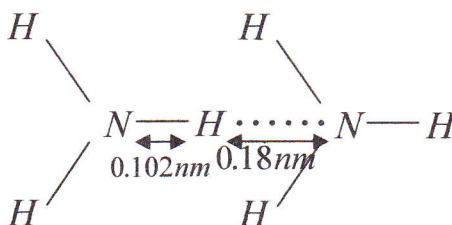


Figure (II.4) : NH3 liquide

2.5.2.5. liaisons hydrogène intramoléculaire:

Dans certains composés organiques renfermant une fonction phénol et une autre fonction oxygène, il peut y avoir formation de liaisons hydrogène intramoléculaires, permettant l'obtention de cycles souvent assez stables. C'est le phénomène de "chélation"[16].

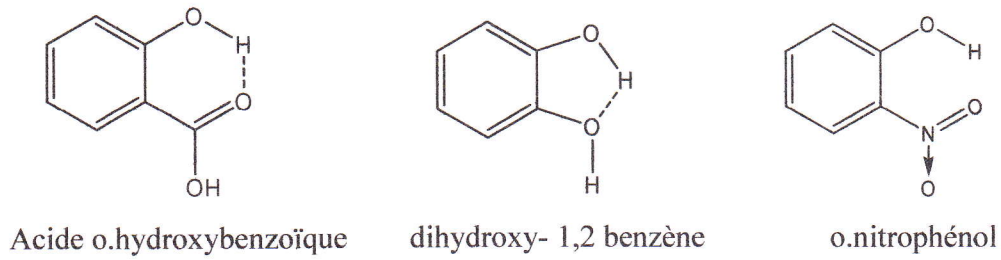


Figure (II.5) molécules avec phénomène de chélation.

Chapitre III

Méthodes des calculs.

Chapitre III : méthodes des calculs

1. Introduction :

La détermination d'une structure tridimensionnelle ne s'obtient qu'indirectement grâce au mécanisme de réaction ou à l'analyse conformationnelle [1]. Son processus nécessite des équipements coûteux et un temps de réalisation important. C'est pour cette raison qu'on applique une approche théorique basée sur la simulation moléculaire [19].

Parmi les méthodes de simulation moléculaire on cite :

- Mécanique moléculaire (semi-empirique).
- Les méthodes ab initio.

2. La mécanique moléculaire :

Contrairement aux méthodes quantiques qui s'appuient sur la structure électronique de la structure moléculaire, les méthodes de mécanique moléculaire s'appuient sur sa seule géométrie afin de calculer son énergie. Ainsi la mécanique moléculaire décrit la structure moléculaire comme une série de particules assimilées à des sphères (atomes ponctuels) de masse et de charge électronique définies et reliées entre elles par des forces mécaniques ; liaisons covalentes déformables, de type ressort (figure(III.1)), ces forces étant associées à différents termes énergétiques :

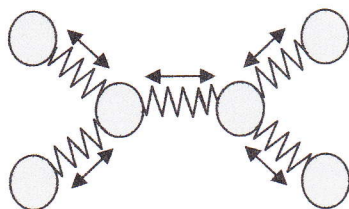


Figure (III.1) : Répréhension mécanique d'une structure moléculaire.

Le principe appliqué est alors, grâce à une paramétrisation spécifique de la structure, d'optimiser sa géométrie de façon à obtenir une valeur énergétique minimale. Ces méthodes ont pour avantage de nécessiter des temps de calcul relativement courts y compris sur des systèmes comportant un nombre élevé d'atomes [20].

2.1. Principe de la méthode :

Le terme mécanique moléculaire correspond à une méthode de calcul pouvant être mise en œuvre par les logiciels de modélisation moléculaire. Le but de cette méthode de calcul est de déterminer la géométrie d'une molécule donnée par la minimisation de son énergie. Elle permet également de calculer la variation d'énergie induite par la perturbation de cette structure.

Pour remplir ses objectifs, la mécanique moléculaire s'appuie sur une représentation de l'énergie qui est uniquement fonction de la géométrie de la structure. Ainsi, les variables mises en jeu dans l'expression mathématique de l'énergie sont les seules coordonnées internes de la structure [20]:

- Les longueurs de liaison entre deux atomes liés ;
- Les distances entre deux atomes non liés ;
- Les angles de valence entre trois atomes liés ;
- Les angles dièdres entre quatre atomes successifs.

Ces coordonnées étant elles-mêmes définies par les positions des noyaux entre eux.

2.2. Expression générale de l'énergie :

L'énergie est exprimée comme étant la somme de différentes contributions des différentes de la structure moléculaire à savoir [21] :

$$E_{\text{totale}} = E_L + E(\theta) + E(\varphi) + E(\text{VdW}) + E(e), \dots \quad (\text{III.1})$$

On distingue dans l'expression précédente les différents termes que l'on rencontre généralement dans les champs de force [20] :

- $E(L)$: l'énergie de déformation des longueurs de liaison ;
- $E(\theta)$: l'énergie de déformation des angles valence ;

- $E(\varphi)$: l'énergie de déformation des angles dièdres ;
- $E(\text{VdV})$: l'énergie d'interactions de Ven der Waals ;
- $E(e)$: l'énergie d'interactions Coulomb.

2.3. Expression des différents termes énergétiques :

2.3.1. Terme d'élongation des liaisons :

Les liaisons entre les atomes dans un molécule ont souvent tendance à s'allonger ou à se contracter (figure (III.2)) [21].

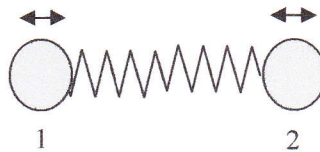


Figure (III.2) : Elongation entre deux atomes.

L'énergie d'élongation est calculée en considérant l'ensemble des liaisons de la structure moléculaire selon la formule [20] :

$$E(l) = \frac{1}{2} \sum_{\text{Liaison}} K_s (r - r_0)^2 \quad (\text{III.2})$$

Avec : K_s : la constante d'élongation pour la liaison considérée ;
 r : la longueur réelle de la liaison considérée ;
 r_0 : la longueur de référence pour la liaison considérée.

2.3.2. Terme de déformation des angles de valence :

La fluctuation des atomes autour de leur position d'équilibre engendre une déformation des angles de valence (figure (III.3)) [21]

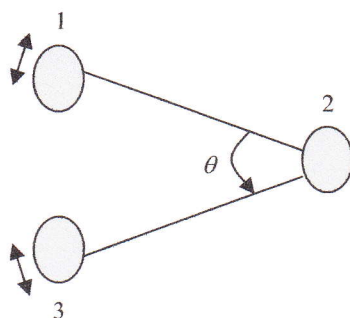


Figure (III.3) : déformation des angles de valence.

L'énergie de flexion est calculée en considérant l'ensemble des angles de valences de la structure moléculaire selon la formule :

$$E(\theta) = \frac{1}{2} \sum_{\text{Angles}} K_f (\theta - \theta_0)^2 \quad (\text{III.3})$$

Avec : K_f : la constante de flexion pour l'angle de valence considéré ;
 θ : la valeur réelle de valence considéré ;
 θ_0 : la valeur de référence pour l'angle de valence considéré.

2.3.3. Terme de déformation des angles dièdres :

Le terme énergétique représentant la déformation de l'angle dièdre formé par les atomes 1-2-3-4 (figure III.4) [21] est représenté par une fonction développée en série de Fourier et est calculé en considérant l'ensemble des angles dièdres de la structure moléculaire selon la formule suivante [20]:

$$E_{\text{torsion}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{Angles}} [V_1 (1 + \cos(\phi)) + V_2 (1 - \cos(2\phi)) + V_3 (1 + \cos(3\phi))] \quad (\text{III.4})$$

Avec : V_1 , V_2 et V_3 : les constantes de torsion pour l'angle dièdre considéré ;
 ϕ : la valeur réelle de l'angle dièdre considéré.

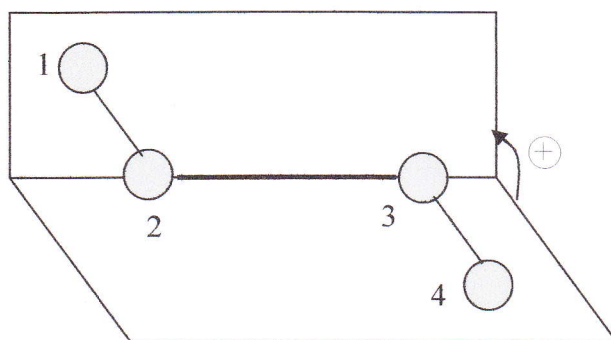


Figure (III.4) : L'angle dièdre formé par les atomes 1-2-3-4.

2.3.4. Termes d'interaction à distance des atomes non liés :

L'énergie de Van der Waals, qui traduit la répulsion des atomes entre eux à courte distance et leur attraction à longue distance, est représentée par un potentiel de Lennard-Jones, et est calculée en considérant l'ensemble des atomes de la structure moléculaire par la formule [20] :

$$E_{vdW} = \sum_{\text{Atomes}} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (\text{III.5})$$

Avec : A_{ij} et B_{ij} les constantes de Van der Waals pour les atomes considérés ;

r_{ij} : la distance entre les atomes considérés.

Elle se compose de deux parties, l'une répulsive et l'autre attractive, et peut être exprimée par l'équation en exponentiel suivante :

$$E(VdW) = \varepsilon^* \left[-C_1 (r^*/r)^6 + C_2 \exp(-C_3 (r/r^*)) \right] \quad (\text{III.6})$$

Avec :

ε^* : paramètre d'énergie qui caractérise la profondeur du puits de potentiel à la distance r^* , appelé aussi " dureté".

r^* : somme des rayons de VdW des atomes interagissant.

r : distance interatomique.

C_1, C_2, C_3 : constantes du champ de force.

On peut représenter cette énergie en fonction de la distance interatomique « r » de la manière suivant [21] :

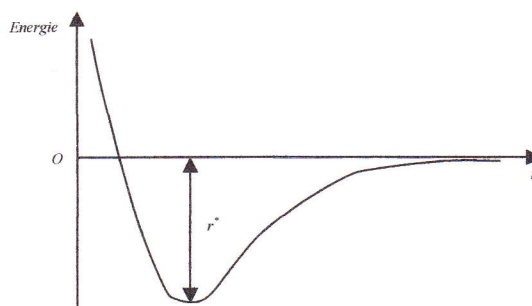


Figure (III.5) : Courbe d'énergie de Ven der Waals.

Par ailleurs, l'énergie de coulomb, qui traduit les interactions électrostatiques entre atomes (mises, en particulier, en jeu par les hétéroatomes tels l'azote et l'oxygène), est calculée en considérant l'ensemble des atomes de la structure moléculaire selon la formule [20] :

$$E_{elec} = \sum_{\text{Atomes}} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (\text{III.7})$$

Avec : ϵ : la constante diélectrique du milieu ;
 q_i et q_j : les charges des atomes considérés ;
 r_{ij} : la distance entre les atomes considérés.

3. Revue de quelques méthodes *ab initio*

3.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité de la charge (électronique) est l'une des méthodes dites *ab initio* ou *premiers principes* (*first principle methods*). Son appellation vient du fait que ces méthodes de calcul des propriétés électroniques et structurales de la matière

condensée sont indépendantes des paramètres ajustables qu'on trouve dans les modèles classiques dits empiriques ou semi-empiriques [22].

L'utilisation des calculs *ab initio* nécessite la proposition d'un modèle structural du système étudié. Ce modèle forme la boîte de simulation du matériau dont la structure doit comporter la géométrie de la boîte de simulation du matériau et de la molécule à étudier [23].

3.1.2. Principe de la théorie :

La méthode se base principalement sur la résolution de l'équation de Shrodinger pour un système à plusieurs électrons.

$$\hat{H} \psi_{total} = E \psi_{total} \quad (III.8)$$

Où:

\hat{H} : Hamiltonien du système

E: Valeur propre de l'hamiltonien (Energie)

ψ_{total} : Fonction d'onde totale

La densité électronique d'un système à électrons associée à une fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$ est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (III.9)$$

Où ρ est normée à n . La DFT repose sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, initialement, démontrés pour un état fondamental non dégénéré. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité ρ et le deuxième énonce un principe variationnel par rapport à ρ [24,25].

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe $V(\vec{r})$ (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.) ne dépend que de la densité électronique totale en chaque point $\rho(\vec{r})$. En d'autres termes, il existe une fonctionnelle universelle de la densité (indépendante de V) $F[\rho]$ telle que l'énergie du système puisse s'écrire sous la forme suivante :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.10})$$

L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $E[\rho]$:

$$E = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.11})$$

Notons que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental et si celui-ci est non dégénéré. En effet, ils ne s'appliquent que pour les densités qui peuvent être associées, par la relation (III.9), à des fonctions d'ondes qui sont elles-mêmes à l'état fondamental non dégénéré d'un hamiltonien avec un potentiel externe $V(\vec{r})$. Ce problème, connu sous le nom de v -représentabilité [24,26], limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. M. Levy, puis Lieb, ont étendu la validité de ces théorèmes aux états dégénérés et aux densités n -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à n particules).

3.1.3. Les variantes tout-électrons et pseudopotentielle de la DFT :

La détermination de l'énergie totale et de la structure électronique d'un matériau par les calculs de type *ab initio* revient à la résolution des systèmes d'équations dont les inconnus sont les fonctions d'ondes électroniques. Il est tout à fait naturel que toute résolution complète de la question doit tenir en considération tout les électrons du système. Cette dernière est appelée l'approche tout électrons 'All electron calculations'. Une autre approche se base sur le fait que seuls les électrons de valence dans le matériau sont affectés par les interactions entre les atomes qui le composent. Ceci réduit le nombre d'équations à résoudre dans le système malgré que cette simplification ait un prix à payer celui de la la génération des données qui décrivent les interactions entre les électrons de cœur (les électrons des couches internes) et les électrons de valence de chaque élément chimique utilisé dans les calculs. Ces données sont groupées dans des fichiers informatiques appropriés appelés pseudopotentiels [27].

Le calcul *ab initio* s'effectue d'une manière itérative selon un schéma complexe qu'on peut le simplifier par l'organigramme suivant :

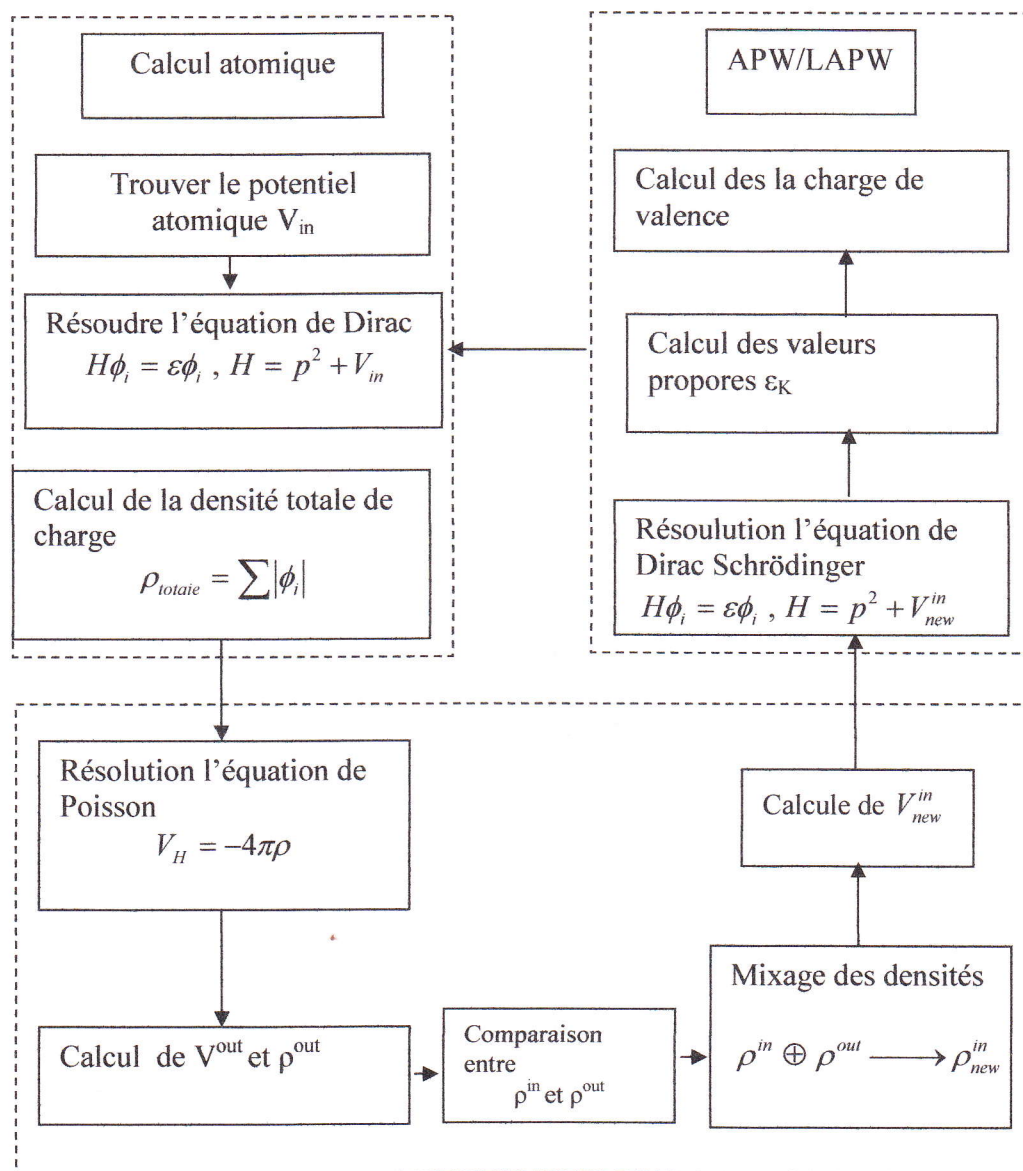


Figure (III.6) : Schéma auto consistant (SC) de la résolution des équations de Kohn-Sham

4. La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une technique numérique utilisée depuis que le calcul sur ordinateur est devenu accessible par la communauté scientifique. Nous pouvons la comparer à une expérience 'numérique'.

4.1. Principe :

En dynamique moléculaire (DM), on fait l'hypothèse que les différentes configurations des systèmes peuvent être générées par intégration des équations de mécanique classique de NEWTON. Le résultat de cette intégration donne la trajectoire (*positions*) et les *vitesse*s des atomes au cours du temps. L'algorithme permet de calculer l'accélération a_i s'appliquant sur chaque atome i de masse m_i :

$$F_i = m_i a_i \quad \text{et} \quad \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} \quad (\text{III.12})$$

La force dérivant d'une fonction d'énergie potentielle empirique ou calculée par la méthode 'ab initio', on obtient :

$$F_i = \frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (\text{III.20})$$

4.2. Résolution des équations de Newton : algorithme de Verlet :

Dans la méthode de VERLET, les positions et les accélérations au temps t , ainsi que les positions au temps $(t-dt)$ servent à calculer les nouvelles positions au temps $(t+dt)$. Si V_i est la vitesse moyenne de l'atome i sur l'intervalle $[t, t+dt]$, alors sa position r_i à l'instant $t+dt$ est définie par :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \delta t^2 \quad (\text{III.13})$$

Le temps de calcul est directement lié au pas d'intégration dt . Plus celui-ci est petit plus le temps de calcul sera court. La valeur de dt est de l'ordre de 10^{-15} s = 1 fs.

Il existe d'autres algorithmes pour intégrer l'équation du mouvement comme celui l'algorithme de Liouville. Nous nous limitons dans ce qui vient par l'algorithme de verlet. L'organigramme simplifié de dynamique moléculaire est représenté sur la figure (III.7).

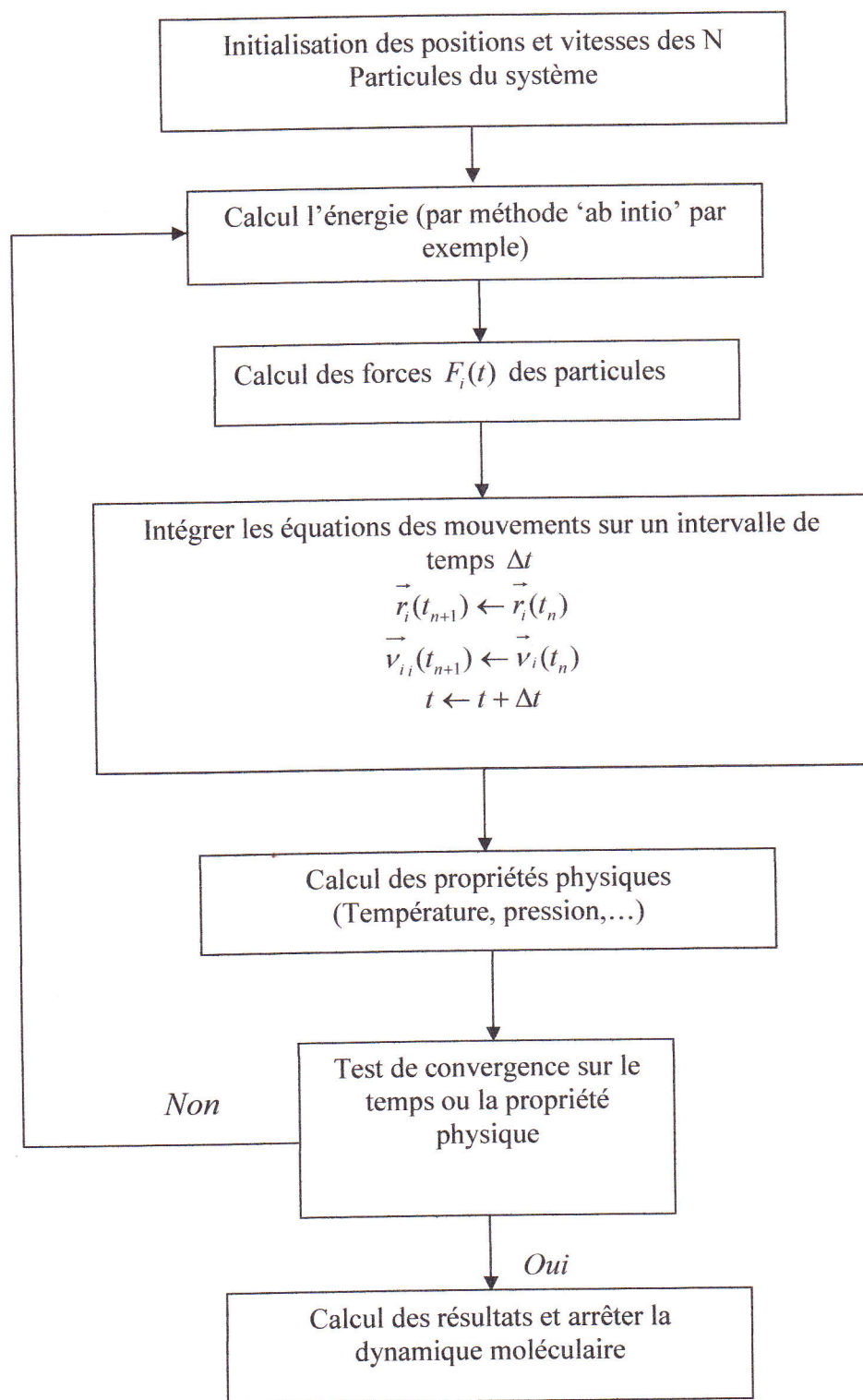


Figure (III.7) : Algorithme simplifié de la dynamique moléculaire.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

1. Introduction :

Vu notre objectif général cité au début du mémoire, et qui consiste à déterminer les structures de quelques molécules organiques par la méthode d'*ab initio*, nous avons jugé utile de subdiviser les travaux réalisés au laboratoire en trois principales parties dont :

La première partie consiste à apprendre à bien maîtriser le logiciel PWSCF (exécuté sous un système d'exploitation LINUX). Ce logiciel repose sur une méthode de calcul '*ab initio*', et a pour but l'optimisation de la structure de la molécule.

