

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour l'obtention du titre de

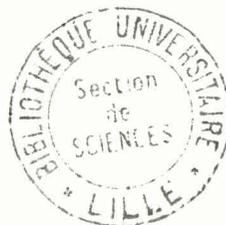
DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

MENTION PHYSIQUE DU SOLIDE

par

Jocelyne LAMIOT

**ETUDE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE D'UNE
PAIRE D'IONS (ENOLATE⁻, K⁺), COMPLEXEE
PAR UNE COURONNE (18-COURONNE-6)**



Soutenu le 1^{er} Juillet 1983 devant la Commission d'Examen

M. R. FOURET	Professeur, U.S.T. Lille I	Président
M. F. BAERT	Chargé de Recherches CNRS Lille I	Rapporteur
M. L. DEVOS	Docteur d'Etat, Lille I	Examineur
M. C. RICHE	Maître de Recherches CNRS, Gif-Sur-Yvette	Examineur
M. C. LECOMTE	Docteur d'Etat, Nancy I	Examineur

Ce travail a été réalisé à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le Laboratoire de "Dynamique des Cristaux Moléculaires" (ERA 465), dirigé par Monsieur le Professeur FOURET.

Je remercie Monsieur FOURET de m'avoir accueillie dans son laboratoire, d'avoir fait preuve d'une grande patience et d'avoir témoigné un intérêt constant pour ce travail.

Monsieur C. RICHE, Maître de Recherche à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif sur Yvette et Monsieur C. LECOMTE, Docteur d'Etat de l'Université de Nancy I, ont accepté d'examiner ce travail, je les en remercie sincèrement.

J'adresse en particulier mes plus vifs remerciements à Monsieur L. DEVOS qui a bien voulu faire partie de ce jury mais surtout pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée en participant aux mesures expérimentales, en me prodiguant des conseils toujours judicieux, une aide morale efficace, grâce à son sens pédagogique profond et à sa gentillesse naturelle.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur F. BAERT, chargé de recherche, qui n'a pas hésité à me transmettre une grande partie de ses connaissances et à me faire profiter de son expérience avec patience, compétence et grand intérêt.

Je voudrais aussi remercier tous mes collègues du laboratoire qui ont su faire régner une excellente ambiance autour de moi et m'ont apporté, à un moment ou un autre, une aide efficace et sincère.

J'ai pu apprécier la compétence et la serviabilité de Monsieur TINEL et de tous les opérateurs du CITI qui m'ont aidée à mettre au point les programmes de calcul et ont veillé à leur exécution souvent longue et fastidieuse. Je les en remercie vivement.

J'adresse un grand merci à tous les membres du personnel de l'U.E.R. de Physique Fondamentale, en particulier à Madame PARSY qui a assuré la dactylographie et la mise en page de ce mémoire avec compétence et bonne humeur, à Monsieur RAFFAUD qui en a dessiné les nombreux croquis, à Messieurs CAREY, VILAIN et FAUQUEMBERGUE qui en ont assuré la reproduction et à Monsieur GHESTEM qui a réalisé avec précision les photographies et diapositives.

ERRATA

- p. 25 : Premier alinéa du 3) - Lire : l'expression (A-IV-3)
- p. 29 : Dans l'expression (A-V-6) - Lire : $I_{\text{obs}} = (1 + \alpha)y I_o$
- p. 30 : Dans l'expression (A-V-13) - Lire : $\sigma(\epsilon_1) = \frac{1}{J_o V} P_k(\epsilon_1)$
- p. 39 : Deuxième alinéa - Lire : qui correspondent aux fonctions radiales $R_\rho(r)$
- P. 43 : Troisième ligne - Lire : $0,55 \text{ \AA}^{-1}$
- P. 45 : Cinquième alinéa - Lire : (Annexe 1)
- p. 50 : Tableau 8.a - Pour l'atome C26, lire : $d(\text{Å}) = -0,03782$
- p. 72 : Conclusion - Lire : que ce soit dans la direction des atomes d'oxygène de l'ion énolate ou de la couronne
- p. 79 : Deuxième ligne - Lire : Tableau 12
- p. 81 : Introduire dans le tableau
Atome : C3 ; $\kappa' = 1.0563$; Charge : + 0,106
- p. 109 : Dernière ligne - Lire $|\vec{\mu}_2| = 6,4618 \text{ Debye}$
- p. 110 : -b-, neuvième ligne - Lire $\vec{V}_2 = \vec{V}_3 \wedge \vec{V}_1$
- p. 117 : -2-, lire : "stockholder partitioning"
- p. 119 : Avant dernière ligne - Lire $\zeta' = \kappa_j'' \zeta$
- p. 120 : Huitième ligne - Lire : dans le tableau 12
- p. 124 : Avant dernier alinéa, 3ème ligne - Lire : et la sommation sur k s'effectue sur les opérations de symétrie.
- p. 131 : Dans l'expression (Ax-2-22) - Lire : $h = \sum_j h_j$

Sommaire

	Page
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE A	7
I - Données Physico-chimiques.....	7
II - Données spectroscopiques et cristallographiques.....	7
III - Collection de données.....	15
IV - Remise à l'échelle des intensités.....	17
V - Autres corrections apportées aux intensités des réflexions...	28
CHAPITRE B	39
I - Localisation du coeur des atomes.....	39
II - Description de la structure basse température.....	45
III Densité électronique dans les liaisons.....	56
CHAPITRE C	73
I - Modèles de déformation.....	73
II - Cartes de déformation.....	83
III - Moment dipolaire de la molécule.....	106
ANNEXE 1.....	117
ANNEXE 2.....	127
ANNEXE 3.....	141
CONCLUSION.....	149

*Pour être grand,
il faut avoir été petit.*

INTRODUCTION

Cette étude a pour objet la détermination précise de la densité électronique d'un énolate alcalin de l'acétylacétate d'éthyle (AAE) complexé à une couronne 18 C 6.

De nombreuses densités électroniques précises ont déjà été réalisées sur de petites molécules organiques, (Hirshfeld, Hope, Coppens, Leiserowitz), et les résultats ont montré clairement les caractéristiques de différents types de liaisons chimiques : la forme des doublets libres, la polarisation de la densité électronique dans une liaison hydrogène et dans certains complexes contenant des métaux de transition, de telles études ont mis en évidence la participation des orbitales d à ce type de liaison chimique

La nature de la liaison dans des complexes contenant des couronnes ou des cryptands n'a, à notre connaissance, pas été étudiée en détail à ce jour .

Les interactions entre le ligand et le cation étant certainement de type électrostatique, sont déterminées par la charge, la polarité et la polarisabilité du site ; avec un ligand anionique, l'interaction cation-anion dans l'ion pair est la composante essentielle de la stabilité du complexe.

Le but de cette étude était d'apporter quelques informations supplémentaires sur ce type d'interactions :

- Y-a-t-il délocalisation de la densité électronique dans le U aplati de l'énolate ?
- Comment se comportent les doublets libres des atomes d'oxygène face au cation K^+ ?
- Quelles charges peuvent porter ces atomes ?

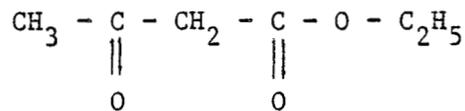
Des études par diffraction X à basse température permettent actuellement d'atteindre ce type d'informations ; si les facteurs de structure sont mesurés avec une grande précision, la méthode de la série différence $X - X_{HO}$ et les modèles de déformation peuvent rendre compte de la densité électronique de déformation $\Delta\rho(\vec{r})$ donc de la liaison chimique.

La molécule :

L'énolate de potassium de l'acétylacétate d'éthyle 18 couronne 6 est un complexe stable qui comporte en fait, trois parties distinctes :

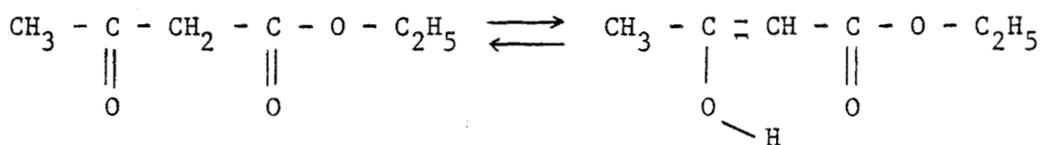
- la couronne : C₁₂ H₂₄ O₆, complexant énergique des cations métalliques ;
- le cation (K⁺) coordonné aux 6 atomes du complexant et aux deux atomes d'oxygène de la fonction énolate ;
- l'anion énolate (C₆ H₉ O₃⁻).