La deuxième partie concerne l'application du logiciel sur un composé organique, (le C_2H_4 dans notre cas), choisi pour sa simplicité et dans le but d'une comparaison avec un calcul semi-empirique.

Dans la troisième partie viens, nous réalisons notre objectif principal, la détermination de la structure moléculaire des autres composés organiques tout en se basant sur les méthodes et les résultats obtenus dans la deuxième partie.

2. Le logiciel utilisé :

2.1. Définition du logiciel PWSCF :

Le PWSCF (Plane-Wave Self-Consistent Field) est un ensemble de programmes pour les calculs de structure électroniques par la théorie de la densité fonctionnelle, avec l'utilisation d'un ensemble d'ondes planes et de pseudopotentiels.

2.2. Description du fichier des données (données d'entrées) :

Les données d'entrées sont organisées sous forme de plusieurs listes qu'elles ont des noms spécifiques et qu'elles sont suivies par des instructions à la forme de mots-clés.

Les listes nommées sont :

&CONTROL : Variables générales commandant la course.

-Type de calcul :

Nous pouvons distinguer des cas typiques :

1-Le calcul 'SCF' :

(ion-fixe) Calcul unique de SCF. Ensemble calculation='scf', dans le mode de calcul, l'énergie totale de la molécule est obtenue à la fin des itérations.

2-Le calcul 'relax' :

Indiqué par la variable de contrôle : une dynamique moléculaire conduit à une relaxation de la structure de la molécule." calculation='relax'.

&SYSTEM : L'information structurale sur le système à l'étude.

&ELECTRONS : Variables électroniques.

Nous nous intéressons aux variables indiquées par les mots-clés système :

ibrav (integer) : Index de bravais-trellis.

celldm (real, dimension 6) : Constantes cristallographiques.

nat (integer) : Nombre d'atomes dans la cellule d'unité.

ntyp (integer) : Nombre de types d'atomes dans la cellule d'unité.

ecutwfc (real) : Le cutoff d'énergie cinétique pour les fonctions d'onde.

Après les listes nommées, on fait présenter plusieurs champs par des mots-clés avec des noms explicites :

ATOMIC SPECIES (type d'atomes): Chaque type en une ligne.

ATOMIC POSITIONS: Coordonnées atomiques.

2.3. pw.x et memory.x.

Deux programmes exécutables du code PWSCF sont nécessaires dans nos calculs, à savoir pw.x et memory.x.

Le programme pw.x calcule la structure électronique ou effectue une optimisation structurale par la dynamique moléculaire. Le programme memory.x est un programme auxiliaire qui examine l'entrée de pw.x pour assurer l'exactitude et rapporte une évaluation approximative de la mémoire exigée.

Pour exécuter le calcul, nous tapons la commande suivante : pw.x < file. In > file. Out

File. In: Contient les données entrées.

File. Out: Contient les resultants.

2.4. Description de fichier résultat :

Ce fichier contient des données résultats des étapes de calcul, chacune d'elles donne certaines itérations et chacune de ces dernières donne une énergie total de la molécule, cette énergie converge de plus en plus, jusqu'à la dernière itération.

3. Optimisation de la structure C_2H_4 :

Pour l'obtention d'une structure convergente et correcte de l'éthylène (C_2H_4), nous avons utilisé deux méthodes d'optimisation : la méthode semi empirique et la méthode '*ab initio*'. Dans cette dernière, nous avons utilisé le calcul de type '*SCF*' et le calcul de type '*relex*'.

Les valeurs des longueurs des liaisons et des angles ($L_1, L_2, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) (voir la figure IV.1) forment les données d'entrée du programme de calcul semi-empirique. Pour le calcul '*ab initio*', nous entrons des coordonnées. Des atomes de la molécule contenue dans une boite de simulation dans le fichier 'éthylene.in', tan disque ces coordonnées sont entrées est calculé par un programme que nous avons élaboré pour ce but.

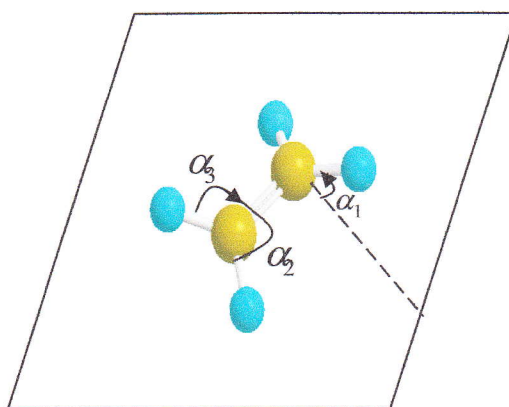


Figure (IV.1) : Schéma représente, les longueurs et les angles dans la structure de la molécule C_2H_4 .

3.1. Optimisation structurale par la méthode "ab initio" :

3.1.1. Optimisation structurale par le calcul de type "SCF" :

Ce type de calcul ne donne pas la structure avec une méthode directe. Nous devons calculer le point optimal des fonctions $E = f(L_1, L_2, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$.

Nous allons procéder comme suit : partons d'un ensemble de valeurs des paramètres de la fonction F proches des valeurs expérimentales, nous optimisons les paramètres un par un. Nous obtiendrons un ensemble de valeurs différentes de ceux de départ. Ce travail est refait jusqu'à la convergence de tous les paramètres.

Itération N°=1 :

-Optimisation de la longueur de la liaison C-C (L_1) :

Dans cette itération, nous avons varié la longueur de la liaison L_1 et nous avons calculé l'énergie totale de la molécule pour chaque valeur de L_1 . Les résultats sont représentés dans le tableau (IV.1). Les valeurs des autres paramètres sont prises proches des valeurs expérimentales (en première approximation).

| Longueur de liaison (Å) | Energie total (ryd) |
|-------------------------|---------------------|
| 1.1 | -27.21819417 |
| 1.2 | -27.35219435 |
| 1.3 | -27.39929409 |
| 1.4 | -27.39531441 |
| 1.5 | -27.35920041 |
| 1.6 | -27.30814829 |
| 1.7 | -27.24856177 |
| 1.8 | -27.18638928 |
| 1.9 | -27.12535284 |
| 2.0 | -27.06736433 |
| 2.1 | -27.01345635 |
| 2.2 | -26.96335134 |
| 2.3 | -26.91691513 |

Tableau IV-1 : L'énergie totale (pour la molécule C_2H_4) en fonction de longueur de la liaison

L_1 à $L_2=1.2 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0^\circ$, $\alpha_2=115^\circ$ et $\alpha_3=115^\circ$.

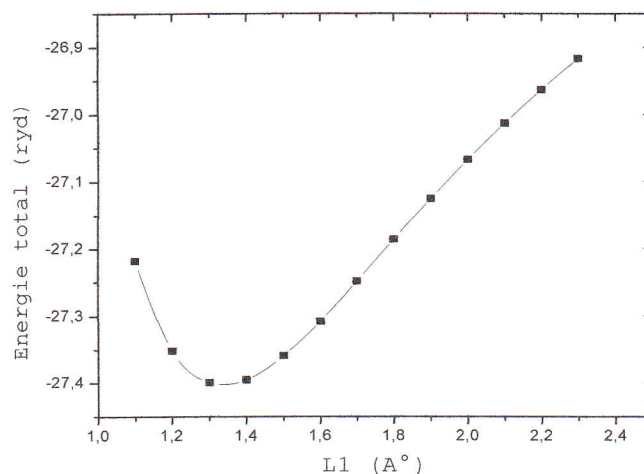


Figure (IV.2) : La courbe de l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de la longueur de la liaison L_1 à $L_2=1.2 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0^\circ$, $\alpha_2=115^\circ$ et $\alpha_3=115^\circ$.

Nous remarquons que la valeur optimale de L_1 est égale à 1.30 \AA . Nous allons l'utiliser pour optimiser la longueur de la liaison C-H (L_2) de la même façon. Les résultats sont écrits dans le tableau (IV.2).

| Longueur de liaison (Å) | Energie total (ryd) |
|-------------------------|---------------------|
| 0.5 | -20.02319537 |
| 0.6 | -23.68538675 |
| 0.7 | -25.62817635 |
| 0.8 | -26.64062632 |
| 0.9 | -27.13926782 |
| 1 | -27.35005174 |
| 1.1 | -27.39929409 |
| 1.2 | -27.35739128 |
| 1.3 | -27.26374349 |
| 1.4 | -27.14204329 |
| 1.5 | -27.00818631 |

Tableau IV-2 : Les valeurs de l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de longueur de la liaison L_2 à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0^\circ$, $\alpha_2=115^\circ$, $\alpha_3=115^\circ$.

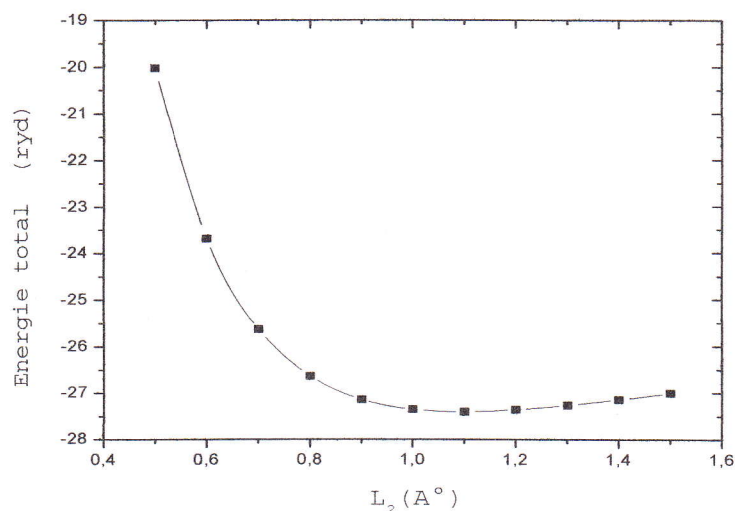


Figure (IV.3) : La courbe de l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de la longueur de liaison L_2 à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0^\circ$, $\alpha_2=115^\circ$, $\alpha_3=115^\circ$.

Nous remarquons que la valeur optimale de L_2 est égale à 1.1 \AA . Nous allons l'utiliser pour optimiser l'angle α_1 de la même façon. Les résultats sont écrits dans le tableau (IV.3).

| Angle α_1 ($^\circ$) | Energie total (ryd) |
|-------------------------------|---------------------|
| 0 | -27.40249271 |
| 0.1 | -27.40249572 |
| 0.2 | -27.40249531 |
| 0.3 | -27.40249433 |
| 0.4 | -27.40249302 |
| 0.5 | -27.40249128 |
| 0.6 | -27.40248872 |
| 0.7 | -27.40248670 |
| 0.8 | -27.40248474 |
| 0.9 | -27.40248145 |
| 1.0 | -27.40247809 |

Tableau IV-3 : Les valeurs de l'énergie totale (pour le molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_1 à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_2=115^\circ$ et $\alpha_3=115^\circ$.

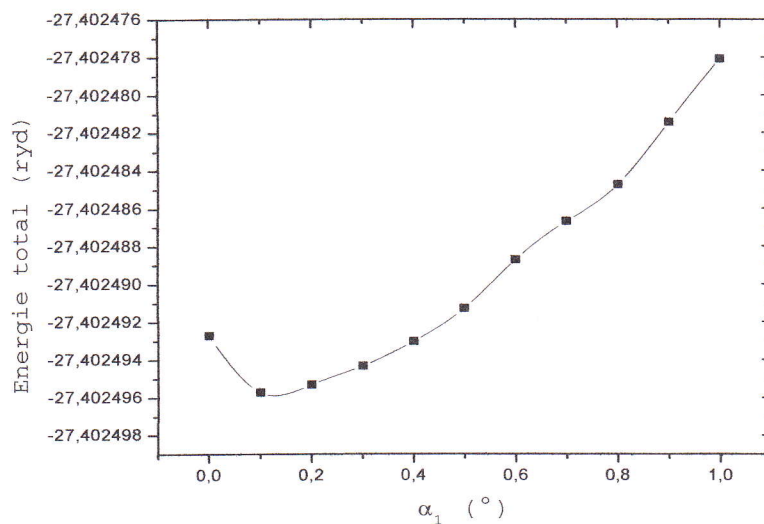


Figure (IV.4) : La courbe de l'énergie totale (pour le molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_1 à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_2=115^\circ$ et $\alpha_3=115^\circ$.

Nous remarquons que la valeur optimale de α_1 est égale à 0.1° . Les résultats de l'optimisation de α_2 effectué de la même façon sont écrits dans le tableau (IV.4).

| Angle α_2 (°) | Energie total (ryd) |
|----------------------|---------------------|
| 70 | -26.97426942 |
| 80 | -27.12272186 |
| 90 | -27.24498838 |
| 100 | -27.33000381 |
| 120 | -27.40249572 |
| 130 | -27.39592519 |
| 140 | -27.36380995 |
| 150 | -27.30748677 |
| 160 | -27.22784632 |
| 170 | -27.1264922 |

Tableau IV-4 : les valeur de l'énergie totale (pour le molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_2 à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_3=115^\circ$.

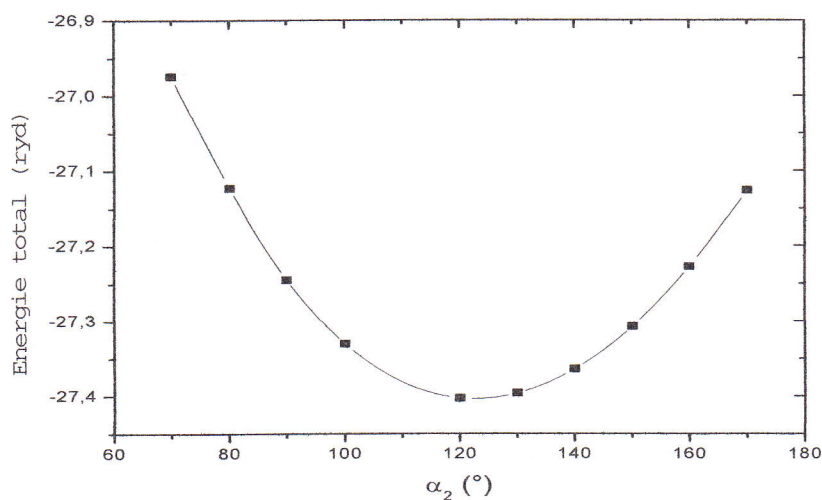


Figure (IV.5) : La courbe l'énergie totale (pour le molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_2 à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_3=115^\circ$.

Nous remarquons que la valeur optimale de α_2 est égale à 120° . De la même façon l'optimisation de α_3 donne les résultats écrits dans le tableau (IV.5).

| Angle α_3 (°) | Energie total (ryd) |
|----------------------|---------------------|
| 70 | -26.97414214 |
| 80 | -27.12272177 |
| 90 | -27.24498832 |
| 100 | -27.3330325 |
| 110 | -27.38144336 |
| 120 | -27.40345210 |
| 130 | -27.39592487 |
| 140 | -27.36380833 |
| 150 | -27.307074869 |
| 160 | -27.22784518 |
| 170 | -27.12649169 |

Tableau (IV-5) : Les valeurs de l'énergie totale (pour le molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_3 à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_2=120^\circ$.

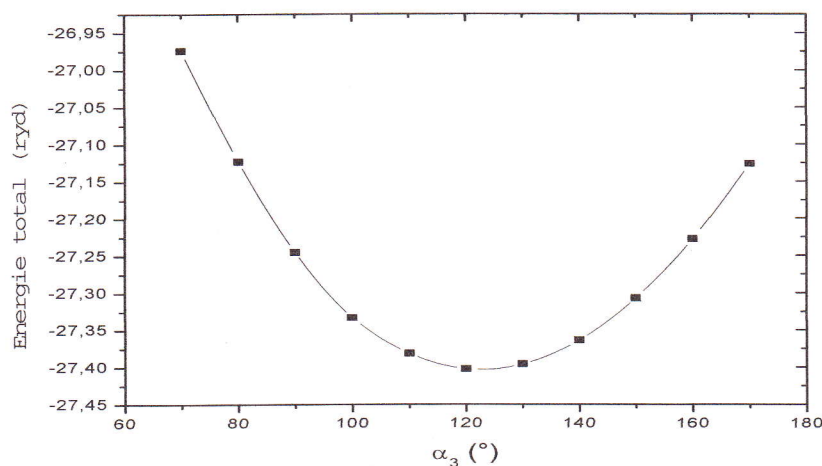


Figure (IV.6) : La courbe de l'énergie totale (pour le molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_3

à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_2=120^\circ$

- Optimisation de la valeur de la côté de la boîte de simulation :

Le code PWScf, exécute un calcul à conditions périodiques dans l'espace. Ce la se traduit par la mise de la molécule dans une boîte ayant le forme d'un cube de côté (a). La valeur de ' a ' définit entre autre, l'espacement de la molécule et ses images dans l'espace.

L'interaction de la molécule avec ses images est contrôlée alors par la variable ' a '. Pour simuler une molécule libre, il faut augmenter ' a ' le plus possible. Or, en augmentant ' a ', le calcul devient plus lourd. Donc, il faut trouver un valeur optimale de ' a '.

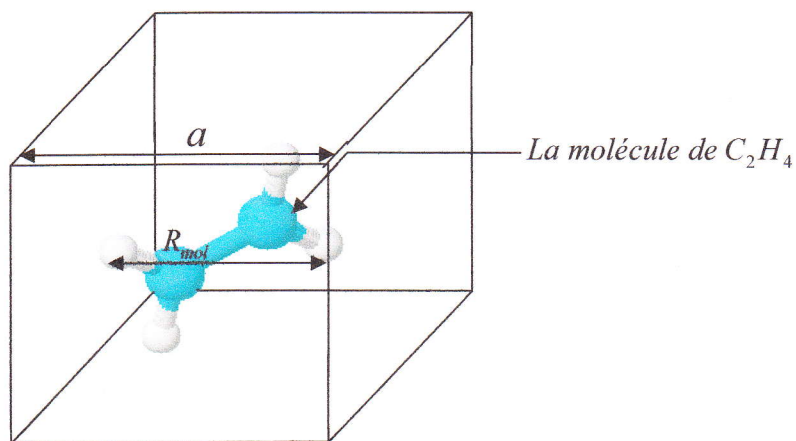


Figure (IV.7) : La boîte de simulation

Nous avons optimisé la côte de la boîte (a) .en calculant l'énergie totale en fonction de 'a' comme le montre le tableau (IV.6)

| côte a (Å) | Energie total (ryd) |
|------------|---------------------|
| 3 | -26.11669181 |
| 4 | -27.15113125 |
| 5 | -27.4304890 |
| 6 | -27.41612671 |
| 7 | -27.4034521 |
| 8 | -27.40628728 |
| 9 | -27.4053850 |

Tableau (IV-6) : Les valeurs de l'énergie totale en fonction de côte de la boîte (a) à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=120^\circ$ et $\alpha_3=120^\circ$.

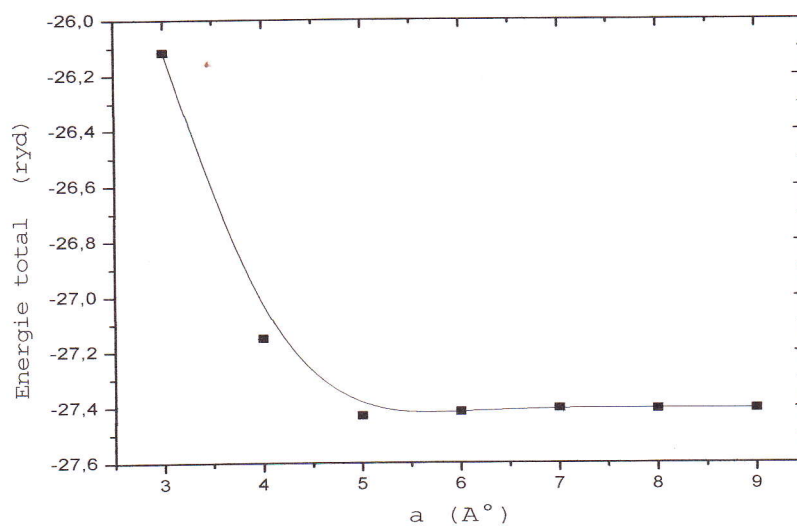


Figure (IV.8) : La courbe de l'énergie totale en fonction de côte de la boîte (a) à $L_1=1.3 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=120^\circ$ et $\alpha_3=120^\circ$.

D'après le graphe (IV.8), nous avons arrivé à trouver que cette valeur de la côte 'a' est égal à 7 \AA , notons que la distance entre deux atomes dans cette molécules (les plus éloignés l'une par rapport à l'autre) que nous notons R_{mol} est égal à 3.5 \AA . Le rapport $\frac{a}{R_{mol}} = \frac{7}{3.5}$ est égal à 2. Et il sera appliqué dans les études des autres molécules.

Nous remarquons que les valeurs optimales de $(L_2, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ sont égales à 1.1 \AA , 0.1° , 120° , 120° respectivement.