L'énolate de l'acétylacétate d'éthyle est la forme la plus stable de l'acétyl acétate d'éthyle (AAE) de formule développée:



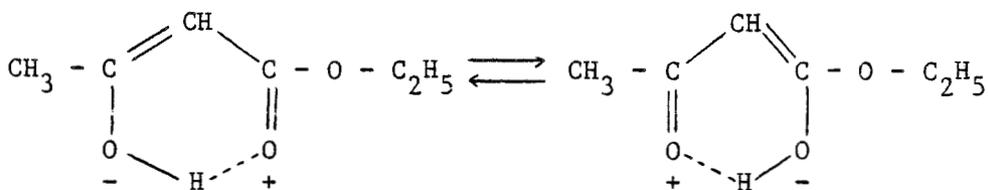
En effet, l'AAE fait partie des composés dicarboxylés 1-3 dont la particularité est d'avoir une forme mésomère énolique plus stable que la forme cétonique.

L'équilibre



est fortement déplacé vers la droite avec une forte stabilisation due à :

- la délocalisation électronique qui apparaît lorsque l'on considère les formes résonnantes suivantes :



I

II

- la création d'une liaison hydrogène interne avec l'oxygène d'un groupement carbonyle comme l'indique le schéma précédent.

En présence d'un cation métallique, K^+ par exemple, il se forme en solution un énolate très stable, légèrement polaire, connu comme chélate métallique, c'est-à-dire comme composé ayant une aptitude à former des liaisons intramoléculaires de type hydrogène.

En présence de complexants énergiques tels que les polyéthers couronne, 18 couronne 6 par exemple, un complexe stable se forme, dont la réactivité et la sélectivité sont mises en évidence et différent de celles de l'énolate [2].

Intérêt biologique et chimique

Le complexe formé est un exemple de supermolécule [1] formée d'un cryptate, c'est-à-dire d'un assemblage tridimensionnel d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène présentant une cavité en son centre, et d'un ion venant se loger dans cette cavité.

Ce type de molécules présente un intérêt biologique dans la mesure où de nombreux phénomènes dépendent d'associations moléculaires entre de grosses molécules et des entités plus petites : protéines ↔ ions par exemple.

Certaines molécules, créées par la chimie des complexes (ou chimie de coordination), comme celle présentée ici sont solubles dans les graisses et peuvent diffuser dans les membranes biologiques.

Ces molécules étant sélectives vis à vis du cation introduit dans la cavité, peuvent servir de passeurs sélectifs ou porteurs, pour les ions inclus dans ces cavités, ce qui permet les échanges d'ions entre cellules (figure 1).

D'autres propriétés ont été mises en évidence.

Certains polyéthers de type couronne permettent de dissoudre des sels dans des milieux dans lesquels ils sont insolubles en captant un ion alcalin ou alcalino-terreux du sel. Cette capture permet de rompre les interactions dans les cristaux donc de dissoudre les sels.

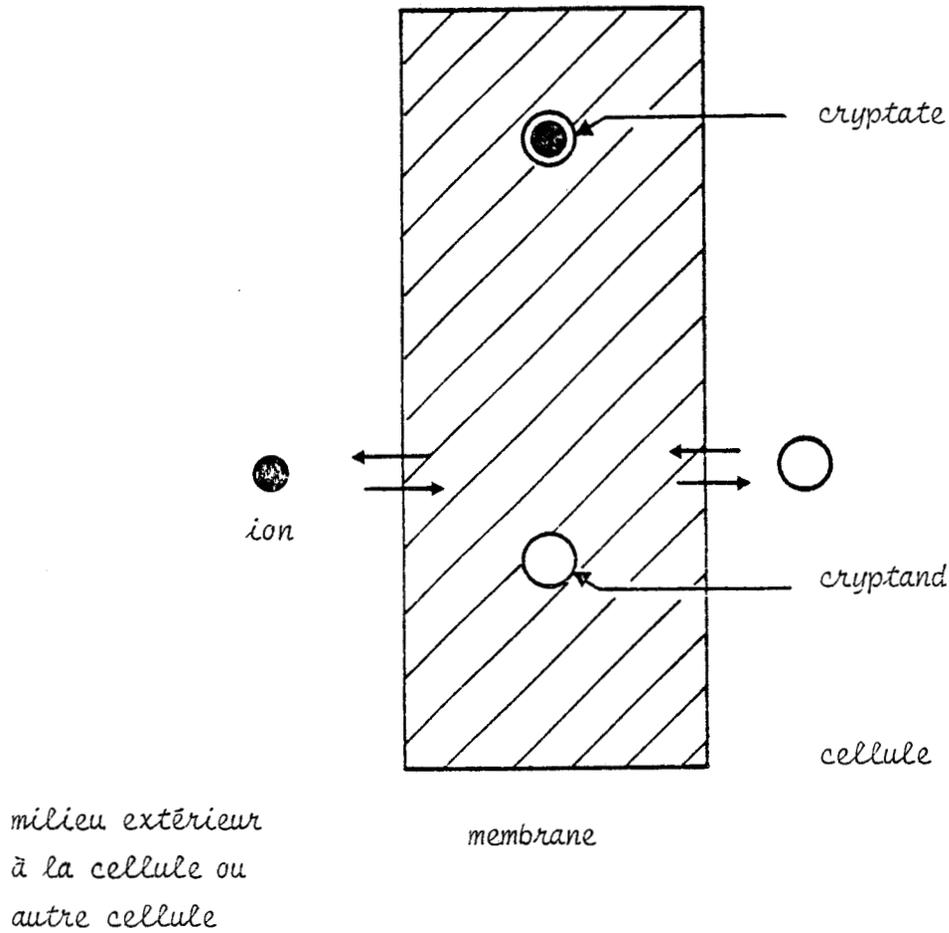


Figure 1 : Le cryptand capte l'ion dans le milieu extérieur, migre dans la membrane grâce à ses propriétés de solubilité dans les lipides, puis relâche l'ion dans la cellule (ou vice-versa).

Les cryptates alcalins peuvent aussi être considérés comme de gros cations ayant une densité de charge superficielle, donc doués de propriétés intéressantes :

- comportement d'un métal alcalin de pas potentiel d'ionisation donc réducteur,
- interaction faible avec l'anion, mais accroissement de solubilité des réactifs, ce qui permet d'activer ou même d'effectuer des réactions à priori lentes ou irréalisables en leur absence.

Ces molécules ont donc un pouvoir catalytique et influencent la cinétique de certaines réactions chimiques [2] (schéma 2).

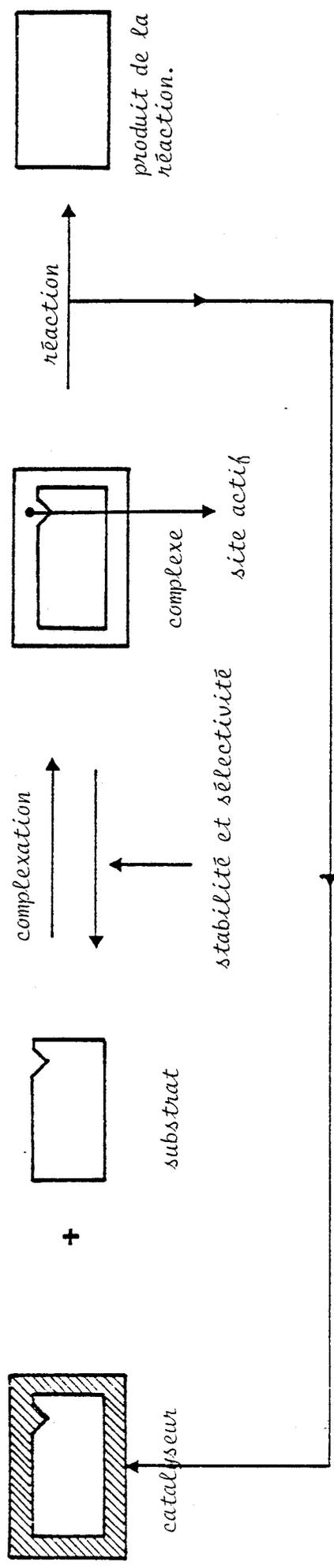


Fig. 2 : Catalyse moléculaire

Le substrat est fixé sélectivement par le catalyseur, puis transformé par les groupes réactifs du catalyseur. Les produits formés se dissocient libérant le catalyseur et son site actif et le produit formé dans la réaction.