Itération N° 2 :

Nous refait le travail précédant (optimisation des paramètres $(L_1, L_2, \alpha_1, \alpha_2, \text{ et } \alpha_3)$ en utilisant la valeur de a que nous obtenue dans paragraphe précédant).

-Optimisation de la longueur de la liaison C-C (L_1) :

Les résultats sont écrits dans le tableau (IV.7)

| Longueur de liaison (\AA) | Energie total (ryd) |
|--------------------------------------|---------------------|
| 1 | -26,94865509 |
| 1.05 | -27,11036543 |
| 1,1 | -27,22551221 |
| 1.15 | -27,30483543 |
| 1.2 | -27,35646333 |
| 1.25 | -27,38686684 |
| 1.3 | -27,40110550 |
| 1.35 | -27,40292195 |
| 1.4 | -27,39505342 |
| 1.45 | -27,37974048 |
| 1.5 | -27,35711803 |

Tableau IV-7 : Les valeurs de l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de longueurs de liaison L_1 à $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=120^\circ$ et $\alpha_3=120^\circ$.

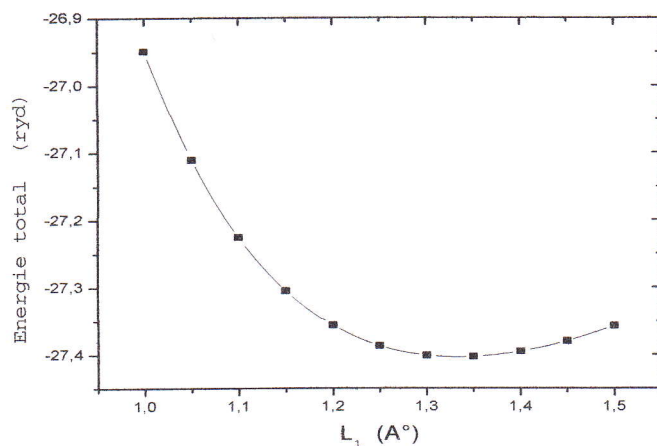


Figure (IV.9) : La courbe de l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de longueurs de liaison L_1 à $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=120^\circ$ et $\alpha_3=120^\circ$.

Nous remarquons que la valeur optimale de L_1 est égale à 1.35 A° . Nous allons l'utiliser pour optimiser la longueur de la liaison C-H (L_2). Les résultats sont écrits dans le tableau (IV.8).

| Longueur de liaison (Å) | Energie total (ryd) |
|-------------------------|---------------------|
| 0,8 | -26.6402691 |
| 0,85 | -26.93789562 |
| 0,9 | -27.14117651 |
| 0,95 | -27.27377675 |
| 1 | -27.35339222 |
| 1,05 | -27.3933052 |
| 1,1 | -27.40341363 |
| 1,15 | -27.39108557 |
| 1,2 | -27.36179856 |
| 1,25 | -27.31971802 |
| 1,3 | -27.26807137 |

Tableau (IV-8) : les valeurs de l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de longueurs de liaison L_2 à $L_1=1.35 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=120^\circ$ et $\alpha_3=120^\circ$.

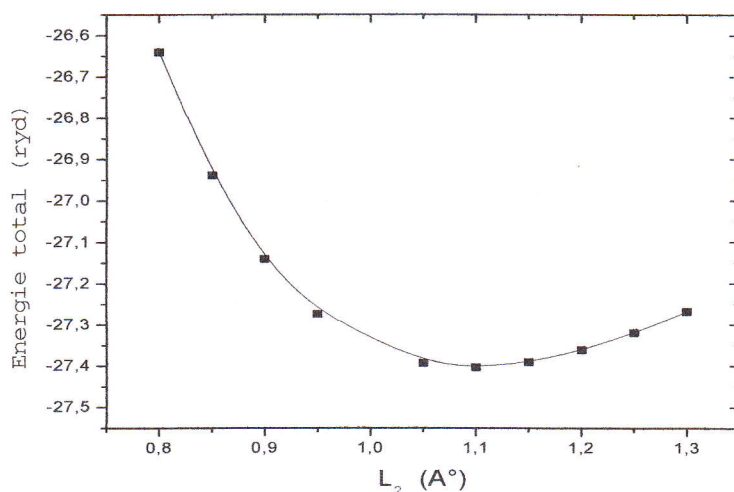


Figure (IV.10) : La courbe de l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de la longueurs de liaison L_2 à $L_1=1.35 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=120^\circ$ et $\alpha_3=120^\circ$.

Nous remarquons que la valeur optimale de L_2 est égale à 1.1 \AA . Nous allons l'utiliser pour optimiser l'angle α_2 , De la même façon. Les résultats sont écrits dans le tableau (IV.9).

| Angle ($^\circ$) | Energie total (ryd) |
|--------------------|---------------------|
| 120 | -27.40326309 |
| 120.5 | -27.40343175 |
| 121 | -27.4035305 |
| 121.5 | -27.40355927 |
| 122 | -27.40351858 |
| 122.5 | -27.40340907 |
| 123 | -27.40323148 |
| 123.5 | -27.4029850 |
| 124 | -27.40266923 |
| 124.5 | -27.40228558 |
| 125 | -27.40182578 |

Tableau (IV.9) : Les valeurs de l'énergie total (pour molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_2 à $L_1=1.35 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_3=120^\circ$.

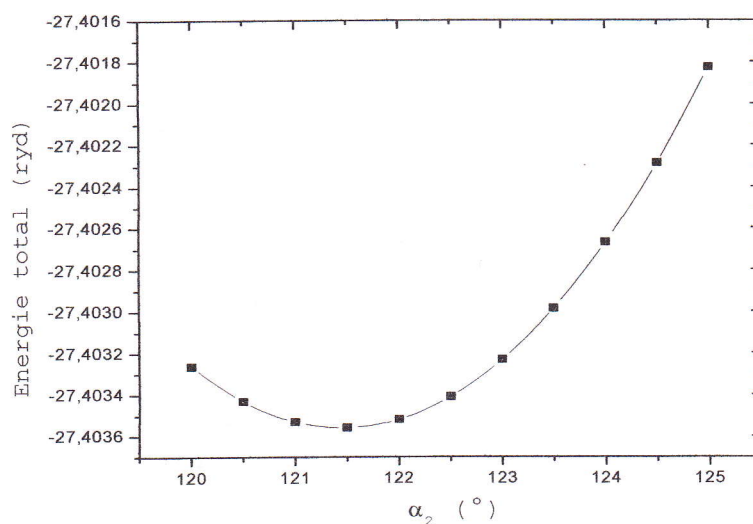


Figure (IV.11) : La courbe de l'énergie total (pour molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_2 à

$$L_1=1.35 \text{ \AA}, L_2=1.1 \text{ \AA}, \alpha_1=0.1^\circ \text{ et } \alpha_3=120^\circ.$$

Nous remarquons que la valeur optimale de α_2 est égale à 120.5° . Nous allons l'utiliser pour optimiser l'angle α_3 . Les résultats sont écrits dans le tableau (IV.10).

| Angle (°) | Energie total (ryd) |
|-----------|---------------------|
| 120 | -27,40326433 |
| 120.5 | -27,40343450 |
| 121 | -27,40353608 |
| 121.5 | -27,40356062 |
| 122 | -27,40352616 |
| 122.5 | -27,40341832 |
| 123 | -27,40324233 |
| 123.5 | -27,40299797 |
| 124 | -27,40268505 |
| 124.5 | -27,40230292 |
| 125 | -27,40185438 |

Tableau (IV.10) : Les valeurs de l'énergie total (pour molécule C_2H_4) en fonction de l'angle

$$\alpha_3 \text{ à } L_1=1.35 \text{ \AA}, L_2=1.1 \text{ \AA}, \alpha_1=0.1^\circ \text{ et } \alpha_2=121.5^\circ.$$

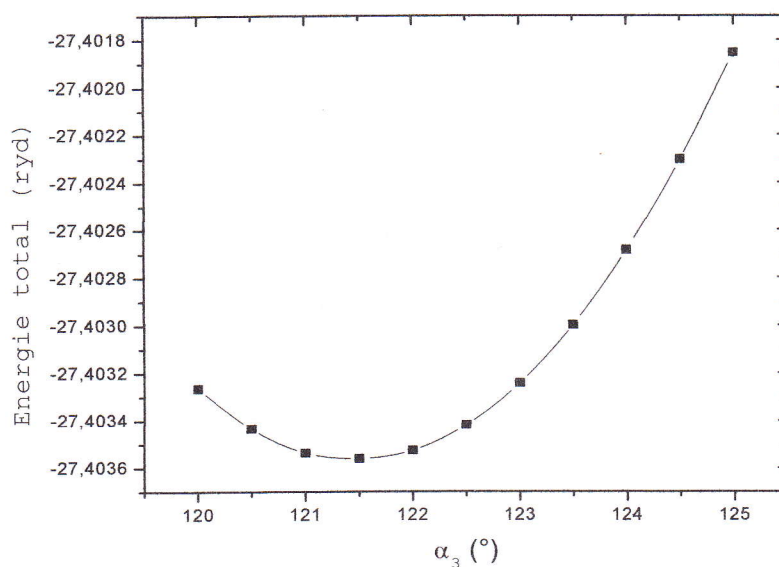


Figure (IV.12) : La courbe de l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_3 à $L_1=1.35 \text{ \AA}$, $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_2=121.5^\circ$

Nous remarquons que les valeurs optimales de $(L_2, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ sont égales à 1.1 \AA , $0.1^\circ, 121.5^\circ, 121.5^\circ$ respectivement.

Itération N°3 :

Nous refait le travail précédant (optimisation des paramètres $(L_1, L_2, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ en utilisant la valeur de a que nous obtenue dans la paragraphe précédant.

-Optimisation de la longueur de la liaison C-C (L_1) :

Les résultats sont écrits dans le tableau (IV.12)

| Longueur de liaison (Å) | Energie total (ryd) |
|----------------------------|------------------------|
| 1.31 | -27.40233735 |
| 1.32 | -27.40320798 |
| 1.33 | -27.40362955 |
| 1.34 | -27.40362305 |
| 1.35 | -27.40321157 |
| 1.36 | -27.40241229 |
| 1.37 | -27.40124853 |
| 1.38 | -27.39973338 |
| 1.39 | -27.39788527 |
| 1.4 | -27.39570536 |

Tableau (IV.11) : L'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de Longueur de liaison L_1 à $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=121.5^\circ$, $\alpha_3=121.5^\circ$.

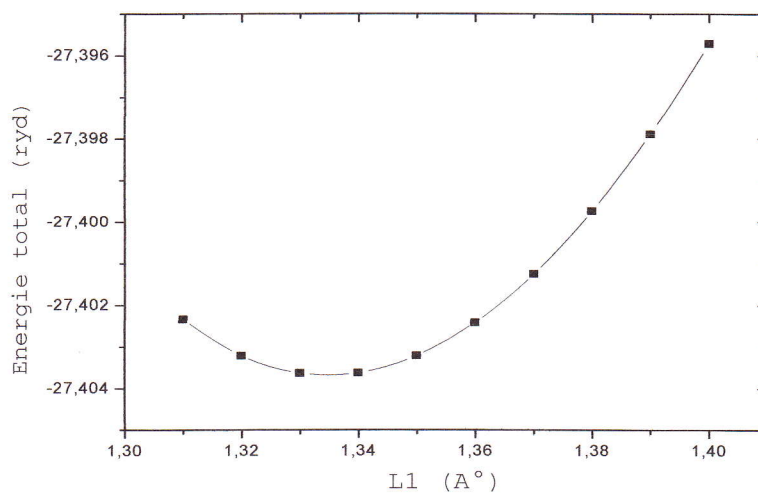


Figure (IV.13) : La courbe de l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de la longueurs de liaison L_1 à $L_2=1.1 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=121.5^\circ$ et $\alpha_3=121.5^\circ$.

Nous remarquons que la valeur optimale de L_1 est égale à 1.33 \AA . Nous allons l'utiliser pour optimiser la longueur de la liaison C-H (L_2). Les résultats sont écrits dans le tableau (IV.12).

| Longueur de liaison (\AA) | Energie total (ryd) |
|--------------------------------------|---------------------|
| 1.07 | -27.40078342 |
| 1.08 | -27.40270127 |
| 1.09 | -27.40362955 |
| 1.10 | -27.40360955 |
| 1.11 | -27.40270228 |
| 1.12 | -27.40095290 |
| 1.13 | -27.39840611 |
| 1.14 | -27.39510662 |
| 1.15 | -27.39109558 |

Tableau (IV.12) : les valeurs l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de Longueur de liaison L_2 à $L_1=1.33 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=121.5^\circ$, $\alpha_3=121.5^\circ$.

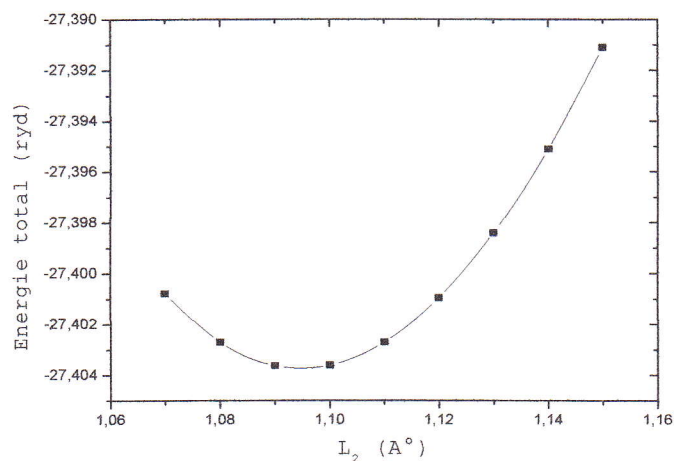


Figure (IV.14) : La courbe de l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de la longueur de liaison L_2 à $L_1=1.33 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=121.5^\circ$, $\alpha_3=121.5^\circ$.

Nous remarquons que la valeur optimale de L_2 est égale à 1.09 \AA . Les résultats de l'optimisation de α_2 effectuée de la même façon sont écrits dans le tableau (IV.13).

| Angle (°) | Energie total (ryd) |
|-----------|---------------------|
| 121 | -27.40350471 |
| 121.2 | -27.40355053 |
| 121.4 | -27.40358286 |
| 121.6 | -27.40360512 |
| 121.8 | -27.40361776 |
| 122 | -27.40362029 |
| 122.2 | -27.40360819 |
| 122.4 | -27.403587 |
| 122.6 | -27.40355589 |
| 122.8 | -27.40351307 |
| 123 | -27.40345952 |

Tableau (IV.13) : Les valeurs de l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_2 à $L_1=1.33 \text{ \AA}$, $L_2=1.09 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_3=121.5^\circ$.

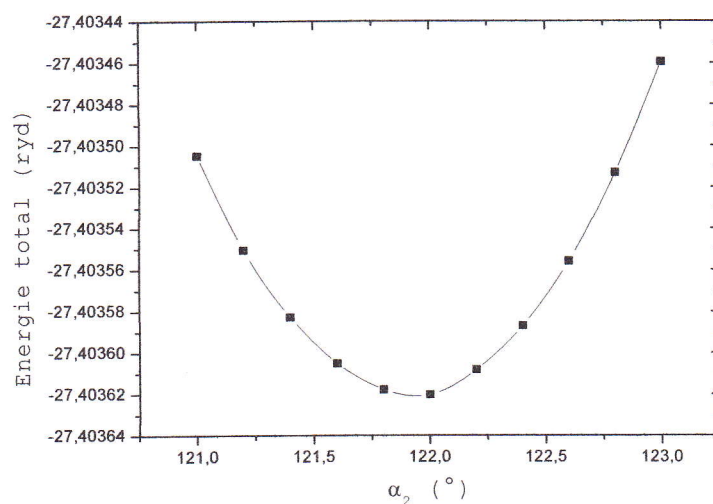


Figure (IV.15) : la courbe de l'énergie totale (pour molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_2 à $L_1=1.33 \text{ \AA}$, $L_2=1.09 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_3=121.5^\circ$.

Nous remarquons que la valeur optimale de α_2 est égale à 122° . De la même façon, l'optimisation de α_3 donne les résultats sont écrits dans le tableau (IV.14).

| Angle ($^\circ$) | Energie total (ryd) |
|--------------------|---------------------|
| 121 | -27,40356188 |
| 121.2 | -27,40359421 |
| 121.4 | -27,4036165 |
| 121.6 | -27,40362808 |
| 121.8 | -27,40362601 |
| 122 | -27,4036156 |
| 122.2 | -27,40359524 |
| 122.4 | -27,40355752 |
| 122.6 | -27,40351488 |
| 122.8 | -27,40345807 |
| 123 | -27,40339137 |

Tableau (IV.14) : Les valeurs de l'énergie totale (Pour la molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_3 à $L_1=1.33 \text{ \AA}$, $L_2=1.09 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_2=122^\circ$.

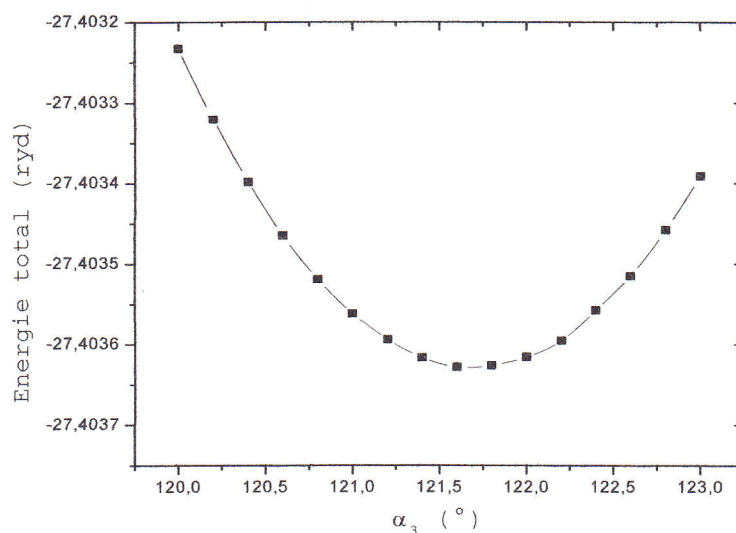


Figure (IV.16) : la courbe de l'énergie totale (pour le molécule C_2H_4) en fonction de l'angle α_3 à $L_1=1.33 \text{ \AA}$, $L_2=1.09 \text{ \AA}$, $\alpha_1=0.1^\circ$ et $\alpha_2=122^\circ$.

Ainsi on obtient les valeurs suivants des paramètre : $L_1=1.33$, $L_2=1.09$, $\alpha_1=0.1^\circ$, $\alpha_2=122^\circ$ et $\alpha_3=121.6$.

3.1.2. Optimisation structurale automatique (par le calcul de type 'relax') :

Dans cette optimisation, nous avons utilisé des positions des atomes de la molécule C_2H_4 peu déférentes de celles données par l'expérience. Le calcul de type 'relax' les ramène aux positions optimales.

Les coordonnées des atomes d'entrées de C_2H_4 :

| Type d'atome | Nbr atome | X | Y | Z |
|--------------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| H | 1 | 4.426382800 | 2.325618400 | 3.500000000 |
| H | 2 | 4.426380700 | 4.674381600 | 3.502102100 |
| H | 3 | 2.573617200 | 4.674381600 | 3.500000000 |
| H | 4 | 2.573619300 | 2.325618400 | 3.497897900 |
| C | 5 | 3.500000000 | 2.899999900 | 3.500000000 |
| C | 6 | 3.500000000 | 4.100000100 | 3.500000000 |

Tableau (IV.15) : les coordonnées des atomes d'entrées de C_2H_4 .

Les coordonnées calculées de C_2H_4 (optimales) :

| Type d'atome | Nbr atome | X | Y | Z |
|--------------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| H | 1 | 4.431339500 | 2.256762900 | 3.500095900 |
| H | 2 | 4.431296800 | 4.743213300 | 3.502005500 |
| H | 3 | 2.568659800 | 4.743236400 | 3.499903400 |
| H | 4 | 2.568702500 | 2.256786000 | 3.497993800 |
| C | 5 | 3.499939800 | 2.832551400 | 3.499496700 |
| C | 6 | 3.500059500 | 4.167447900 | 3.500502600 |

Tableau (IV.16) : Les coordonnées optimales de C_2H_4 .