Les méthodes de travail et de calcul

Les propriétés biologiques et chimiques décrites précédemment étant liées aux notions de charges, de densité électronique, il paraissait intéressant d'effectuer une étude de densité électronique précise sur l'énolate de potassium de l'acétyl-acétate d'éthyle 18-couronne-6.

L'étude reportée ici est purement expérimentale, la distribution de la densité électronique ayant été déterminée à partir d'un spectre de diffraction X mesuré à 100°K.

Cette distribution de densité électronique a, dans un premier temps, été calculée en utilisant la méthode $X-X_{HO}$, c'est-à-dire la synthèse différence à partir des paramètres atomiques obtenues par affinement des réflexions de hauts indices.

Dans ce cas, les cartes de densité de déformation sont dites dynamiques, la densité électronique étant implicitement convoluée par l'agitation thermique des atomes.

Une seconde étude faisant appel aux modèles de déformation a également été entreprise. Ce travail a été réalisé en utilisant le modèle de déformation de Stewart, modifié par Hansen et Coppens (Annexe 1), dans lequel la densité électronique, dite statique, est représentée par un nombre fini de fonctions analytiques, chacune attachée à un coefficient de population. Ces coefficients sont déterminés par moindre carré en même temps que les autres paramètres standards.

Les cartes de densité statique ainsi obtenues sont directement comparables aux calculs théoriques ab-initio ou aux résultats donnés par les méthodes semi-empiriques.

Ce travail qui, dans sa partie expérimentale, nous a familiarisés aux techniques de collections de données à basse température, nous a permis, grâce aux méthodes de calcul employées, de dépasser le cadre de la résolution de structures cristallines classiques et d'accéder aux densités électroniques précises et à des grandeurs physiques telles que les charges atomiques totales et le moment dipolaire de la molécule.

*L'homme qui apprend doit croire ;
Celui qui sait doit examiner.*

(Roger BACON)

CHAPITRE A

I - DONNEES PHYSICO CHIMIQUES

II - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES ET SPECTROSCOPIQUES

III - COLLECTION DES DONNEES

- 1) Conditions expérimentales
- 2) Méthode de balayage pas à pas
- 3) Enregistrement

IV - REMISE A L'ECHELLE DES INTENSITES DES REFLEXIONS

- 1) Correction effectuée sur les données du 3e cristal
- 2) Détermination de la constante d'appareillage
- 3) Contribution de l'incertitude sur le facteur d'échelle à la variance de l'intensité
- 4) Remise à l'échelle des données des cristaux n° 1 et n° 2 sur le cristal n° 3
- 5) Résultats expérimentaux

V - AUTRES CORRECTIONS APPORTEES AUX INTENSITES DES REFLEXIONS

- 1) Correction d'absorption
- 2) Correction d'extinction
- 3) Correction du TDS

I - DONNEES PHYSICO CHIMIQUES

L'énolate de potassium de l'acétyl acétate d'éthyle 18 couronne 6 que nous nommerons E^-, K^+ , 18-C-6 dans ce qui suit, fait partie d'une série d'énolates alcalins de l'acétyl-acétate d'éthyle (ou AAE). L'étude cinétique et structurale de ce complexe présente un intérêt particulier au point de vue réactivité nucléophile (c'est-à-dire aptitude à apporter des doublets libres à des atomes autres que l'hydrogène) dans les réactions d'alkylation et en présence d'halogénures d'éthyle $EtX [2]$.

L' E^-, K^+ , 18-C-6 de formule brute $C_{12} H_{24} O_6, C_6 H_9 O_3^-, K^+$ est obtenu lors de l'addition du complexant 18-couronne-6 à une solution 0,2 M d'énolate de potassium de l'AAE dans le tétrahydrofuranne (ou THF).

Ce complexe cristallise par refroidissement lent de la solution. Les cristaux formés sont en général maclés et se subliment relativement facilement.