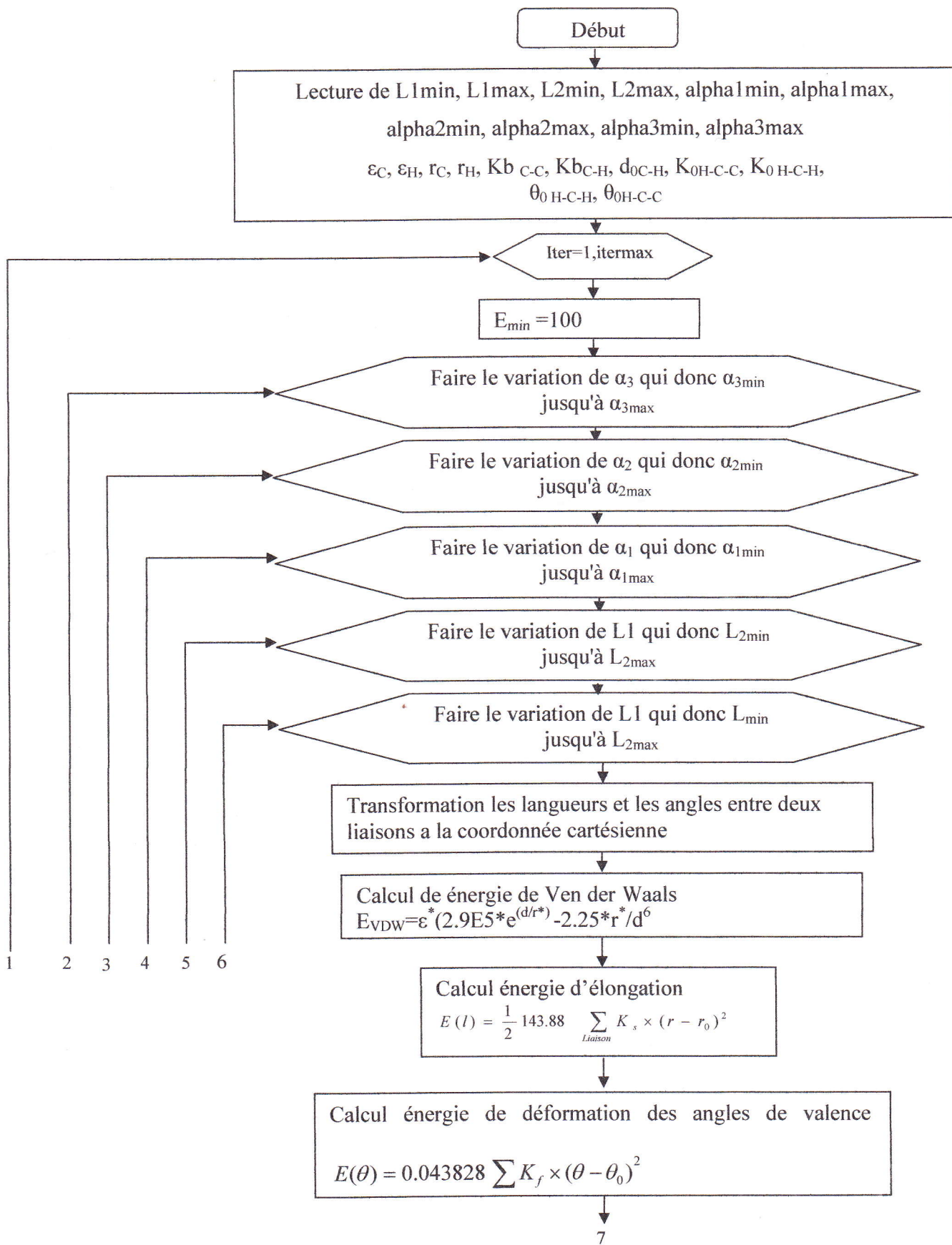
On peut écrire les dernières coordonnées sous forme longueurs des liaisons et angles entre deux liaisons.

$$L_1=1.34 \text{ \AA}, L_2=1.09 \text{ \AA}, \alpha_1=0.03^\circ, \alpha_2=121.71^\circ, \alpha_3=121.71^\circ.$$

3.2. Optimisation de la structure par méthode semi-empirique :

Concernant la méthode semi-empirique, l'optimisation des coordonnées de la molécule « C₂H₄ » est réalisée à l'aide d'un programme fortran 77, que nous écrite dans le quel nous avons utilisé des équations spécifiques des mécaniques moléculaire.

Ce programme lit plusieurs paramètres parmi le quels nous citons : les angles et les longueurs (minimal et maximal), ainsi que les constantes des différentes interaction entre des atomes (à partir d'un parmi d'un fichier des donnés). Il faut noté que l'ensemble des opérations vont dérouler selon un algorithme représenté ci-dessous



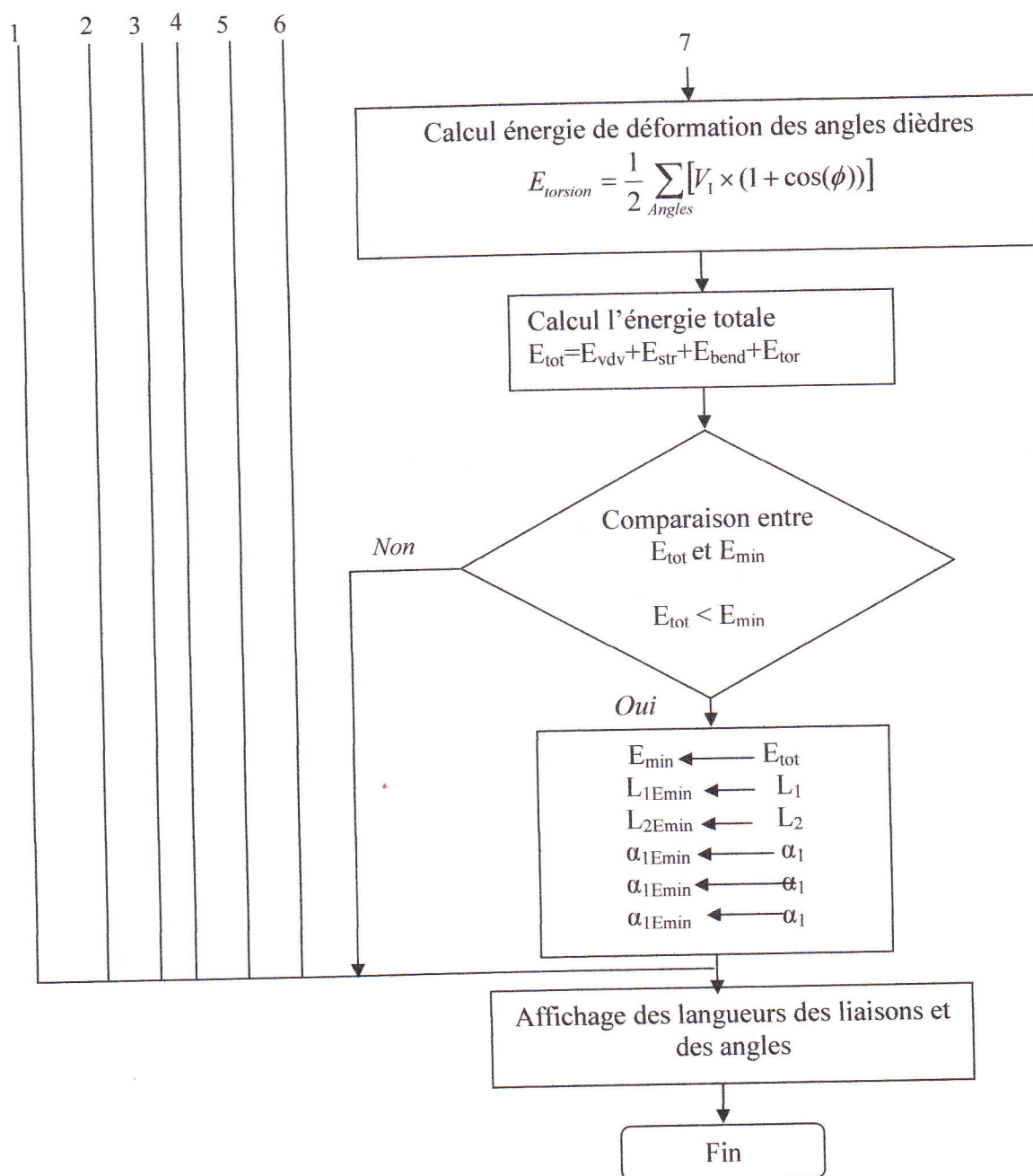


Figure (IV.17) : Algorithme simplifié du calcul semi-empirique

Après la traduction de notre algorithme en un programme fortran et afin d'arriver aux résultats recherchés, nous avons passé à l'étape d'exécution. Nous avons regroupé les résultats obtenus dans le tableau suivant :

| L_1 (A°) | L_2 (A°) | α_1 (°) | α_2 (°) | α_3 (°) |
|------------|------------|----------------|----------------|----------------|
| 1.33 | 1.1 | 0 | 128 | 128 |

Tableau (IV.17) : Les résultats des longueurs et des angles des liaisons.

3.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux :

Nous avons comparé entre les résultats trouver par les trois méthodes 'calcul scf', 'calcul relaxe', et 'semi-empirique' avec les donnés expérimentales.

Notons qu'au cours de cette comparaison, le temps de calcul est pris en considération.

Le tableau (IV.18) représente La comparaison entre l'ensemble des résultats obtenus :

| | Calcul SCF | Calcul relax | Semi-empirique | Expérimental [10] |
|---------------------|------------|--------------|----------------|-------------------|
| L_1 | 1.33 | 1.33 | 1.50 | 1.33 |
| L_2 | 1.09 | 1.09 | 1.1 | 1.09 |
| α_1 | 0.1 | 0.002 | 2 | 0 |
| α_2 | 122 | 121.71 | 128 | 122 |
| α_3 | 121.6 | 121.71 | 128 | 122 |
| Temps de calcul (s) | 3600 | 30 | 3 | / |

Tableau (IV.18) : Comparaison entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux.

Nous remarquons que :

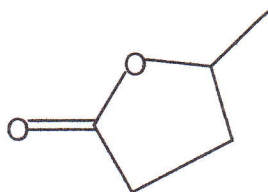
Les résultats obtenus par le calcul 'SCF' et par le calcul 'relax' sont presque égaux, donc la comparaison se base sur les résultats du temps de calcul. De ce dernier, on peut dire que le calcul 'SCF' prend un temps énorme pour effectuer le calcul contrairement au calcul 'relax' qui

n'a besoin que d'un petit moment afin d'arriver aux résultats. Le calcul par la méthode semi-empirique à donner des résultats loin de l'expérimental, sauf que le temps de calcul pour cette méthode est le meilleur par rapport aux autres calculs.

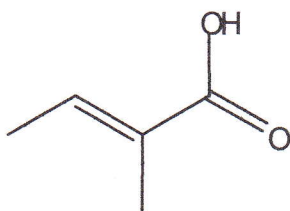
Comme conséquence de cette comparaison, nous arrivons à dire que le calcul relax est le plus adéquat à la détermination de la structure des molécules, et donc, il sera notre méthode de base afin de déterminer la structure des molécules organiques étudiées dans ce mémoire.

4. Détermination de la structure des molécules par le calcul relax :

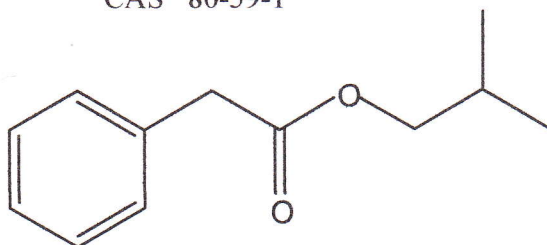
Nous allons étudier dans ce paragraphe quelques molécules organiques. Le but étant d'arriver à déterminer la structure. Les molécules concernées sont regroupées ci-dessous :



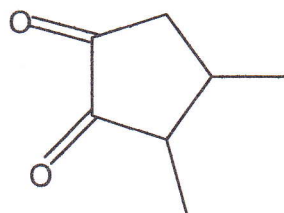
CAS 108-29-2



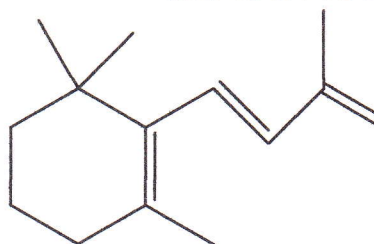
CAS 80-59-1



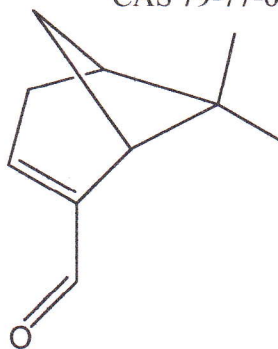
CAS 102-13-6



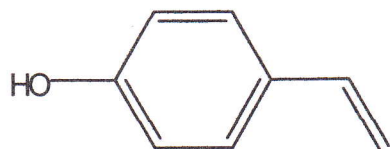
CAS 13494-06-9



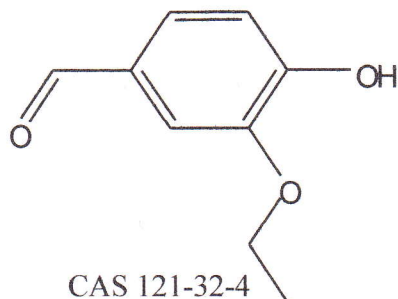
CAS 79-77-6



CAS 564-94-3



CAS 2628-17-3



CAS 121-32-4

Remarques :

- Pour arriver à une structure proche de celle connue réellement, il faut entrer des positions d'atomes de la molécule proches de celle données par données expérimentales. Le logiciel va à son tour les optimiser par un calcul de type 'relax'.
- Dans quelques molécules, nous n'appliquons pas la relation $\frac{a}{R_{mol}} \geq 2$, à cause des limites notre système informatique (mémoire de l'ordinateur) à limite de (a) est égale à 14 Å.

4.1. la molécule 108-29-2 :

$a=12 \text{ \AA}$, $R_{mol}= 5.8914 \text{ \AA}$, $a/ R_{mol} = 2.03$.

Les coordonnées entrées sont :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| C | 1 | 2.915000 | 3.995000 | 3.814001 |
| C | 2 | 3.380000 | 3.411000 | 2.513000 |
| O | 3 | 4.686000 | 2.728000 | 2.789000 |
| C | 4 | 4.355000 | 2.155000 | 4.135000 |
| O | 5 | 3.069000 | 4.043000 | 1.189000 |
| C | 6 | 5.456000 | 1.790000 | 5.086000 |
| C | 7 | 3.604001 | 3.147000 | 4.973000 |
| H | 14 | 1.624000 | 3.865000 | 3.894000 |
| H | 15 | 3.315000 | 5.230000 | 3.886000 |
| H | 13 | 3.605000 | 1.114000 | 3.923000 |
| H | 8 | 5.026999 | 1.356000 | 6.017000 |

Résultats et discussions

| | | | | |
|---|----|----------|----------|----------|
| H | 9 | 6.048000 | 2.695000 | 5.348000 |
| H | 10 | 6.133001 | 1.042000 | 4.616000 |
| H | 11 | 2.821001 | 2.618000 | 4.411000 |
| H | 12 | 4.328000 | 3.791000 | 5.521000 |

Tableau (IV.19) : Les coordonnées entrées de molécule 108-29-2.

L'énergie total= -129.91802607 ryd.

Après l'application du calcul de type 'relax', nous avons obtenu les coordonnées suivantes de molécule :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| C | 1 | 2.873419 | 4.050907 | 3.709313 |
| C | 2 | 3.677304 | 3.590800 | 2.491538 |
| O | 3 | 3.660692 | 4.038033 | 1.367645 |
| C | 4 | 4.220819 | 2.066730 | 4.22081 |
| O | 5 | 4.512991 | 2.540161 | 2.851166 |
| C | 6 | 5.549209 | 1.776027 | 4.906777 |
| C | 7 | 3.328830 | 3.156643 | 4.878641 |
| H | 14 | 1.799135 | 3.964679 | 3.480792 |
| H | 15 | 3.064790 | 5.126815 | 3.872675 |
| H | 13 | 3.637550 | 1.137928 | 4.074776 |
| H | 8 | 5.395395 | 1.322113 | 5.899934 |
| H | 9 | 6.115623 | 2.716013 | 5.031677 |
| H | 10 | 6.153109 | 1.083366 | 4.295926 |
| H | 11 | 2.476193 | 2.687279 | 5.397688 |
| H | 12 | 3.900943 | 3.722506 | 5.397688 |

Tableau (IV.20) : Les coordonnées optimales de molécule 108-29-2.

4.2. La molécule 13494-06-9 :

$a = 12 \text{ \AA}$, $R_{\text{mol}} = 5.531999 \text{ \AA}$, $a/R_{\text{mol}} = 2.16$.

Les coordonnées entrées sont :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| C | 1 | 4.005000 | 2.744000 | 3.397000 |
| C | 2 | 4.889000 | 4.086000 | 3.397000 |
| C | 3 | 4.005000 | 5.326000 | 3.397000 |
| C | 4 | 2.596000 | 4.785000 | 3.397000 |
| O | 5 | 1.648000 | 5.443000 | 3.037000 |
| C | 6 | 5.785000 | 4.104000 | 2.159000 |
| O | 7 | 1.604000 | 2.597000 | 3.408000 |
| C | 8 | 2.596000 | 3.285000 | 3.397000 |
| C | 9 | 4.264000 | 1.966000 | 4.675000 |
| H | 17 | 4.16000 | 2.199000 | 2.434000 |
| H | 16 | 5.545000 | 4.097000 | 4.290000 |
| H | 18 | 4.169000 | 5.900000 | 2.455000 |
| H | 19 | 4.171000 | 5.895000 | 4.336000 |
| H | 13 | 6.402000 | 5.030000 | 2.150000 |
| H | 14 | 5.164000 | 4.073000 | 1.236000 |
| H | 15 | 6.460000 | 3.219000 | 2.167000 |
| H | 10 | 3.655000 | 1.034000 | 4.684000 |
| H | 11 | 3.991000 | 2.586000 | 5.558000 |
| H | 12 | 5.341000 | 1.695000 | 4.745000 |

Tableau (IV.21) : Les coordonnées entrées de molécule 13494-06-9.

L'énergie total = -154.95248041 ryd

Les coordonnées calculé :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| C | 1 | 4.024724 | 2.814517 | 3.440733 |
| C | 2 | 4.918732 | 4.093387 | 3.36087 |
| C | 3 | 3.97802 | 5.331747 | 3.376829 |
| C | 4 | 2.544963 | 4.841939 | 3.292098 |
| O | 5 | 1.530468 | 5.501151 | 3.188622 |
| C | 6 | 2.572886 | 3.270937 | 3.372926 |
| O | 7 | 1.578610 | 2.574012 | 3.386188 |
| C | 8 | 5.834934 | 4.074193 | 2.131565 |
| C | 9 | 4.267194 | 1.937659 | 4.681562 |
| H | 17 | 4.192615 | 2.188806 | 2.540997 |
| H | 16 | 5.556773 | 4.119548 | 4.262008 |
| H | 18 | 4.173266 | 6.041164 | 2.553084 |
| H | 19 | 4.07500 | 5.923578 | 4.306149 |
| H | 13 | 6.48271 | 4.965892 | 2.098173 |
| H | 14 | 5.247625 | 4.047906 | 1.19612 |
| H | 15 | 6.487962 | 3.184988 | 2.140021 |
| H | 10 | 3.607317 | 1.055973 | 4.665809 |
| H | 11 | 4.060734 | 2.498774 | 5.609427 |
| H | 12 | 5.315469 | 1.597830 | 4.715816 |

Tableau (IV.22) : Les coordonnées optimales de molécule 13494-06-9.

4.3. La molécule de 80-59-1 :

$$a = 13 \text{ \AA}, R_{\text{mol}} = 5.849365 \text{ \AA}, a/R_{\text{mol}} = 2.22,$$

Les coordonnées entrées sont :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|-----------|-----------|----------|
| C | 11 | 0.4462911 | 2.057476 | 0.935533 |
| C | 2 | 1.797053 | 2.659335 | 0.659736 |
| C | 3 | 2.972382 | 1.967995 | 0.695464 |
| C | 4 | 2.955922 | 0.496467 | 1.026644 |
| C | 5 | 4.306543 | 2.601362 | 0.428053 |
| O | 6 | 4.21673 | 3.96355 | 0.158441 |
| O | 8 | 5.392292 | 2.037675 | 0.43153 |
| H | 9 | -0.022036 | 2.482719 | 1.836333 |
| H | 10 | 0.416782 | 0.982268 | 1.120987 |
| H | 11 | -0.254315 | 2.199755 | 0.099778 |
| H | 15 | 1.764045 | 3.743194 | 0.427599 |
| H | 12 | 3.381312 | -0.167094 | 0.266645 |
| H | 13 | 1.924881 | 0.167700 | 1.131359 |
| H | 14 | 3.427514 | 0.231170 | 1.979605 |
| H | 7 | 5.128602 | 4.234428 | 0.001291 |

Tableau (IV.23) : Les coordonnées entrées de molécule 80-59-1.

L'énergie total = -129.90251866 ryd

Les coordonnées calculées :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|-----------|-----------|----------|
| C | 1 | 0.376526 | 2.12562 | 0.930727 |
| C | 2 | 1.762578 | 2.620893 | 0.672596 |
| C | 3 | 2.910394 | 1.905396 | 0.716591 |
| C | 4 | 3.029641 | 0.437548 | 1.031241 |
| C | 5 | 4.217448 | 2.565964 | 0.441468 |
| O | 6 | 4.133251 | 3.923211 | 0.166439 |
| O | 8 | 5.295786 | 1.989454 | 0.451556 |
| H | 9 | -0.060798 | 2.643425 | 1.805102 |
| H | 10 | 0.326471 | 1.042613 | 1.113751 |
| H | 11 | -0.286782 | 2.367129 | 0.080072 |
| H | 15 | 1.848465 | 3.686207 | 0.429080 |
| H | 12 | 3.580029 | -0.086314 | 0.232785 |
| H | 13 | 2.050637 | -0.04453 | 1.156223 |
| H | 14 | 3.611701 | 0.282249 | 1.955612 |
| H | 7 | 5.058655 | 4.199136 | 0.015757 |

Tableau (IV.24) : Les coordonnées optimales de molécule 80-59-1.

4.4. La molécule de 79-77-6 :

$$a=14 \text{ \AA}, R_{\text{mol}}=7.80050 \text{ \AA}, a/R_{\text{mol}}=1.79$$

Les coordonnées entrées sont :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| C | 1 | 0.779002 | 2.820006 | 1.974994 |
| C | 2 | 0.914998 | 1.360002 | 1.974994 |
| C | 3 | 2.092006 | 0.641998 | 1.974994 |
| C | 4 | 3.201002 | 1.357006 | 1.974994 |
| C | 5 | 3.033002 | 2.758994 | 1.974994 |

Résultats et discussions

| | | | | |
|---|----|----------|----------|----------|
| C | 6 | 1.924006 | 3.437000 | 1.974994 |
| C | 7 | 1.873004 | 4.185006 | 3.035998 |
| C | 8 | 1.873004 | 4.185006 | 0.914004 |
| C | 9 | 4.174996 | 3.381000 | 1.964004 |
| C | 10 | 4.311006 | 0.679000 | 1.964004 |
| C | 11 | 5.151006 | 2.935002 | 1.231006 |
| C | 12 | 6.272000 | 3.593996 | 1.255002 |
| C | 13 | 6.278006 | 4.633006 | 2.036006 |
| O | 14 | 7.312998 | 3.238998 | 0.562002 |
| H | 31 | 0.009996 | 3.185994 | 2.671004 |
| H | 32 | 0.009996 | 3.185994 | 1.278998 |
| H | 29 | 0.147000 | 0.994000 | 1.276996 |
| H | 30 | 0.147000 | 0.994000 | 2.673006 |
| H | 33 | 2.048998 | 0.009996 | 1.075998 |
| H | 34 | 2.048998 | 0.009996 | 2.874004 |
| H | 25 | 2.723000 | 4.883004 | 3.045000 |
| H | 26 | 1.913996 | 3.560004 | 3.940006 |
| H | 27 | 0.935998 | 4.762002 | 3.045994 |
| H | 22 | 2.723000 | 4.883004 | 0.905002 |
| H | 23 | 0.935998 | 4.762002 | 0.903994 |
| H | 24 | 1.913996 | 3.560004 | 0.009996 |
| H | 28 | 4.316998 | 4.279996 | .582006 |
| H | 15 | 5.170998 | 1.365994 | 1.964998 |
| H | 16 | 4.358004 | 0.048006 | 1.064000 |
| H | 17 | 4.367006 | 0.034006 | 2.853004 |
| H | 21 | 5.030004 | 2.039002 | 0.604996 |
| H | 18 | 7.261996 | 5.121004 | 1.988994 |
| H | 19 | 6.083994 | 4.314996 | 3.070998 |
| H | 20 | 5.508006 | 5.345998 | 1.703002 |

Tableau (IV.25) : Les coordonnées entrées de molécule 79-77-6.

L'énergie total= -203.17670787 ryd

Les coordonnées calculées :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| C | 1 | 0.42893 | 2.63578 | 1.979116 |
| C | 2 | 0.439195 | 1.098575 | 1.823813 |
| C | 3 | 1.759878 | 0.391286 | 2.147854 |
| C | 4 | 3.026828 | 1.208412 | 2.021239 |
| C | 5 | 3.051139 | 2.569636 | 1.951816 |
| C | 6 | 1.774791 | 3.430128 | 2.009252 |
| C | 7 | 1.790591 | 4.297446 | 3.292068 |
| C | 8 | 1.798763 | 4.36123 | 0.781614 |
| C | 9 | 4.302094 | 3.347058 | 1.834992 |
| C | 10 | 4.263555 | 0.345531 | 2.023535 |
| C | 11 | 5.442671 | 3.054758 | 1.156432 |
| C | 12 | 6.636721 | 3.91777 | 1.072692 |
| C | 13 | 6.786261 | 5.086455 | 2.04432 |
| O | 14 | 7.500929 | 3.666584 | 0.227985 |
| H | 31 | -0.151816 | 2.900964 | 2.874327 |
| H | 32 | -0.176519 | 3.046078 | 1.151864 |
| H | 29 | 0.151338 | 0.850638 | 0.789037 |
| H | 30 | -0.359211 | 0.672319 | 2.45278 |
| H | 33 | 1.86254 | -0.488619 | 1.478819 |
| H | 34 | 1.745353 | -0.056138 | 3.164289 |
| H | 25 | 2.659364 | 4.97736 | 3.311984 |
| H | 26 | 1.795993 | 3.660549 | 4.193302 |
| H | 27 | 0.882673 | 4.921511 | 3.348762 |
| H | 22 | 2.749081 | 4.912067 | 0.709101 |
| H | 23 | 0.973821 | 5.087016 | 0.851918 |
| H | 24 | 1.68246 | 3.767387 | -0.140379 |

| | | | | |
|---|----|----------|-----------|----------|
| H | 28 | 4.286221 | 4.329256 | 2.318212 |
| H | 15 | 5.168984 | 0.857716 | 2.380834 |
| H | 16 | 4.476297 | -0.056161 | 1.018590 |
| H | 17 | 4.108961 | -0.547785 | 2.646005 |
| H | 21 | 5.549586 | 2.146904 | 0.560204 |
| H | 18 | 7.775569 | 5.545296 | 1.903205 |
| H | 19 | 6.664942 | 4.770201 | 3.095226 |
| H | 20 | 5.997036 | 5.837810 | 1.869180 |

Tableau (IV.26) : Les coordonnées optimales de molécule 79-77-6.

4.5. La molécule 102-13-6 :

$a=14 \text{ \AA}$, $R_{\text{mol}}=10.95 \text{ \AA}$, $a/R_{\text{mol}}=1.27$,

Les coordonnées entrées sont:

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| C | 1 | 3.764699 | 1.532929 | 7.703476 |
| C | 2 | 2.629649 | 1.954471 | 8.396727 |
| C | 3 | 1.65205 | 2.969225 | 7.905941 |
| C | 4 | 1.655576 | 3.589179 | 6.86562 |
| C | 5 | 2.792975 | 3.16559 | 6.175071 |
| C | 6 | 3.713 | 2.22384 | 6.616155 |
| C | 7 | 2.96805 | 3.858547 | 5.038036 |
| C | 8 | 4.564875 | 4.289337 | 4.714464 |
| O | 9 | 4.426226 | 5.055285 | 3.705762 |
| C | 10 | 5.965476 | 5.286618 | 3.559345 |
| C | 11 | 5.870299 | 6.1194 | 2.40875 |
| C | 12 | 7.218025 | 6.677665 | 2.152059 |
| O | 13 | 5.272225 | 4.297562 | 5.697845 |
| C | 14 | 4.839825 | 7.04369 | 2.105964 |

Résultats et discussions

| | | | | |
|---|----|----------|----------|----------|
| H | 30 | 4.628326 | 0.738193 | 7.943905 |
| H | 29 | 2.454575 | 1.547322 | 9.314131 |
| H | 27 | 0.709701 | 3.308507 | 8.516941 |
| H | 26 | 0.806050 | 4.388038 | 6.603500 |
| H | 28 | 4.642425 | 1.905121 | 5.985263 |
| H | 24 | 2.183150 | 4.77359 | 5.016346 |
| H | 25 | 2.494526 | 3.197468 | 4.302309 |
| H | 22 | 6.515375 | 4.274943 | 3.363214 |
| H | 23 | 6.336775 | 5.964147 | 4.31587 |
| H | 21 | 5.506050 | 5.447007 | 1.659465 |
| H | 18 | 7.205100 | 7.072467 | 1.220202 |
| H | 19 | 8.161549 | 5.910696 | 2.238834 |
| H | 20 | 7.456550 | 7.532043 | 2.776619 |
| H | 15 | 5.054850 | 7.392218 | 1.175000 |
| H | 16 | 4.920901 | 7.930955 | 2.719667 |
| H | 17 | 3.648375 | 6.610843 | 2.163809 |

Tableau (IV.27) : Les coordonnées entrées de molécule 102-13-6.

L'énergie total= -218.94696966 ryd

Les coordonnées calculées :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| C | 1 | 3.403211 | 1.353304 | 7.941443 |
| C | 2 | 2.335930 | 1.736763 | 8.762102 |
| C | 3 | 1.504746 | 2.792887 | 8.363004 |
| C | 4 | 1.739262 | 3.447367 | 7.149332 |
| C | 5 | 2.795358 | 3.061512 | 6.313535 |
| C | 6 | 3.631228 | 2.004795 | 6.727817 |
| C | 7 | 3.027958 | 3.761712 | 4.998339 |

| | | | | |
|---|----|----------|----------|----------|
| C | 8 | 4.373816 | 4.477901 | 4.893098 |
| O | 9 | 4.623396 | 4.840012 | 3.583628 |
| C | 10 | 5.935067 | 5.480481 | 3.368337 |
| C | 11 | 5.954887 | 6.183771 | 2.015581 |
| C | 12 | 7.370171 | 6.750696 | 1.813850 |
| O | 13 | 5.131327 | 4.707954 | 5.811272 |
| C | 14 | 4.895879 | 7.289739 | 1.926649 |
| H | 30 | 4.066680 | 0.541102 | 8.254502 |
| H | 29 | 2.145845 | 1.210260 | 9.701933 |
| H | 27 | 0.669905 | 3.105346 | 8.995377 |
| H | 26 | 1.083292 | 4.269631 | 6.842525 |
| H | 28 | 4.472681 | 1.702165 | 6.096599 |
| H | 24 | 2.249322 | 4.523940 | 4.816257 |
| H | 25 | 2.965003 | 3.059836 | 4.148746 |
| H | 22 | 6.705438 | 4.689487 | 3.410143 |
| H | 23 | 6.129744 | 6.189314 | 4.192290 |
| H | 21 | 5.754448 | 5.427610 | 1.230240 |
| H | 18 | 7.457587 | 7.260036 | 0.840535 |
| H | 19 | 8.138270 | 5.958029 | 1.851203 |
| H | 20 | 7.608788 | 7.491015 | 2.600002 |
| H | 15 | 4.974358 | 7.823951 | 0.964448 |
| H | 16 | 5.039744 | 8.029571 | 2.735710 |
| H | 17 | 3.873885 | 6.886709 | 2.011792 |

Tableau (IV.28) : Les coordonnées optimales de molécule 102-13-6.

4.6. La molécule 564-94-3 :

$a=14 \text{ \AA}$, $R_{\text{mol}} = 5.870 \text{ \AA}$, $a/R_{\text{mol}}= 2.38$.

Les coordonnées entrées sont :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| C | 1 | 1.418004 | 4.962006 | 1.269002 |
| C | 2 | 1.362004 | 5.280996 | 0.009996 |
| C | 3 | 0.979006 | 3.829000 | 1.731996 |
| C | 4 | 0.954002 | 2.475998 | 2.646000 |
| C | 5 | 1.855994 | 1.647996 | 3.304994 |
| C | 6 | 3.210004 | 2.165002 | 3.084004 |
| C | 7 | 2.807000 | 2.814000 | 2.347996 |
| C | 8 | 3.231004 | 3.502002 | 3.304994 |
| O | 9 | 3.649996 | 1.941996 | 1.880998 |
| C | 10 | 3.082002 | 0.968002 | 1.232000 |
| C | 11 | 4.804002 | 2.538004 | 1.836002 |
| C | 18 | 1.848000 | 5.686996 | 1.976002 |
| O | 19 | 0.009996 | 1.911000 | 2.629004 |
| C | 23 | 1.740998 | 0.665000 | 2.823996 |
| H | 24 | 1.491000 | 1.598002 | 4.340994 |
| H | 25 | 3.696000 | 1.759996 | 3.983000 |
| H | 20 | 2.053002 | 2.949996 | 3.138002 |
| H | 21 | 3.992996 | 3.808994 | 2.573004 |
| H | 22 | 3.189998 | 3.871994 | 4.340000 |
| H | 15 | 3.465000 | 0.930006 | 0.200998 |
| H | 16 | 1.992998 | 1.119006 | 1.204000 |
| H | 17 | 3.294998 | 0.009996 | 1.729000 |
| H | 12 | 5.201000 | 2.512006 | 0.809998 |
| H | 13 | 5.513998 | 2.032996 | 2.506994 |
| H | 14 | 4.699002 | 3.586002 | 2.153004 |

Tableau (IV.29) : Les coordonnées entrées de molécule 564-94-3.

L'énergie total= -161.74179539 ryd

Les coordonnées calculées :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|-----------|
| C | 1 | 0.942098 | 4.671292 | 0.998300 |
| O | 2 | 0.371736 | 4.007679 | 0.147735 |
| C | 3 | 1.425128 | 4.177558 | 2.326288 |
| C | 4 | 1.332241 | 2.695533 | 2.599402 |
| C | 5 | 1.718675 | 1.645831 | 3.672353 |
| C | 6 | 3.279592 | 1.766406 | 3.535294 |
| C | 7 | 2.722281 | 3.344674 | 2.387109 |
| C | 8 | 3.371408 | 3.288021 | 3.781541 |
| C | 9 | 3.588222 | 2.076666 | 1.981959 |
| C | 10 | 3.076467 | 1.065680 | 0.959444 |
| C | 11 | 5.069269 | 2.346029 | 1.675958 |
| H | 18 | 1.198519 | 5.750834 | 0.809491 |
| H | 19 | 0.956645 | 2.236791 | 1.679661 |
| H | 23 | 1.307791 | 0.663908 | 3.381828 |
| H | 24 | 1.399807 | 1.842854 | 4.710154 |
| H | 25 | 3.921190 | 1.050749 | 4.082864 |
| H | 20 | 1.408780 | 4.951786 | 3.104122 |
| H | 21 | 4.390939 | 3.694638 | 3.792689 |
| H | 22 | 2.794336 | 3.693999 | 4.629263 |
| H | 15 | 3.044825 | 1.505344 | -0.053303 |
| H | 16 | 2.078267 | 0.670854 | 1.198315 |
| H | 17 | 3.774199 | 0.209177 | 0.932791 |
| H | 12 | 5.179622 | 2.615894 | 0.610766 |
| H | 13 | 5.673178 | 1.435746 | 1.845822 |
| H | 14 | 5.516788 | 3.159051 | 2.266131 |

Tableau (IV.30) : Les coordonnées optimales de molécule 564-94-3.

4.7. La molécule 2628-17-3 :

$a=14$, $R_{\text{mol}}=7.8382$, $a/R_{\text{mol}}=1.78$.

Les coordonnées entrées sont :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| C | 1 | 7.622552 | 5.722248 | 4.741227 |
| C | 2 | 6.376629 | 4.984799 | 4.553772 |
| C | 3 | 5.040914 | 4.869182 | 5.130714 |
| C | 4 | 5.258674 | 5.213772 | 6.531533 |
| C | 5 | 6.422657 | 5.947858 | 7.014182 |
| C | 6 | 7.409284 | 6.496735 | 6.090410 |
| O | 7 | 8.572144 | 5.831125 | 3.638981 |
| C | 9 | 4.113773 | 4.905104 | 7.382344 |
| C | 10 | 3.636734 | 3.526734 | 7.377857 |
| H | 17 | 6.491124 | 4.204694 | 3.603058 |
| H | 15 | 3.988058 | 4.545915 | 4.572856 |
| H | 14 | 6.573059 | 6.116228 | 8.227554 |
| H | 16 | 8.037859 | 7.528268 | 6.350820 |
| H | 8 | 8.105202 | 5.221629 | 2.671430 |
| H | 13 | 3.564897 | 5.776124 | 8.064799 |
| H | 11 | 2.671430 | 3.194486 | 8.073773 |
| H | 12 | 4.199084 | 2.671430 | 6.687552 |

Tableau (IV.31) : Les coordonnées entrées de molécule 2628-17-3.

L'énergie total = -132.1352460432 ryd

Les coordonnées calculées :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| C | 1 | 7.343948 | 5.834456 | 4.679964 |
| C | 2 | 6.404206 | 4.851722 | 4.325728 |
| C | 3 | 5.428636 | 4.456273 | 5.238252 |
| C | 4 | 5.353826 | 5.029172 | 6.526433 |
| C | 5 | 6.312048 | 6.011716 | 6.855795 |
| C | 6 | 7.296905 | 6.415839 | 5.954553 |
| O | 7 | 8.336472 | 6.264297 | 3.811106 |
| C | 9 | 4.329537 | 4.663168 | 7.512176 |
| C | 10 | 3.350692 | 3.748822 | 7.381411 |
| H | 17 | 6.438941 | 4.398900 | 3.327947 |
| H | 15 | 4.704873 | 3.693050 | 4.936714 |
| H | 14 | 6.277119 | 6.472490 | 7.849111 |
| H | 16 | 8.032445 | 7.178863 | 6.22147 |
| H | 8 | 8.23054 | 5.795724 | 2.966032 |
| H | 13 | 4.391086 | 5.217575 | 8.458664 |
| H | 11 | 2.637488 | 3.575506 | 8.190574 |
| H | 12 | 3.215313 | 3.148759 | 6.476935 |

Tableau (IV.32) : Les coordonnées optimales de molécule 2628-17-3.

4.8. La molécule 121-32-4 :

$$a=14 \text{ \AA}, R_{\text{mol}}=6.891 \text{ \AA}, a/R_{\text{mol}}=2.03$$

Les coordonnées qui sont entrées :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| C | 1 | 2.476999 | 2.831997 | 3.027052 |
| C | 2 | 3.439002 | 3.185000 | 3.745000 |
| C | 3 | 3.958997 | 4.371003 | 3.84013 |
| C | 4 | 3.307003 | 5.434002 | 3.508078 |
| C | 5 | 2.247000 | 5.318999 | 2.841279 |
| C | 6 | 1.792000 | 4.111002 | 2.977695 |
| C | 7 | 2.003001 | 1.767997 | 3.543974 |
| O | 8 | 2.726003 | 0.700000 | 3.690253 |
| O | 9 | 5.104001 | 4.720002 | 4.294234 |
| C | 10 | 6.042001 | 3.916997 | 4.657695 |
| C | 11 | 6.704999 | 3.090997 | 3.981026 |
| O | 12 | 3.627001 | 6.690999 | 3.578078 |
| H | 22 | 3.859002 | 2.399999 | 4.324747 |
| H | 20 | 1.807001 | 6.104000 | 2.274104 |
| H | 21 | 0.700000 | 4.047001 | 3.080896 |
| H | 14 | 0.954002 | 1.842001 | 3.835643 |
| H | 18 | 6.748000 | 4.525003 | 5.182695 |
| H | 19 | 5.642000 | 3.377003 | 5.439357 |
| H | 15 | 7.577997 | 3.598000 | 3.589747 |
| H | 16 | 7.049000 | 2.231999 | 4.515000 |
| H | 17 | 6.059998 | 2.724001 | 3.252305 |
| H | 13 | 4.625999 | 6.759998 | 3.986409 |

Tableau (IV.33) : Les coordonnées entrées de molécule 121-32-4.

L'énergie total= -209.46774368 ryd

Les coordonnées calculées :

| Type d'atome | Nbr d'atome | X | Y | Z |
|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| C | 1 | 2.249377 | 2.998022 | 3.480358 |
| C | 2 | 3.560027 | 3.225033 | 3.959056 |
| C | 3 | 4.08868 | 4.506308 | 3.909728 |
| C | 4 | 3.314342 | 5.579653 | 3.379441 |
| C | 5 | 2.010968 | 5.354934 | 2.924119 |
| C | 6 | 1.485668 | 4.061253 | 2.970602 |
| C | 7 | 1.696701 | 1.630910 | 3.500265 |
| O | 8 | 2.278238 | 0.634515 | 3.917466 |
| O | 9 | 5.346627 | 4.90911 | 4.336300 |
| C | 10 | 6.215003 | 3.916007 | 4.967972 |
| C | 11 | 6.945736 | 3.047694 | 3.949511 |
| O | 12 | 3.858013 | 6.836855 | 3.321679 |
| H | 22 | 4.121126 | 2.368648 | 4.344543 |
| H | 20 | 1.430161 | 6.192256 | 2.529424 |
| H | 21 | 0.469319 | 3.860848 | 2.611301 |
| H | 14 | 0.655910 | 1.552912 | 3.083012 |
| H | 18 | 6.917893 | 4.52618 | 5.557061 |
| H | 19 | 5.612699 | 3.316786 | 5.673042 |
| H | 15 | 7.575710 | 3.668768 | 3.293024 |
| H | 16 | 7.604587 | 2.329451 | 4.468592 |
| H | 17 | 6.244347 | 2.474826 | 3.321441 |
| H | 13 | 4.769871 | 6.757031 | 3.667459 |

Tableau (IV.34) : Les coordonnées optimales de molécule 121-32-4.

5. Comparaisons les résultats avec base des données :

Nous utilisons Chem exper comme base des données pour comparée les résultats obtenus de ces molécules avec résultats de chem exper.

5.1. La molécule de108-29-2 :

| Les longuers | calculée | Chem exper |
|------------------|----------|------------|
| C(1)-C(2) | 1.530 | 1.510 |
| C(1)-C(7) | 1.540 | 1.524 |
| C(1)-H(14) | 1.102 | 1.101 |
| C(1)-H(15) | 1.105 | 1.109 |
| C(2)-O(3) | 1.389 | 1.365 |
| C(2)-O(5) | 1.210 | 1.227 |
| O(3)-C(4) | 1.478 | 1.450 |
| C(4)-C(6) | 1.523 | 1.533 |
| C(4)-C(7) | 1.555 | 1.530 |
| C(4)-H(13) | 1.106 | 1.102 |
| C(6)-H(8) | 1.103 | 1.100 |
| C(6)-H(9) | 1.104 | 1.101 |
| C(6)-H(10) | 1.104 | 1.098 |
| C(7)-H(11) | 1.102 | 1.108 |
| C(7)-H(12) | 1.105 | 1.107 |
| Les angles | calculée | Chem exper |
| C(2)-C(1)-C(7) | 105.926 | 104.6 |
| C(2)-C(1)-H(14) | 108.865 | 108.8 |
| C(2)-C(1)-H(15) | 108.623 | 108.8 |
| C(7)-C(1)-H(14) | 113.607 | 112.4 |
| C(7)-C(1)-H(15) | 113.714 | 112.4 |
| H(14)-C(1)-H(15) | 105.976 | 106.6 |
| C(1)-C(2)-O(3) | 109.682 | 110.7 |
| C(1)-C(2)-O(5) | 128.364 | 126.1 |
| O(3)-C(2)-O(5) | 121.941 | 121.2 |
| C(2)-O(3)-C(4) | 111.332 | 109.0 |
| O(3)-C(4)-C(6) | 107.807 | 109.4 |
| O(3)-C(4)-C(7) | 106.294 | 106.9 |
| O(3)-C(4)-H(13) | 104.547 | 106.7 |
| C(6)-C(4)-C(7) | 116.322 | 115.1 |
| C(6)-C(4)-H(13) | 111.054 | 111.2 |
| C(7)-C(4)-H(13) | 110.012 | 109.4 |
| C(4)-C(6)-H(8) | 111.226 | 110.0 |
| C(4)-C(6)-H(9) | 109.636 | 110.0 |
| C(4)-C(6)-H(10) | 110.341 | 110.0 |
| H(8)-C(6)-H(9) | 108.669 | 109.0 |

| | | |
|-----------------------|----------|------------|
| H(8)-C(6)-H(10) | 108.446 | 109.0 |
| H(9)-C(6)-H(10) | 108.457 | 108.8 |
| C(1)-C(7)-C(4) | 104.785 | 102.1 |
| C(1)-C(7)-H(11) | 112.081 | 109.4 |
| C(1)-C(7)-H(12) | 112.061 | 109.4 |
| C(4)-C(7)-H(11) | 110.147 | 109.4 |
| C(4)-C(7)-H(12) | 110.619 | 109.4 |
| H(11)-C(7)-H(12) | 107.189 | 106.1 |
| Les angles dihedrales | calculée | Chem exper |
| C(7)-C(1)-C(2)-O(3) | 0.525 | 2.2 |
| C(7)-C(1)-C(2)-O(5) | -178.160 | -176.3 |

Tableau (IV.35) : Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 108-29-2 .