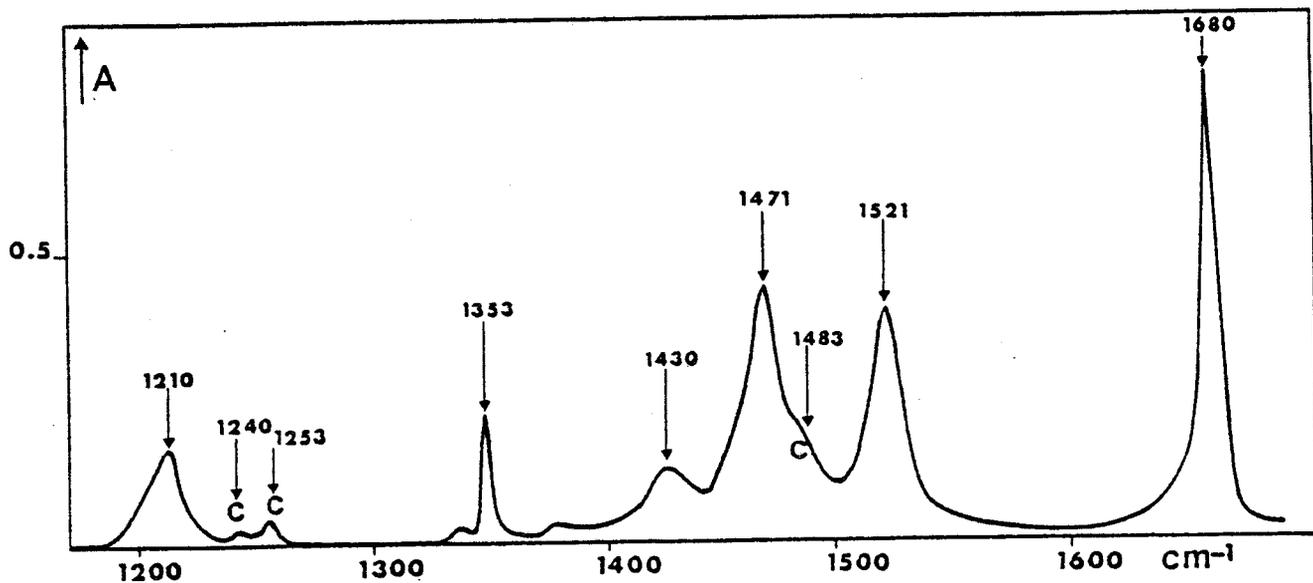
II - DONNEES SPECTROSCOPIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES

Une étude spectrale en infrarouge effectuée d'une part sur le cristal en dispersion dans le Nujol et d'autre part sur une solution dans le THF (fig. 3) montre que la conformation de la molécule d'énolate dans le cristal est identique à celle de l'entité présente dans la solution [2].

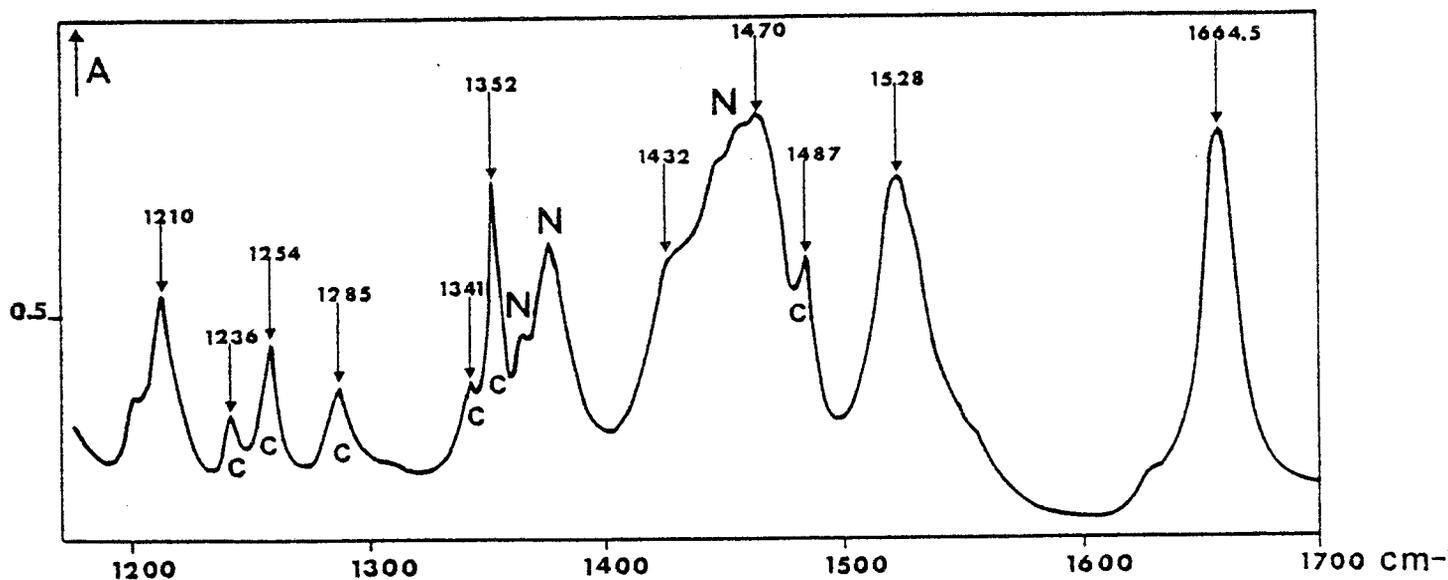
Les 4 bandes situées entre 1200 et 1700 cm^{-1} qui n'appartiennent pas à l'éther couronne complexé, ce résultat étant obtenu par comparaison avec le spectre de $Br^-, K^+, 18-C-6$, correspondent aux couplages en phase et en opposition de phase des élongations C-C et C-O du cycle formé avec le cation et sont observées dans le cristal :