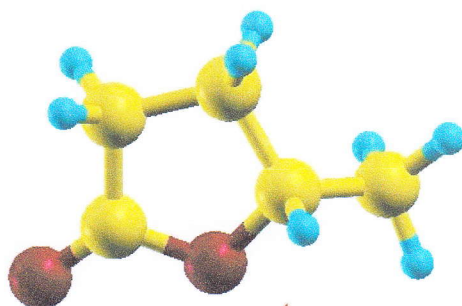


Figure (IV.18-a) : Représentation de la molécule de 108-29-2 (xcrystden)

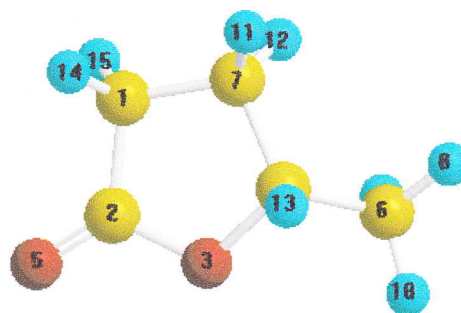


Figure (IV.18-b) : Représentation de la molécule de 108-29-2 (chem exper)

5.2. La molécule de 13494-06-9 :

| Les longueurs | calculée | Chem. exper |
|---------------|----------|-------------|
| C(1)-C(2) | 1.563 | 1.543 |
| C(1)-C(6) | 1.523 | 1.509 |
| C(1)-C(9) | 1.539 | 1.523 |
| C(1)-H(17) | 1.109 | 1.107 |
| C(2)-C(3) | 1.555 | 1.575 |
| C(2)-C(8) | 1.533 | 1.523 |
| C(2)-H(16) | 1.105 | 1.103 |
| C(3)-C(4) | 1.518 | 1.509 |

| Les angles | calculée | Chem exper |
|------------------|----------|------------|
| C(3)-H(18) | 1.104 | 1.110 |
| C(3)-H(19) | 1.107 | 1.105 |
| C(4)-O(5) | 1.214 | 1.208 |
| C(4)-C(6) | 1.573 | 1.550 |
| C(6)-O(7) | 1.214 | 1.208 |
| C(8)-H(13) | 1.102 | 1.103 |
| C(8)-H(14) | 1.104 | 1.107 |
| C(8)-H(15) | 1.104 | 1.102 |
| C(9)-H(10) | 1.102 | 1.109 |
| C(9)-H(11) | 1.104 | 1.110 |
| C(9)-H(12) | 1.102 | 1.105 |
| C(2)-C(1)-C(6) | 107.338 | 105.0 |
| C(2)-C(1)-C(9) | 114.672 | 113.5 |
| C(2)-C(1)-H(17) | 109.499 | 109.4 |
| C(6)-C(1)-C(9) | 110.921 | 109.9 |
| C(6)-C(1)-H(17) | 106.087 | 107.9 |
| C(9)-C(1)-H(17) | 107.988 | 108.5 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 107.781 | 107.8 |
| C(1)-C(2)-C(8) | 110.888 | 109.5 |
| C(1)-C(2)-H(16) | 107.925 | 108.4 |
| C(3)-C(2)-C(8) | 112.300 | 111.5 |
| C(3)-C(2)-H(16) | 108.781 | 109.4 |
| C(8)-C(2)-H(16) | 108.040 | 107.1 |
| C(2)-C(3)-C(4) | 108.280 | 107.2 |
| C(2)-C(3)-H(18) | 113.427 | 111.4 |
| C(2)-C(3)-H(19) | 112.473 | 110.4 |
| C(4)-C(3)-H(18) | 109.461 | 108.8 |
| C(4)-C(3)-H(19) | 107.530 | 108.8 |
| H(18)-C(3)-H(19) | 105.489 | 107.2 |
| C(3)-C(4)-O(5) | 128.187 | 127.2 |
| C(3)-C(4)-C(6) | 108.623 | 110.0 |
| O(5)-C(4)-C(6) | 124.190 | 124.7 |
| C(1)-C(6)-C(4) | 108.550 | 109.0 |
| C(1)-C(6)-O(7) | 127.481 | 125.5 |
| C(4)-C(6)-O(7) | 123.967 | 123.0 |
| C(2)-C(8)-H(13) | 111.425 | 110.0 |
| C(2)-C(8)-H(14) | 111.191 | 110.0 |
| C(2)-C(8)-H(15) | 110.912 | 110.0 |
| H(13)-C(8)-H(14) | 107.875 | 109.0 |
| H(13)-C(8)-H(15) | 107.711 | 109.0 |
| H(14)-C(8)-H(15) | 107.555 | 109.0 |
| C(1)-C(9)-H(10) | 110.482 | 110.0 |
| C(1)-C(9)-H(11) | 111.018 | 110.0 |
| C(1)-C(9)-H(12) | 110.534 | 110.0 |
| H(10)-C(9)-H(11) | 107.861 | 108.8 |

| | | |
|-----------------------|----------|------------|
| H(10)-C(9)-H(12) | 108.849 | 108.8 |
| Les angles dihedrales | calculée | Chem exper |
| C(6)-C(1)-C(2)-C(3) | 5.165 | 3.0 |
| C(6)-C(1)-C(2)-C(8) | -118.773 | -120.5 |
| C(6)-C(1)-C(2)-H(16) | 122.494 | 121.3 |

Tableau (IV.36) : Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 13494-06-9.

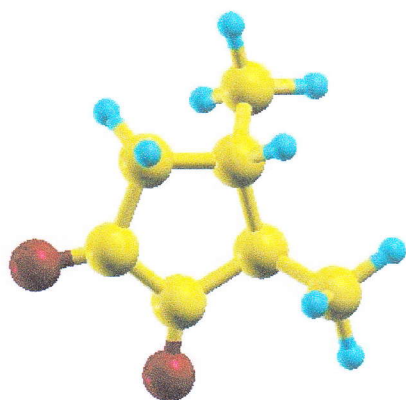


Figure (IV.19-a) : Représentation de la molécule de 13494-06-9 (xcrystden)

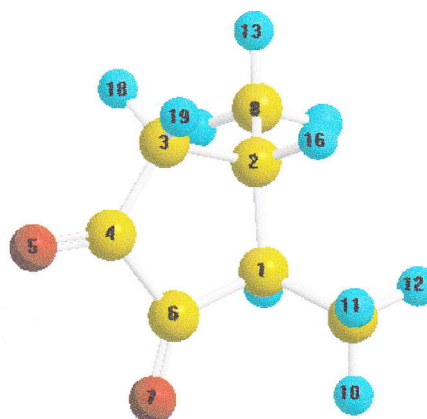


Figure (IV.19-b) : Représentation de la molécule de 13494-06-9 (chem exper)

5.3. La molécule de 80-59-1 :

| Les languers | calculée | Chem exper |
|--------------|----------|------------|
| C(1)-C(2) | 1.494 | 1.497 |
| C(1)-H(9) | 1.106 | 1.103 |
| C(1)-H(10) | 1.099 | 1.100 |
| C(1)-H(11) | 1.104 | 1.103 |
| C(2)-C(3) | 1.353 | 1.337 |
| C(2)-H(15) | 1.097 | 1.100 |
| C(3)-C(4) | 1.506 | 1.497 |
| C(3)-C(5) | 1.490 | 1.517 |
| C(4)-H(12) | 1.103 | 1.103 |
| C(4)-H(13) | 1.098 | 1.100 |
| C(4)-H(14) | 1.103 | 1.106 |
| C(5)-O(6) | 1.388 | 1.358 |

| | | |
|-----------------------|----------|------------|
| C(5)-O(8) | 1.222 | 1.208 |
| O(6)-H(7) | 0.977 | 0.972 |
| Les angles | calculée | Chem exper |
| C(2)-C(1)-H(9) | 110.304 | 110.0 |
| C(2)-C(1)-H(10) | 113.406 | 111.0 |
| C(2)-C(1)-H(11) | 110.524 | 110.0 |
| H(9)-C(1)-H(10) | 108.156 | 108.8 |
| H(9)-C(1)-H(11) | 105.659 | 107.0 |
| H(10)-C(1)-H(11) | 108.466 | 109.0 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 127.322 | 125.8 |
| C(1)-C(2)-H(15) | 115.659 | 116.0 |
| C(3)-C(2)-H(15) | 117.017 | 119.0 |
| C(2)-C(3)-C(4) | 126.075 | 125.7 |
| C(2)-C(3)-C(5) | 120.278 | 119.9 |
| C(4)-C(3)-C(5) | 113.647 | 115.3 |
| C(3)-C(4)-H(12) | 110.504 | 110.0 |
| C(3)-C(4)-H(13) | 112.357 | 110.0 |
| C(3)-C(4)-H(14) | 110.725 | 110.0 |
| H(12)-C(4)-H(13) | 108.682 | 109.0 |
| H(12)-C(4)-H(14) | 106.067 | 107.0 |
| H(13)-C(4)-H(14) | 108.275 | 109.0 |
| C(3)-C(5)-O(6) | 114.637 | 114.3 |
| C(3)-C(5)-O(8) | 124.295 | 123.0 |
| O(6)-C(5)-O(8) | 121.068 | 120.7 |
| C(5)-O(6)-H(7) | 104.461 | 106.1 |
| Les angles dihedrales | calculée | Chem exper |
| H(9)-C(1)-C(2)-C(3) | 117.607 | 119.9 |
| H(9)-C(1)-C(2)-H(15) | -61.821 | -60.6 |
| H(10)-C(1)-C(2)-C(3) | -2.873 | 0.1 |
| H(10)-C(1)-C(2)-H(15) | 176.698 | 177.5 |
| H(11)-C(1)-C(2)-C(3) | -125.918 | -123.0 |
| H(11)-C(1)-C(2)-H(15) | 54.654 | 55.4 |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 0.404 | -0.6 |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(5) | -179.458 | -180 |
| H(15)-C(2)-C(3)-C(4) | 179.826 | 180 |

Tableau (IV.37) : Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 80-59-1.

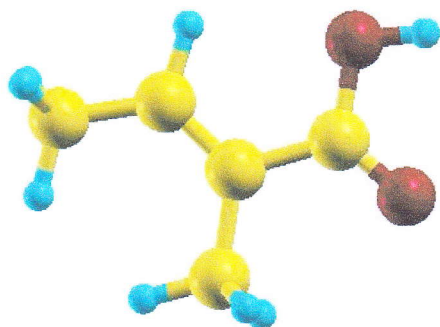


Figure (IV.20-a) : Représentation de la molécule de 80-59-1 (xcrystden)

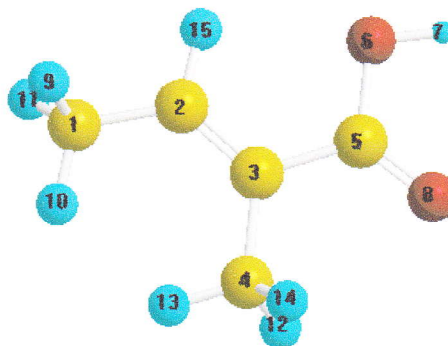


Figure (IV.20-b) : Représentation de la molécule de 80-59-1 (chem exper)

5.4. La molécule de 79-77-6 :

| Les longuers | calculée | Chem exper |
|--------------|----------|------------|
| C(1)-C(2) | 1.545 | 1.375 |
| C(1)-C(6) | 1.564 | 1.523 |
| C(1)-H(31) | 1.098 | 1.100 |
| C(1)-H(32) | 1.104 | 1.104 |
| C(2)-C(3) | 1.532 | 1.523 |
| C(2)-H(29) | 1.102 | 1.108 |
| C(2)-H(30) | 1.102 | 1.108 |
| C(3)-C(4) | 1.513 | 1.497 |
| C(3)-H(33) | 1.109 | 1.100 |
| C(3)-H(34) | 1.111 | 1.113 |
| C(4)-C(5) | 1.363 | 1.347 |
| C(4)-C(10) | 1.508 | 1.497 |
| C(5)-C(6) | 1.541 | 1.527 |
| C(5)-C(9) | 1.478 | 1.503 |
| C(6)-C(7) | 1.549 | 1.523 |
| C(6)-C(8) | 1.541 | 1.523 |
| C(7)-H(25) | 1.104 | 1.102 |
| C(7)-H(26) | 1.103 | 1.103 |
| C(7)-H(27) | 1.103 | 1.104 |
| C(8)-H(22) | 1.101 | 1.100 |
| C(8)-H(23) | 1.101 | 1.100 |
| C(8)-H(24) | 1.102 | 1.101 |
| C(9)-C(11) | 1.358 | 1.337 |
| C(9)-H(28) | 1.095 | 1.100 |
| C(10)-H(15) | 1.099 | 1.105 |
| C(10)-H(16) | 1.103 | 1.104 |
| C(10)-H(17) | 1.099 | 1.100 |
| C(11)-C(12) | 1.486 | 1.507 |

Résultats et discussions

| | | |
|------------------|----------|------------|
| C(11)-H(21) | 1.091 | 1.100 |
| C(12)-C(13) | 1.528 | 1.509 |
| C(12)-O(14) | 1.234 | 1.208 |
| C(13)-H(18) | 1.099 | 1.100 |
| C(13)-H(20) | 1.104 | 1.106 |
| C(13)-H(19) | 1.103 | 1.103 |
| | | |
| Les angles | calculée | Chem exper |
| C(2)-C(1)-C(6) | 120.110 | 122.160 |
| C(2)-C(1)-H(31) | 109.029 | 109.409 |
| C(2)-C(1)-H(32) | 107.365 | 109.409 |
| C(6)-C(1)-H(31) | 108.390 | 109.411 |
| C(6)-C(1)-H(32) | 107.218 | 109.411 |
| H(31)-C(1)-H(32) | 103.466 | 102.533 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 116.351 | 118.071 |
| C(1)-C(2)-H(29) | 108.475 | 109.409 |
| C(1)-C(2)-H(30) | 108.776 | 109.409 |
| C(3)-C(2)-H(29) | 108.654 | 109.411 |
| C(3)-C(2)-H(30) | 108.958 | 109.411 |
| H(29)-C(2)-H(30) | 105.038 | 103.764 |
| C(2)-C(3)-C(4) | 117.050 | 109.500 |
| C(2)-C(3)-H(33) | 108.547 | 109.411 |
| C(2)-C(3)-H(34) | 111.617 | 109.411 |
| C(4)-C(3)-H(33) | 107.452 | 109.409 |
| C(4)-C(3)-H(34) | 107.704 | 109.409 |
| H(33)-C(3)-H(34) | 103.557 | 105.687 |
| C(3)-C(4)-C(5) | 123.978 | 121.400 |
| C(3)-C(4)-C(10) | 112.196 | 115.199 |
| C(5)-C(4)-C(10) | 123.803 | 121.399 |
| C(4)-C(5)-C(6) | 122.729 | 121.400 |
| C(4)-C(5)-C(9) | 123.042 | 120.601 |
| C(6)-C(5)-C(9) | 114.223 | 117.998 |
| C(1)-C(6)-C(5) | 115.373 | 112.470 |
| C(1)-C(6)-C(7) | 108.028 | 109.470 |
| C(1)-C(6)-C(8) | 107.774 | 109.470 |
| C(5)-C(6)-C(7) | 109.596 | 109.470 |
| C(5)-C(6)-C(8) | 107.131 | 109.470 |
| C(7)-C(6)-C(8) | 108.771 | 109.477 |
| C(6)-C(7)-H(25) | 111.553 | 109.998 |
| C(6)-C(7)-H(26) | 110.692 | 109.998 |
| C(6)-C(7)-H(27) | 110.502 | 109.998 |
| H(25)-C(7)-H(26) | 109.760 | 109.002 |
| H(25)-C(7)-H(27) | 107.379 | 109.000 |
| H(26)-C(7)-H(27) | 106.786 | 108.814 |
| C(6)-C(8)-H(22) | 111.577 | 109.998 |
| C(6)-C(8)-H(23) | 109.631 | 109.998 |

Résultats et discussions

| | | |
|-----------------------|----------|------------|
| C(6)-C(8)-H(24) | 109.794 | 109.998 |
| H(22)-C(8)-H(23) | 108.736 | 109.000 |
| H(22)-C(8)-H(24) | 107.811 | 109.002 |
| H(23)-C(8)-H(24) | 109.246 | 108.814 |
| C(5)-C(9)-C(11) | 129.524 | 126.000 |
| C(5)-C(9)-H(28) | 115.137 | 118.998 |
| C(11)-C(9)-H(28) | 115.237 | 118.000 |
| C(4)-C(10)-H(15) | 114.147 | 111.000 |
| C(4)-C(10)-H(16) | 111.421 | 109.998 |
| C(4)-C(10)-H(17) | 110.455 | 109.998 |
| H(15)-C(10)-H(16) | 107.837 | 109.000 |
| H(15)-C(10)-H(17) | 108.061 | 109.002 |
| H(16)-C(10)-H(17) | 104.403 | 106.813 |
| C(9)-C(11)-C(12) | 125.546 | 122.601 |
| C(9)-C(11)-H(21) | 122.297 | 121.197 |
| C(12)-C(11)-H(21) | 112.096 | 115.197 |
| C(11)-C(12)-C(13) | 119.391 | 116.833 |
| C(11)-C(12)-O(14) | 119.106 | 122.832 |
| C(13)-C(12)-O(14) | 121.498 | 122.334 |
| C(12)-C(13)-H(18) | 109.036 | 109.468 |
| C(12)-C(13)-H(20) | 112.072 | 109.468 |
| C(12)-C(13)-H(19) | 110.472 | 109.468 |
| H(18)-C(13)-H(20) | 109.933 | 109.002 |
| H(18)-C(13)-H(19) | 109.804 | 109.012 |
| Les angles dihedrales | calculée | Chem exper |
| H(19)-C(13)-H(20) | 105.473 | 108.413 |
| C(6)-C(1)-C(2)-C(3) | 18.802 | 15.020 |
| C(6)-C(1)-C(2)-H(29) | -104.004 | -107.723 |
| C(6)-C(1)-C(2)-H(30) | 142.260 | 139.723 |
| H(31)-C(1)-C(2)-C(3) | -107.055 | -104.850 |
| H(31)-C(1)-C(2)-H(29) | 130.136 | 127.426 |

Tableau (IV.38) : Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 79-77-6.

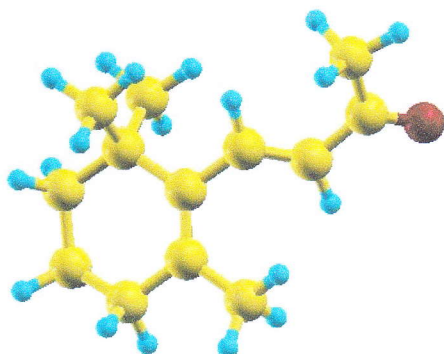


Figure (IV.21-a) : Représentation de la molécule de 79-77-6 (xcrysdn)

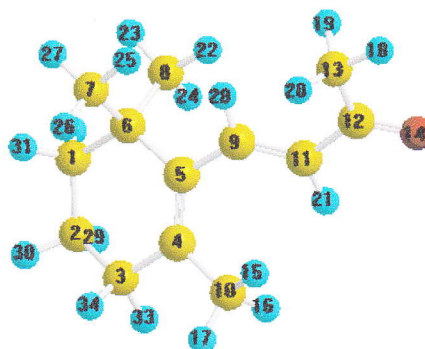


Figure (IV.21-b) : Représentation de la molécule de 79-77-6 (chem exper)

5.5. La molécule de 102-13-6 :

| Les languers | calculée | Chem exper |
|--------------|----------|------------|
| C(1)-C(2) | 1.400 | 1.420 |
| C(1)-C(6) | 1.396 | 1.42 |
| C(1)-H(30) | 1.094 | 1.103 |
| C(2)-C(3) | 1.402 | 1.42 |
| C(2)-H(29) | 1.093 | 1.102 |
| C(3)-C(4) | 1.399 | 1.42 |
| C(3)-H(27) | 1.093 | 1.100 |
| C(4)-C(5) | 1.401 | 1.42 |
| C(4)-H(26) | 1.096 | 1.100 |
| C(5)-C(6) | 1.410 | 1.42 |
| C(5)-C(7) | 1.508 | 1.497 |
| C(6)-H(28) | 1.094 | 1.103 |
| C(7)-C(8) | 1.528 | 1.509 |
| C(7)-H(24) | 1.103 | 1.106 |
| C(7)-H(25) | 1.105 | 1.101 |
| C(8)-O(9) | 1.382 | 1.338 |
| C(8)-O(13) | 1.213 | 1.208 |
| O(9)-C(10) | 1.476 | 1.402 |
| C(10)-C(11) | 1.525 | 1.514 |
| C(10)-H(22) | 1.105 | 1.111 |
| C(10)-H(23) | 1.104 | 1.114 |
| C(11)-C(12) | 1.539 | 1.523 |
| C(11)-C(14) | 1.534 | 1.523 |
| C(11)-H(21) | 1.108 | 1.100 |
| C(12)-H(18) | 1.102 | 1.111 |

Résultats et discussions

| | | |
|-------------------|----------|------------|
| C(12)-H(19) | 1.104 | 1.109 |
| C(12)-H(20) | 1.107 | 1.112 |
| C(14)-H(15) | 1.103 | 1.102 |
| C(14)-H(16) | 1.106 | 1.109 |
| C(14)-H(17) | 1.102 | 1.111 |
| Les angles | calculée | Chem exper |
| C(2)-C(1)-C(6) | 120.445 | 120.0 |
| C(2)-C(1)-H(30) | 119.828 | 120.0 |
| C(6)-C(1)-H(30) | 119.726 | 120.0 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 119.423 | 120.0 |
| C(1)-C(2)-H(29) | 120.307 | 120.0 |
| C(3)-C(2)-H(29) | 120.268 | 120.0 |
| C(2)-C(3)-C(4) | 120.003 | 120.0 |
| C(2)-C(3)-H(27) | 120.269 | 120.0 |
| C(4)-C(3)-H(27) | 119.728 | 120.0 |
| C(3)-C(4)-C(5) | 121.022 | 120.0 |
| C(3)-C(4)-H(26) | 119.603 | 120.0 |
| C(5)-C(4)-H(26) | 119.372 | 120.0 |
| C(4)-C(5)-C(6) | 118.565 | 120.0 |
| C(4)-C(5)-C(7) | 120.550 | 118.6 |
| C(6)-C(5)-C(7) | 120.886 | 121.4 |
| C(1)-C(6)-C(5) | 120.535 | 120.0 |
| C(1)-C(6)-H(28) | 119.891 | 120.0 |
| C(5)-C(6)-H(28) | 119.570 | 120.0 |
| C(5)-C(7)-C(8) | 114.393 | 110.2 |
| C(5)-C(7)-H(24) | 110.850 | 109.4 |
| C(5)-C(7)-H(25) | 111.498 | 109.4 |
| C(8)-C(7)-H(24) | 106.684 | 108.8 |
| C(8)-C(7)-H(25) | 107.120 | 108.8 |
| H(24)-C(7)-H(25) | 105.806 | 109.2 |
| C(7)-C(8)-O(9) | 110.329 | 109.9 |
| C(7)-C(8)-O(13) | 125.982 | 125.3 |
| O(9)-C(8)-O(13) | 123.690 | 124.8 |
| C(8)-O(9)-C(10) | 114.384 | 109.9 |
| O(9)-C(10)-C(11) | 109.897 | 107.4 |
| O(9)-C(10)-H(22) | 107.678 | 106.7 |
| O(9)-C(10)-H(23) | 109.025 | 106.7 |
| C(11)-C(10)-H(22) | 110.804 | 109.4 |
| C(11)-C(10)-H(23) | 111.341 | 109.4 |
| H(22)-C(10)-H(23) | 107.994 | 111.8 |
| C(10)-C(11)-C(12) | 107.328 | 109.5 |
| C(10)-C(11)-C(14) | 112.044 | 109.5 |
| C(10)-C(11)-H(21) | 108.169 | 109.5 |
| C(12)-C(11)-C(14) | 111.227 | 109.5 |
| C(12)-C(11)-H(21) | 108.937 | 109.5 |
| C(14)-C(11)-H(21) | 109.041 | 109.5 |

| | | |
|-----------------------|----------|------------|
| C(11)-C(12)-H(18) | 111.046 | 110.0 |
| C(11)-C(12)-H(19) | 111.801 | 110.0 |
| C(11)-C(12)-H(20) | 110.564 | 110.0 |
| H(18)-C(12)-H(19) | 107.908 | 109.0 |
| H(18)-C(12)-H(20) | 107.518 | 109.0 |
| H(19)-C(12)-H(20) | 107.833 | 109.0 |
| C(11)-C(14)-H(15) | 110.501 | 110.0 |
| C(11)-C(14)-H(16) | 110.498 | 110.0 |
| C(11)-C(14)-H(17) | 111.850 | 110.0 |
| H(15)-C(14)-H(16) | 107.742 | 109.0 |
| H(15)-C(14)-H(17) | 108.105 | 109.0 |
| H(16)-C(14)-H(17) | 108.004 | 109.0 |
| Les angles dihedrales | calculée | Chem exper |
| C(6)-C(1)-C(2)-C(3) | -0.799 | 0.0 |
| C(6)-C(1)-C(2)-H(29) | 178.612 | 179.4 |
| H(30)-C(1)-C(2)-C(3) | 178.958 | 179.4 |
| H(30)-C(1)-C(2)-H(29) | -1.631 | -1.1 |
| C(2)-C(1)-C(6)-C(5) | 0.366 | 0.0 |
| C(2)-C(1)-C(6)-H(28) | 179.582 | 179.4 |
| H(30)-C(1)-C(6)-C(5) | -179.391 | -179.4 |
| H(30)-C(1)-C(6)-H(28) | -0.176 | 0.0 |

Tableau (IV.39) : Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 102-13-6.

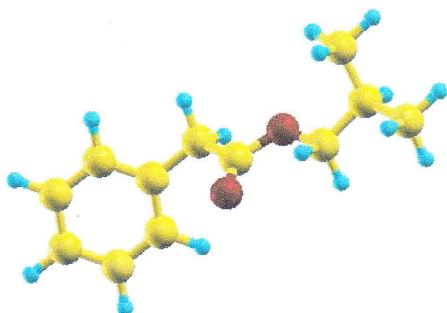


Figure (IV.22-a) : Représentation de la molécule de 102-13-6 (xcrysdn)

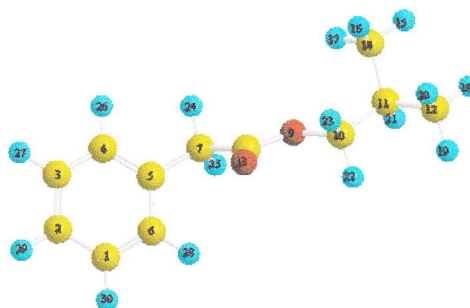


Figure (IV.22-b) : Représentation de la molécule de 102-13-6 (chem exper)

5.6. La molécule de 564-94-3 :

| Les longueurs | calculée | Chem exper |
|------------------|----------|------------|
| C(1)-C(2) | 1.528 | 1.523 |
| C(1)-C(4) | 1.529 | 1.523 |
| C(1)-C(5) | 1.543 | 1.537 |
| C(1)-H(23) | 1.113 | 1.113 |
| C(2)-C(3) | 1.614 | 1.729 |
| C(2)-C(10) | 2.486 | 2.523 |
| C(2)-C(11) | 0.988 | 1.023 |
| C(3)-C(4) | 1.544 | 1.523 |
| C(3)-C(7) | 1.572 | 1.523 |
| C(3)-H(22) | 1.102 | 1.103 |
| C(4)-H(24) | 1.107 | 1.109 |
| C(4)-H(25) | 1.110 | 1.110 |
| C(5)-C(6) | 1.510 | 1.537 |
| C(5)-C(8) | 1.497 | 1.517 |
| C(6)-C(7) | 1.550 | 1.577 |
| C(6)-H(21) | 1.100 | 1.100 |
| C(7)-H(19) | 1.103 | 1.103 |
| C(7)-H(20) | 1.111 | 1.108 |
| C(8)-O(9) | 1.221 | 1.208 |
| C(8)-H(12) | 1.108 | 1.103 |
| C(10)-H(16) | 1.110 | 1.103 |
| C(10)-H(17) | 1.105 | 1.108 |
| C(10)-H(18) | 1.104 | 1.107 |
| C(11)-H(13) | 1.103 | 1.107 |
| C(11)-H(14) | 1.110 | 1.108 |
| C(11)-H(15) | 1.111 | 1.102 |
| Les angles | calculée | Chem exper |
| C(2)-C(1)-C(4) | 88.427 | 90.000 |
| C(2)-C(1)-C(5) | 108.570 | 109.510 |
| C(2)-C(1)-H(23) | 76.239 | 78.390 |
| C(4)-C(1)-C(5) | 114.211 | 112.510 |
| C(4)-C(1)-H(23) | 109.390 | 109.390 |
| C(5)-C(1)-H(23) | 109.390 | 109.813 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 78.632 | 80.709 |
| C(1)-C(2)-C(10) | 76.711 | 77.470 |
| C(1)-C(2)-C(11) | 49.390 | 51.470 |
| C(3)-C(2)-C(10) | 106.504 | 108.470 |
| C(3)-C(2)-C(11) | 29.431 | 32.470 |
| C(10)-C(2)-C(11) | 93.394 | 96.276 |
| C(2)-C(3)-C(4) | 87.288 | 85.709 |
| C(2)-C(3)-C(7) | 106.785 | 108.510 |

| | | |
|-------------------|---------|---------|
| C(2)-C(3)-H(22) | 109.390 | 109.390 |
| C(4)-C(3)-C(7) | 96.958 | 100.510 |
| C(4)-C(3)-H(22) | 109.390 | 109.390 |
| C(7)-C(3)-H(22) | 135.672 | 132.332 |
| C(1)-C(4)-C(3) | 82.325 | 85.000 |
| C(1)-C(4)-H(24) | 109.410 | 109.410 |
| C(1)-C(4)-H(25) | 109.410 | 109.410 |
| C(3)-C(4)-H(24) | 109.410 | 109.410 |
| C(3)-C(4)-H(25) | 109.410 | 109.410 |
| H(24)-C(4)-H(25) | 127.610 | 125.934 |
| C(1)-C(5)-C(6) | 60.962 | 63.400 |
| C(1)-C(5)-C(8) | 118.982 | 120.499 |
| C(6)-C(5)-C(8) | 117.675 | 118.099 |
| C(5)-C(6)-C(7) | 140.780 | 138.359 |
| C(5)-C(6)-H(21) | 110.509 | 112.382 |
| C(7)-C(6)-H(21) | 108.710 | 106.255 |
| C(3)-C(7)-C(6) | 97.749 | 100.048 |
| C(3)-C(7)-H(19) | 109.440 | 109.430 |
| C(3)-C(7)-H(20) | 109.410 | 108.410 |
| C(6)-C(7)-H(19) | 109.410 | 109.420 |
| C(6)-C(7)-H(20) | 109.430 | 109.410 |
| H(19)-C(7)-H(20) | 119.300 | 118.099 |
| C(5)-C(8)-O(9) | 126.134 | 124.567 |
| C(5)-C(8)-H(12) | 112.782 | 113.566 |
| O(9)-C(8)-H(12) | 121.082 | 121.865 |
| C(2)-C(10)-H(16) | 110.120 | 111.030 |
| C(2)-C(10)-H(17) | 111.032 | 110.100 |
| C(2)-C(10)-H(18) | 110.158 | 110.003 |
| H(16)-C(10)-H(17) | 109.543 | 109.050 |
| H(16)-C(10)-H(18) | 109.254 | 110.400 |
| H(17)-C(10)-H(18) | 108.812 | 108.812 |
| C(2)-C(11)-H(13) | 110.687 | 110.502 |
| C(2)-C(11)-H(14) | 110.215 | 110.000 |
| C(2)-C(11)-H(15) | 110.500 | 110.420 |
| H(13)-C(11)-H(14) | 109.050 | 109.009 |

Tableau (IV.40) : Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 564-94-3.

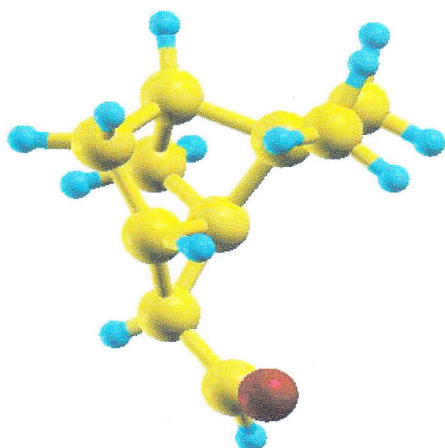


Figure (IV.23-a) : Représentation de la molécule de 564-94-3 (xcrysdn)

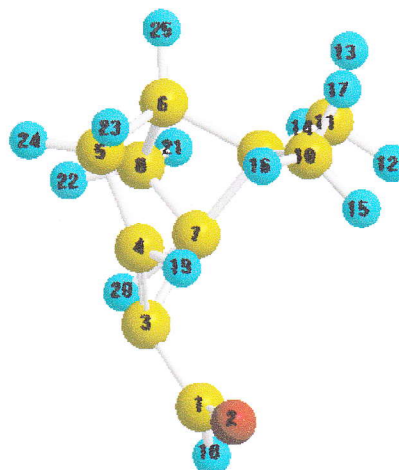


Figure (IV.23-b) : Représentation de la molécule de 564-94-3 (chem exper)

5.7. La molécule de 2628-17-3 :

| Les languers | calculée | Chem exper |
|-----------------|----------|------------|
| C(1)-C(2) | 1.405 | 1.42 |
| C(1)-C(6) | 1.402 | 1.42 |
| C(1)-O(7) | 1.387 | 1.355 |
| C(2)-C(3) | 1.394 | 1.41 |
| C(2)-H(17) | 1.097 | 1.1 |
| C(3)-C(4) | 1.412 | 1.41 |
| C(3)-H(15) | 1.094 | 1.09 |
| C(4)-C(5) | 1.411 | 1.41 |
| C(4)-C(9) | 1.468 | 1.503 |
| C(5)-C(6) | 1.394 | 1.40 |
| C(5)-H(14) | 1.096 | 1.103 |
| C(6)-H(16) | 1.093 | 1.102 |
| O(7)-H(8) | 0.972 | 0.972 |
| C(9)-C(10) | 1.346 | 1.337 |
| C(9)-H(13) | 1.098 | 1.103 |
| C(10)-H(11) | 1.093 | 1.925 |
| C(10)-H(12) | 1.094 | 1.025 |
| Les angles | calculée | Chem exper |
| C(2)-C(1)-C(6) | 119.788 | 120 |
| C(2)-C(1)-O(7) | 122.528 | 121 |
| C(6)-C(1)-O(7) | 117.684 | 119.21 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 120.091 | 120.03 |
| C(1)-C(2)-H(17) | 119.850 | 120.02 |
| C(3)-C(2)-H(17) | 120.058 | 119.23 |
| C(2)-C(3)-C(4) | 121.324 | 120.589 |

| | | |
|-----------------------|----------|------------|
| C(2)-C(3)-H(15) | 118.673 | 119.997 |
| C(4)-C(3)-H(15) | 120.000 | 120.02 |
| C(3)-C(4)-C(5) | 117.320 | 119.895 |
| C(3)-C(4)-C(9) | 123.277 | 120.012 |
| C(5)-C(4)-C(9) | 119.399 | 118.21 |
| C(4)-C(5)-C(6) | 122.044 | 120.023 |
| C(4)-C(5)-H(14) | 118.830 | 119.789 |
| C(6)-C(5)-H(14) | 119.125 | 120.023 |
| C(1)-C(6)-C(5) | 119.431 | 120.564 |
| C(1)-C(6)-H(16) | 119.261 | 118.589 |
| C(5)-C(6)-H(16) | 121.307 | 121.25 |
| C(1)-O(7)-H(8) | 108.436 | 107.021 |
| C(4)-C(9)-C(10) | 103.672 | 108.21 |
| C(4)-C(9)-H(13) | 114.425 | 111.125 |
| C(10)-C(9)-H(13) | 117.903 | 116.81 |
| C(9)-C(10)-H(11) | 120.692 | 119.235 |
| C(9)-C(10)-H(12) | 122.932 | 120.5 |
| H(11)-C(10)-H(12) | 116.374 | 119.7 |
| Les angles dihedrales | calculée | Chem exper |
| C(6)-C(1)-C(2)-C(3) | 0.077 | 0.0 |
| C(6)-C(1)-C(2)-H(17) | 178.821 | 179.246 |
| O(7)-C(1)-C(2)-C(3) | 179.942 | 177.412 |
| O(7)-C(1)-C(2)-H(17) | -0.314 | 0.0 |
| C(2)-C(1)-C(6)-C(5) | -0.203 | 0.032 |
| C(2)-C(1)-C(6)-H(16) | 179.898 | 179.6 |
| O(7)-C(1)-C(6)-C(5) | 179.926 | 179.245 |
| O(7)-C(1)-C(6)-H(16) | 0.027 | 0.0 |
| C(2)-C(1)-O(7)-H(8) | 1.629 | 1.23 |

Tableau (IV.41) : Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 2628-17-3.

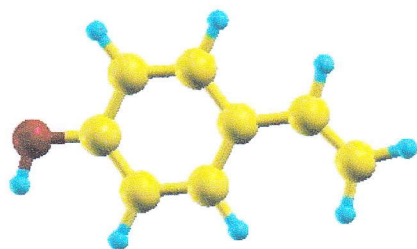


Figure (IV.24-a) : La structure de 2628-17-3
(Xcrysden)

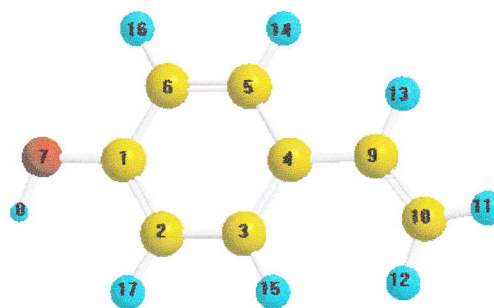


Figure (IV.24-b) : La structure de 2628-17-3
(Chem exper)

5.8. La molécule de 121-32-4 :

| Les longueurs | calculée | Chem exper |
|-----------------|----------|------------|
| C(1)-C(2) | 1.414 | 1.425 |
| C(1)-C(6) | 1.405 | 1.320 |
| C(1)-C(7) | 1.476 | 1.517 |
| C(2)-C(3) | 1.386 | 1.42 |
| C(2)-H(22) | 1.094 | 1.102 |
| C(3)-C(4) | 1.425 | 1.42 |
| C(3)-O(9) | 1.388 | 1.355 |
| C(4)-C(5) | 1.399 | 1.422 |
| C(4)-O(12) | 1.371 | 1.355 |
| C(5)-C(6) | 1.397 | 1.420 |
| C(5)-H(20) | 1.092 | 1.920 |
| C(6)-H(21) | 1.096 | 1.103 |
| C(7)-O(8) | 1.227 | 1.208 |
| C(7)-H(14) | 1.124 | 1.113 |
| O(9)-C(10) | 1.681 | 1.402 |
| C(10)-C(11) | 1.376 | 1.514 |
| C(10)-H(18) | 1.292 | 1.30 |
| C(10)-H(19) | 0.976 | 1.04 |
| C(11)-H(15) | 1.101 | 1.098 |
| C(11)-H(16) | 1.104 | 1.109 |
| C(11)-H(17) | 1.102 | 1.103 |
| O(12)-H(13) | 0.978 | 1.101 |
| Les angles | calculée | Chem exper |
| C(2)-C(1)-C(6) | 120.375 | 121.3 |
| C(2)-C(1)-C(7) | 119.448 | 120.0 |
| C(6)-C(1)-C(7) | 120.170 | 120.21 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 119.286 | 118.32 |
| C(1)-C(2)-H(22) | 117.953 | 118.025 |
| C(3)-C(2)-H(22) | 122.756 | 121.58 |
| C(2)-C(3)-C(4) | 120.145 | 121.11 |
| C(2)-C(3)-O(9) | 127.028 | 125.3 |
| C(4)-C(3)-O(9) | 112.826 | 112.13 |
| C(3)-C(4)-C(5) | 120.434 | 119.012 |
| C(3)-C(4)-O(12) | 119.376 | 120.215 |
| C(5)-C(4)-O(12) | 120.190 | 119.05 |
| C(4)-C(5)-C(6) | 119.193 | 121.02 |
| C(4)-C(5)-H(20) | 119.329 | 118.321 |
| C(6)-C(5)-H(20) | 121.473 | 120.12 |
| C(1)-C(6)-C(5) | 120.555 | 121.321 |
| C(1)-C(6)-H(21) | 118.959 | 120.054 |
| C(5)-C(6)-H(21) | 120.486 | 119.987 |

| | | |
|-----------------------|----------|------------|
| C(1)-C(7)-O(8) | 125.418 | 124.021 |
| C(1)-C(7)-H(14) | 113.925 | 113.6 |
| O(8)-C(7)-H(14) | 120.657 | 121.9 |
| C(3)-O(9)-C(10) | 111.140 | 110.8 |
| O(9)-C(10)-C(11) | 108.342 | 107.4 |
| O(9)-C(10)-H(18) | 107.867 | 106.7 |
| O(9)-C(10)-H(19) | 100.874 | 106.7 |
| C(11)-C(10)-H(18) | 109.932 | 109.4 |
| C(11)-C(10)-H(19) | 137.401 | 136.0 |
| H(18)-C(10)-H(19) | 102.823 | 102.8 |
| C(10)-C(11)-H(15) | 120.734 | 118.36 |
| C(10)-C(11)-H(16) | 103.758 | 102.123 |
| C(10)-C(11)-H(17) | 107.410 | 108.241 |
| H(15)-C(11)-H(16) | 107.773 | 106.801 |
| H(15)-C(11)-H(17) | 108.522 | 107.012 |
| H(16)-C(11)-H(17) | 108.026 | 106.542 |
| C(4)-O(12)-H(13) | 106.302 | 108.321 |
| Les angles dihedrales | calculée | Chem exper |
| C(6)-C(1)-C(2)-C(3) | -0.571 | -0.03 |
| C(6)-C(1)-C(2)-H(22) | -179.769 | -179.4 |
| C(7)-C(1)-C(2)-C(3) | 178.465 | 179.012 |
| C(7)-C(1)-C(2)-H(22) | -0.734 | 0.0 |
| C(2)-C(1)-C(6)-C(5) | 0.238 | 0.065 |
| C(2)-C(1)-C(6)-H(21) | -179.597 | -179.501 |
| C(7)-C(1)-C(6)-C(5) | -178.790 | -179.389 |
| C(7)-C(1)-C(6)-H(21) | 1.375 | 1.02 |
| C(2)-C(1)-C(7)-O(8) | 0.680 | 0.502 |

Tableau (IV.42) : Comparaison entre le résultat obtenu et chem exper pour la molécule de 121-32-4.

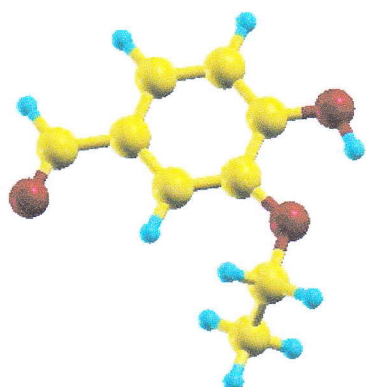


Figure (IV.25-a) : La structure de 121-32-4
(Xcrysden)

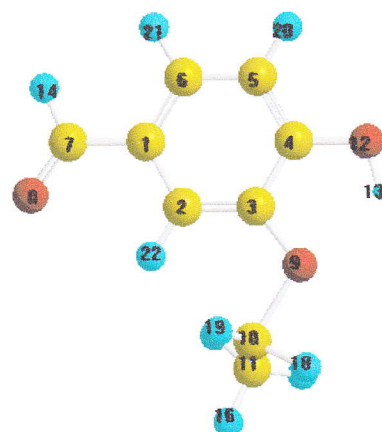
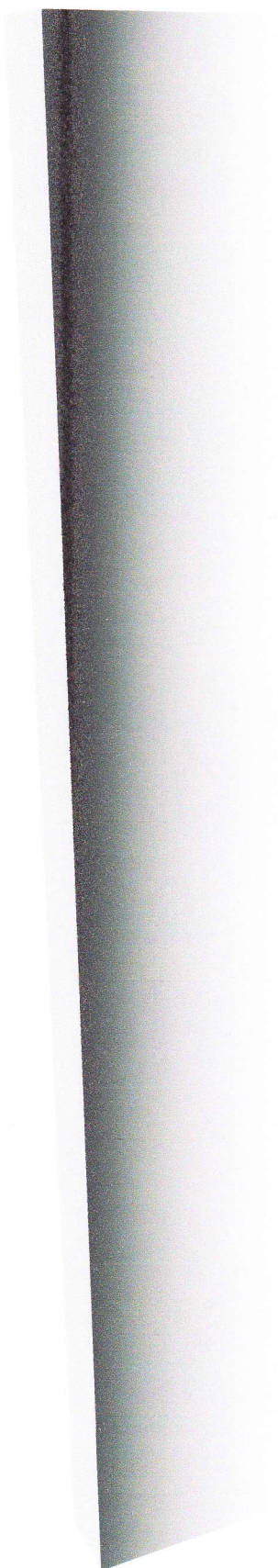


Figure (IV.25-b) : La structure de 121-32-4
(Chem exper)

6. Conclusion :

A terme de notre travail, nous constatons que les résultats obtenues sont proches de ceux de la base de données pour les molécules étudiées et vérifient le rapport $a/R_{mol} \geq 2$.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés principalement par la recherche des structures de quelques molécules organiques par la méthode de calcul '*ab initio*'.