- en IR à 1210, 1470, 1528, 1664 cm^{-1} ;
- en Raman à 1205, 1470, 1519, 1657 cm^{-1} (fig. 4).

La comparaison des spectres de vibration du complexe à l'état solide et en solution montre l'intérêt que présente l'étude de la structure cristalline.



a : en solution dans le THF à la concentration 0,2 M
Les absorptions de l'éther couronné sont indiquées par C



b : en dispersion dans le Nujol
Les absorptions du Nujol sont indiquées par N
celles de l'éther couronné sont indiquées par C



Fig. 3 : Spectres d'absorption infrarouge du complexe $E^{-}K^{+}$, $18C6$ [2]

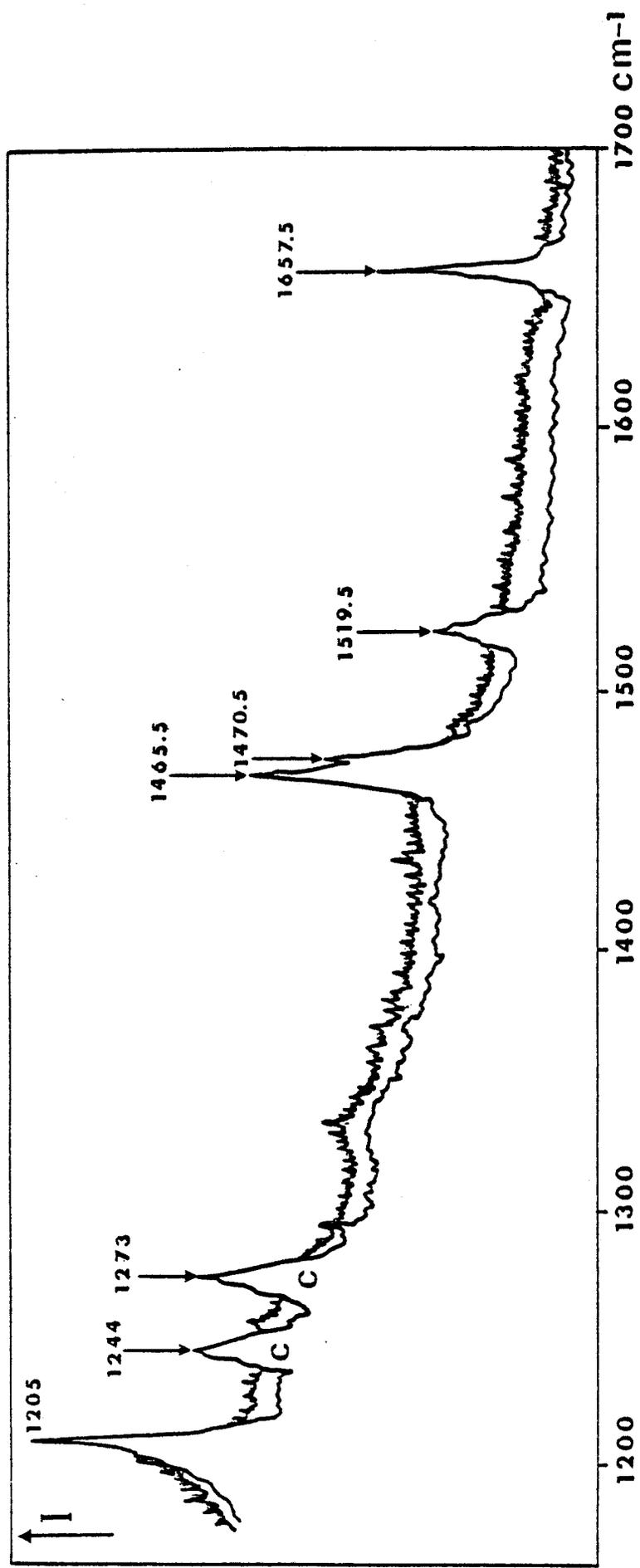


Fig. 14 : Spectre de diffusion Raman du complexe E^-K^+ - 18C6 à l'état solide cristallin
raie excitatrice $\lambda = 6471 \text{ \AA}$ d'un laser à Krypton [2]



Cette étude, associée à l'étude cinétique et à l'analyse des produits réactionnels en solution, permet de déterminer quelle est la conformation des espèces réagissantes et d'interpréter la réactivité du complexe.

La structure de l' E^-, K^+ , 18-C-6 a été étudiée à température ambiante par C. Riche et C. Pascard-Billy [3] à partir d'un monocristal taillé dans un cristal maclé et scellé dans un tube de Lindeman.

Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 9,110 \text{ \AA} & (5) \\ b &= 18,596 \text{ \AA} & (14) \\ c &= 14,315 \text{ \AA} & (12) \\ \beta &= 108^\circ, 02 \end{aligned}$$

Avec 4 molécules par maille, on détermine la densité $D_c = 1,26 \text{ g cm}^{-3}$.

L'enregistrement de 4196 réflexions, dont 2165 sont telles que I soit supérieur à 3σ , a été effectué pour la radiation K_α du cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) et a montré que les intensités des 3 réflexions de référence décroissaient au cours du temps, le cristal se sublimait. Les intensités ont donc été corrigées en tenant compte de cette sublimation.