Nous avons utilisé le logiciel PWCSF avec l'emploi de calcul du type "relax" pour simuler huit différentes molécules organiques dont le nombre d'atomes varie de 15 à 34.

Nous avons pris au départ la molécule d'éthylène (C_2H_4) comme exemple pour l'étude et la comparaison des méthodes semi empirique et la méthode '*ab initio*'.

En comparant les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux, nous avons trouvé que le calcul par la méthode '*ab initio*' de type '*relax*' donne les résultats les plus proche des données expérimentales.

L'étude des autres molécules par le calcul '*ab initio*' type de '*relax*' a données des structures proches de ceux la base de données 'Chem Exper' (www.chemexper.com).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Trong Anh, « introduction à la chimie moléculaire », Ellipses Marketing (1994).
- [2] Skoog, Holler, Nieman, « principe d'analyse instrumentale », Traduction et révision Scientifique de la 5^{ème} édition américaine par Claudine buess-Herman et Freddy Dumont, (2003).
- [3] R.M.Silverstein, G.C.Bassle, C.Morril , « Identification spectrométriques de composés organiques », 5^{ème} édition Masson (1991).
- [4] Z.T.Cherif, « Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques », office de publication universitaire09-(1994).
- [5] Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernz Zeeh. « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Masson Paris (1997).
- [6] Jean-René Lalanne, François Carmona et Laurent Servant, « Spectroscopies optiques d'absorptions électronique », Masson Paris (1998).
- [7] P.Longevialle, « Principe de la spectrométrie de masse des substances organiques », Masson Paris (1989).
- [8] George Socrates, Infrared characteristic group frequencies, Tables and charts (1994).
- [9] N.L.Allinger,M.p.Cava, D.C. De Jongh, C.R.Johnson,N.A.Lebel,C.L.Stevens, « Chimie organique », Ediscience International (1984).
- [10] R.ouahes, B. devallez, « chimie générale », Publisud (2003).
- [11] Sekkal Zohir, « atomes et liaisons chimiques », édition universitaire (1988).
- [12] Pierre Moszkowicz. « L'atome et la molécule », Publisud (1990).
- [13] R.P.Dominique, B.D.PrévotEAU, « structure de la matière chimie inorganique », Dunod (1996)
- [14] N.Glinka. « Chimie général », Dunod (1981).
- [15] Pierre Granger, « Panorama des liaisons chimiques », Masson Paris (1997).
- [16] Alain Trinquier, « la liaison chimique Le solide cristallisé Chimie minerale », Ellipses Marketing (1989).

- [17] Maurice Gerl , jean-Paul Lssi, « Physique des matériaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [18] Jean-Marc Dimeglio, « Les états de la matière », Dunod Paris (2001).
- [19] A.H Menia, M. korichi, B. Khelfaoui, DMT.Newsham, « solubility and interaction parametres estimation by the mente-Caarlo simulation » (1997).
- [20] S. Zighmi, « Thèse de Magister », Université Kasdi Merbah de Ouargla (2006).
- [21] S. Belaidi, « Thèse de doctorat », Université de Batna, Algérie (2002).
- [22] Brahim Akdim and Gerry Lushington, « An overview of the all-electron and Pseudopotential approaches to condensed matter DFT calculations », thèse phd, Ohio Supercompyter Center, Columbus, OH 43212 (1998).
- [23] P. Blaha, K. Schwartz, and J. Luitz, wien2K; « an improved and updated version of unix orginal copyrighted wien2K code, whivh was published », by P. Blaha, K; Schwartz, P. Sorintin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun (1990).
- [24] A. Dibi, S. Belaidi et O. Abdelmalek, tranmediterranean Colloquium on hertrocyclic chemistry, Tramech (2004), Marakech, Maroc.
- [25] P.-L. Lions. «Solutions of Hartree-Fock equations for Coulomb systems », *Commun. Math. Phys* (1987).
- [26] R.G. Parr and W. Yang. « *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* », Oxford
- [27] R.G.Parr, R.A. Donnelly, M. Levry, W.E. Palke, J. « Chem. Phys », (1978).
Science Publications (1989).

ANNEXE

Annexe

Programme de détermination de la structure de l'éthylène

```
program Energie_de_C2H4
implicit none
real L1,L2,alpha1,Alpha2,alpha3,L1min,L2min,alpha1min,
+alpha2min,alpha3min,L1max,L2max,alpha1max,alpha2max,alpha3max,
+X,Y,Z,pi,Evdv,epsc,rc,Emin,alpha1Emin,alpha2Emin,alpha3Emin,L1Emin
+,L2Emin,d,Ach,Bch,Ahh,Bhh,d0,d0cc,d0ch,kbcc,kbch,Estr,Kb,Etot,
+k0hch,theta0hch,theta0hcc,K0,theta0,Ebend,theta,Evdvmin,
+K0hcc,Estrmin,Ebendmin,Etor,Etormin,epsh,rh,rstar,epsstar,r,eps
integer i,j,k
dimension X(6),Y(6),Z(6),Atome(6),kb(6,6),d0(6,6),r(6),eps(6)
dimension k0(6,6,6),theta0(6,6,6),theta(7,7,7),d(6,6)
character Atome*3
open(5,File='donnee.dat',status='old')
Pi=3.1415923
read(5,*) L1min,L1max,L2min,L2max,alpha1min,alpha1max,alpha2min,
+alpha2max,alpha3min,alpha3max
alpha1min=alpha1min*pi/180.;alpha1max=alpha1max*pi/180.
alpha2min=alpha2min*pi/180.;alpha2max=alpha2max*pi/180.
alpha3min=alpha3min*pi/180.;alpha3max=alpha3max*pi/180.
read(5,*) epsc,rc,epsh,rh,Kbcc,d0cc,Kbch,d0ch,k0hcc,k0hch
read(5,*) theta0hch,theta0hcc
close(5)
do 8 i=1,4
Atome(i)='H'
r(i)=rh
eps(i)=epsh
8 continue
do 9 i=5,6
```



```
Atome(i)='C'
r(i)=rc
eps(i)=epsc
9 continue
! L1=Lcc, L2=Lch
Emin=100.
do 1 L1=L1min,L1max,0.05
do 2 L2=L2min,L2max,0.05
do 3 alpha1=alpha1min,alpha1max,0.05
do 4 Alpha2=alpha2min,alpha2max,0.5
do 5 alpha3=alpha3min,alpha3max,0.5
X(5)=0.;Y(5)=0.;Z(5)=0.
X(6)=0.;Y(6)=L1;Z(6)=0.
X(1)=L2*cos(alpha2-pi/2.);Y(1)=-L2*sin(alpha2-pi/2.);Z(1)=0.
X(2)=L2*cos(alpha3-pi/2.)*cos(alpha1)
Y(2)=L1+L2*sin(alpha3-pi/2.)*cos(alpha1)
Z(2)=L2*sin(alpha1)
X(3)=-X(1)
Y(3)=L1+L2*sin(alpha2-pi/2.);Z(3)=0.
X(4)=-X(2);Y(4)=-L2*sin(alpha3-pi/2.)*cos(alpha1);Z(4)=-Z(2)
Evdv=0.
Estr=0.
Ebend=0.
do 6 i=1,5
do 7 j=i+1,6
d(i,j)=sqrt((x(i)-x(j))**2+(y(i)-y(j))**2+(z(i)-z(j))**2)
if((i.EQ.1.and.j.NE.5).or.(i.EQ.2.and.j.NE.6).or.(i.EQ.3.and.j
+.NE.6).or.(i.EQ.4.and.j.NE.5).or.(i.EQ.5.and.J.NE.6))then
epsstar=sqrt(eps(i)*eps(j))
rstar=r(i)+r(j)
Evdv=Evdv+epsstar*(2.9E5*exp(-12.5*d(i,j)/rstar)-2.25*
```

```
+(rstar/d(i,j))**6)
else
if(Atome(i).EQ.'H'.and.Atome(j).EQ.'C')then
Kb(i,j)=Kbch
d0(i,j)=d0ch
else
Kb(i,j)=Kbcc
d0(i,j)=d0cc
end if
Estr=Estr+143.88*Kb(i,j)/2.*(d(i,j)-d0(i,j))**2
End if
7 continue
6 continue
do 11 i=1,6
do 12 j=5,6
do 13 k=1,6
if((i.EQ.1.and.j.EQ.5.and.k.eq.6).or.(i.EQ.2.and.j.EQ.6.and.k
+.EQ.5).or.(i.EQ.1.and.j.EQ.5.and.k.EQ.4))then
d(j,k)=sqrt((x(k)-x(j))**2+(y(k)-y(j))**2+(z(k)-z(j))**2)
theta(i,j,k)=((x(j)-x(i))*(x(j)-x(k))+(y(j)-y(i))*(y(j)-y(k))+
+(z(j)-z(i))*(z(j)-z(k)))/(d(i,j)*d(j,k))
if(Atome(i).EQ.'H'.and.Atome(j).EQ.'C'.and.Atome(k).EQ.'H')then
K0(i,j,k)=K0hch
theta0(i,j,k)=theta0hch
else
K0(i,j,k)=K0hcc
theta0(i,j,k)=theta0hcc
end if
Ebend=Ebend+2.*0.043828*K0(i,j,k)/2.*((theta(i,j,k))-theta0(i,j,k))**2
End if
13 continue
```

Annexe

12 continue

11 continue

! Calcul energie de torsion

Etor=0.237*(1+cos(3*alpha1))

! calcul energie total

Etot=Evdv+Estr+Ebend+Etor

if(Etot.lt.Emin)then

Emin=min(Emin,Etot)

Evdvmin=Evdv

Estrmin=Estr

Ebendmin=Ebend

Etormin=Etor

L1Emin=L1

L2Emin=L2

alpha1Emin=alpha1

alpha2Emin=alpha2

alpha3Emin=alpha3

End if

5 continue

4 continue

3 continue

2 continue

1 continue

Write(*,*)'L1=',L1Emin,'L2=',L2Emin

Write(*,*)'alpha1=',alpha1Emin*180./pi,'alpha2=',alpha2Emin

+*180./pi,'alpha3=',alpha3Emin*180./pi

write(*,16)' Evdv=',Evdvmin,' Estr=',Estrmin,' Ebend=',

+Ebendmin,' Etor=',Etormin

write(*,*)'Energie total=',Emin

16 format(A7,f7.5,A7,f7.5,A8,f7.5,A7,f7.5)

End

Le fichier des données (fichier.in) de l'éthylène pour calcul relax

```
&CONTROL
    title = 'C2H4' ,
    calculation = 'relax',
    verbosity = 'default',
    restart_mode = 'from_scratch' ,
    outdir = './',
    prefix = 'C2H4',
    disk_io = 'default',
    pseudo_dir = '/home/pfe/pwscf/pseudo_UPF/',
/
&SYSTEM
    ibrav      = 6,
    celldm(1)  = 13.228087
    celldm(3)  = 1.000,
    nat        = 6,
    ntyp       = 2,
    ecutwfc    = 20.000,
    ecutrho    = 200.00,
    occupations = 'smearing' ,
    degauss    = 0.03,
    smearing   = 'methfessel-paxton' ,
/
&ELECTRONS
    electron_maxstep = 100,
    conv_thr = 1.0e-05,
    mixing_mode = 'local-TF' ,
    startingpot = 'atomic' ,
    startingwfc = 'atomic' ,
    mixing_beta = 0.30,
    mixing_ndim = 8,
    diagonalization = 'david_overlap' ,
    diago_david_ndim = 8,
/
&IONS
    ion_dynamics = 'bfgs'
    potential_extrapolation = 'wfc',
/

ATOMIC_SPECIES
H 1.010 H.pbe-rrkjus.UPF
C 12.060 C.pbe-rrkjus.UPF
ATOMIC_POSITIONS
H 0.6323404 0.3322312 0.5000000 1 1 1
H 0.6323401 0.6677688 0.5003003 1 1 1
H 0.3676596 0.6677688 0.5000000 1 1 1
H 0.3676599 0.3322312 0.4996997 1 1 1
C 0.5000000 0.4142857 0.5000000 1 1 1
C 0.5000000 0.5857143 0.5000000 1 1 1
```


Annexe

K_POINTS automatic
1 1 1 1 1 1

Le fichier de résultat (fichier.out) de l'éthylène pour calcul relax

Program PWSCF v.2.0 starts ...
Today is 2May2006 at 11:49:30

Ultrasoft (Vanderbilt) Pseudopotentials

Current dimensions of program pwscf are:

n_{typx} = 10 n_{pk} = 40000 l_{max} = 3
n_{chix} = 6 n_{dim} = 2000 n_{brx} = 8 n_{qfm} = 8

Title:
C2H4

bravais-lattice index = 6
lattice parameter (a₀) = 13.2281 a.u.
unit-cell volume = 2314.6809 (a.u.)³
number of atoms/cell = 6
number of atomic types = 2
kinetic-energy cutoff = 20.0000 Ry
charge density cutoff = 200.0000 Ry
convergence threshold = 1.0E-05
beta = 0.3000
number of iterations used = 8 local-TF mixing
Exchange-correlation = SLA PW PBE PBE (1434)
iswitch = 1 nstep = 50

celldm(1)= 13.228087 celldm(2)= 0.000000 celldm(3)= 1.000000
celldm(4)= 0.000000 celldm(5)= 0.000000 celldm(6)= 0.000000

crystal axes: (cart. coord. in units of a₀)
a(1) = (1.000000 0.000000 0.000000)
a(2) = (0.000000 1.000000 0.000000)
a(3) = (0.000000 0.000000 1.000000)

reciprocal axes: (cart. coord. in units 2 pi/a₀)
b(1) = (1.000000 0.000000 0.000000)
b(2) = (0.000000 1.000000 0.000000)
b(3) = (0.000000 0.000000 1.000000)

PSEUDO 1 is H (US) zval = 1.0 l_{max}= 1 l_{loc}= 0
Version 0 0 0 of US pseudo code
Using log mesh of 1061 points
The pseudopotential has 2 beta functions with:
l(1) = 0
l(2) = 0

Annexe

total cpu time spent up to now is 3.56 secs

iteration # 1 ecut= 20.00 ryd beta=0.30
Davidson diagonalization (with overlap)
ethr = 1.00E-02, avg # of iterations = 3.0

total energy = -26.56972763 ryd
estimated scf accuracy < 2.51391857 ryd

total cpu time spent up to now is 7.90 secs

iteration # 2 ecut= 20.00 ryd beta=0.30
Davidson diagonalization (with overlap)
ethr = 1.00E-02, avg # of iterations = 1.0

total energy = -26.78050463 ryd
estimated scf accuracy < 1.80593294 ryd

total cpu time spent up to now is 12.21 secs

.....
.....

iteration # 10 ecut= 20.00 ryd beta=0.30
Davidson diagonalization (with overlap)
ethr = 8.91E-08, avg # of iterations = 6.0

k =-0.5000-0.5000-0.5000 (3448 PWs) bands (ev):

-18.8442 -13.1390 -11.1144 -9.6804 -7.2623 -6.5709 0.0660
0.8908
1.0107 1.0882

the Fermi energy is -3.4867 ev

! total energy = -27.35556201 ryd
estimated scf accuracy < 0.00000258 ryd

band energy sum = -9.79159130 ryd
one-electron contribution = -59.77082206 ryd
hartree contribution = 31.40879051 ryd
xc contribution = -9.90615246 ryd
ewald contribution = 10.91262200 ryd
correction for metals = 0.00000000 ryd

convergence has been achieved

Forces acting on atoms (Ry/au):

atom 1 type 1 force = 0.00181084 -0.01125390
0.00008764

Annexe

```
atom 2 type 1 force = 0.00181282 0.01124501 -
0.00008923
atom 3 type 1 force = -0.00181084 0.01125390 -
0.00008764
atom 4 type 1 force = -0.00181282 -0.01124501
0.00008923
atom 5 type 2 force = -0.00001210 -0.40367546 -
0.00039065
atom 6 type 2 force = 0.00001210 0.40367546
0.00039065
```

Total force = 0.571338 Total SCF correction = 0.001472

Reading the approximate inverse hessian from file

```
number of scf cycles = 1
number of bfgs steps = 0

energy new = -27.3555620135 ryd

new trust radius = 0.5000000000 bohr

new conv_thr = 0.0000100000
```

ATOMIC_POSITIONS (alat)

```
H 0.632277594 0.315329892 0.500029484
H 0.632284574 0.684672200 0.500268877
H 0.367722406 0.684670108 0.499970516
H 0.367715426 0.315327800 0.499731123
C 0.500008721 0.402329846 0.499834292
C 0.499991279 0.597670154 0.500165708
```

NEW-OLD atomic charge density approx. for the potential

total cpu time spent up to now is 52.19 secs

.....
.....

```
! total energy = -27.40385547 ryd
estimated scf accuracy < 0.00000024 ryd

band energy sum = -9.63276473 ryd
one-electron contribution = -56.26718971 ryd
hartree contribution = 29.60234246 ryd
xc contribution = -9.70074868 ryd
ewald contribution = 8.96174046 ryd
correction for metals = 0.00000000 ryd
```

convergence has been achieved

Annexe

Forces acting on atoms (Ry/au):

| | | | | | | | | |
|------------|------|---|------|---|---------|-------------|-------------|---|
| 0.00000006 | atom | 1 | type | 1 | force = | -0.00042541 | 0.00007997 | - |
| 0.00000176 | atom | 2 | type | 1 | force = | -0.00026788 | -0.00001000 | - |
| 0.00000006 | atom | 3 | type | 1 | force = | 0.00042541 | -0.00007997 | |
| 0.00000176 | atom | 4 | type | 1 | force = | 0.00026788 | 0.00001000 | |
| 0.00001010 | atom | 5 | type | 2 | force = | 0.00020666 | 0.00060956 | |
| 0.00001010 | atom | 6 | type | 2 | force = | -0.00020666 | -0.00060956 | - |

Total force = 0.001161 Total SCF correction = 0.000124

bfgs converged in 5 scf cycles and 4 bfgs steps

Final energy = -27.4038554703 ryd

Saving the approximate inverse hessian

CELL_PARAMETERS (alat)

| | | |
|-------------|-------------|-------------|
| 1.000000000 | 0.000000000 | 0.000000000 |
| 0.000000000 | 1.000000000 | 0.000000000 |
| 0.000000000 | 0.000000000 | 1.000000000 |

ATOMIC_POSITIONS (alat)

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| H | 0.633048551 | 0.322394723 | 0.500013798 |
| H | 0.633042498 | 0.677601993 | 0.500286551 |
| H | 0.366951449 | 0.677605277 | 0.499986202 |
| H | 0.366957502 | 0.322398007 | 0.499713449 |
| C | 0.499991407 | 0.404650282 | 0.499928107 |
| C | 0.500008593 | 0.595349718 | 0.500071893 |

Writing file C2H4.pun for program phonon

| | | | |
|-----------|---|-------------------|------------------------|
| PWSCF | : | 2m31.33s CPU time | |
| init_run | : | 3.50s CPU | |
| electrons | : | 130.70s CPU (| 5 calls, 26.141 s avg) |
| forces | : | 9.44s CPU (| 5 calls, 1.889 s avg) |
| electrons | : | 130.70s CPU (| 5 calls, 26.141 s avg) |
| c_bands | : | 12.11s CPU (| 30 calls, 0.404 s avg) |
| sum_band | : | 24.09s CPU (| 30 calls, 0.803 s avg) |
| v_of_rho | : | 43.75s CPU (| 64 calls, 0.684 s avg) |
| newd | : | 25.66s CPU (| 34 calls, 0.755 s avg) |
| mix_rho | : | 30.31s CPU (| 30 calls, 1.010 s avg) |

Annexe

| | | | | |
|------------------|---|--------------|-------------|--------------|
| c_bands | : | 12.11s CPU (| 30 calls, | 0.404 s avg) |
| init_us_2 | : | 0.36s CPU (| 61 calls, | 0.006 s avg) |
| cegterg | : | 11.83s CPU (| 30 calls, | 0.394 s avg) |
| sum_band | : | 24.09s CPU (| 30 calls, | 0.803 s avg) |
| sumbec | : | 0.00s CPU (| 30 calls, | 0.000 s avg) |
| addusdens | : | 18.95s CPU (| 30 calls, | 0.632 s avg) |
| wfcrot | : | 0.13s CPU | | |
| cegterg | : | 11.83s CPU (| 30 calls, | 0.394 s avg) |
| h_psi | : | 9.27s CPU (| 135 calls, | 0.069 s avg) |
| g_psi | : | 0.12s CPU (| 104 calls, | 0.001 s avg) |
| overlap | : | 0.46s CPU (| 104 calls, | 0.004 s avg) |
| cdiaghg | : | 0.12s CPU (| 105 calls, | 0.001 s avg) |
| update | : | 0.44s CPU (| 104 calls, | 0.004 s avg) |
| last | : | 0.12s CPU (| 30 calls, | 0.004 s avg) |
| h_psi | : | 9.27s CPU (| 135 calls, | 0.069 s avg) |
| init | : | 0.05s CPU (| 135 calls, | 0.000 s avg) |
| firstfft | : | 3.89s CPU (| 951 calls, | 0.004 s avg) |
| secondfft | : | 3.73s CPU (| 951 calls, | 0.004 s avg) |
| add_vuspsi | : | 0.46s CPU (| 135 calls, | 0.003 s avg) |
| s_psi | : | 0.51s CPU (| 135 calls, | 0.004 s avg) |
| General routines | | | | |
| ccalbec | : | 0.41s CPU (| 170 calls, | 0.002 s avg) |
| cft3 | : | 32.31s CPU (| 1359 calls, | 0.024 s avg) |
| cft3s | : | 8.28s CPU (| 2266 calls, | 0.004 s avg) |
| interpolate | : | 2.71s CPU (| 64 calls, | 0.042 s avg) |
| davcio | : | 0.29s CPU (| 53 calls, | 0.005 s avg) |