La structure a été résolue par les méthodes directes et affinée par moindres carrés jusqu'à un facteur résiduel égal à 0,065.

Les tableaux 1 et 2 rassemblent les coordonnées atomiques et les principales distances intramoléculaires obtenues pour les atomes lourds.

L'étude structurale effectuée montre l'existence d'une paire d'ions :

- le cation K^+ qui est solvaté extérieurement par la couronne et se trouve lié aux six atomes d'oxygène de celle-ci, ainsi qu'aux deux atomes d'oxygène de l'ion énolate.

- l'anion énolate qui a une configuration en U légèrement ouvert et est pratiquement plan.

On remarque que les liaisons K-O ne sont pas équivalentes, le cation étant nettement déplacé vers l'anion bien qu'il ne soit pas dans le plan de celui-ci.

Tableau 1 : Coordonnées atomiques des atomes lourds
déterminées par Riche [3]

atome	x	y	z
O1	.0587	.9061	.1082
C2	.2083	.9088	.0948
C3	.3143	.9487	.1771
O4	.3362	.9125	.2662
C5	.4459	.9467	.3459
C6	.4545	.9074	.4372
O7	.3183	.9169	.4604
C8	.3181	.8808	.5470
C9	.1640	.8887	.5616
O10	.0557	.8515	.4858
C11	-.0932	.8454	.4998
C12	-.1904	.8010	.4194
O13	-.2176	.8363	.3295
C14	-.3163	.7966	.2493
C15	-.3327	.8360	.1595
O16	-.1914	.8336	.1391
C17	-.2011	.8712	.0523
C18	-.0523	.8683	.0324
O19	-.2140	1.0071	.2344
C20	-.3933	1.0806	.1188
C21	-.2297	1.0624	.1858
C22	-.1166	1.1118	.1804
C23	+.0422	1.1084	.2354
O24	.1136	1.0623	.2919
O25	.1176	1.1678	.2158
C26	.2805	1.1732	.2653
C27	.3379	1.2365	.2304
K	.0297	.9218	.2982

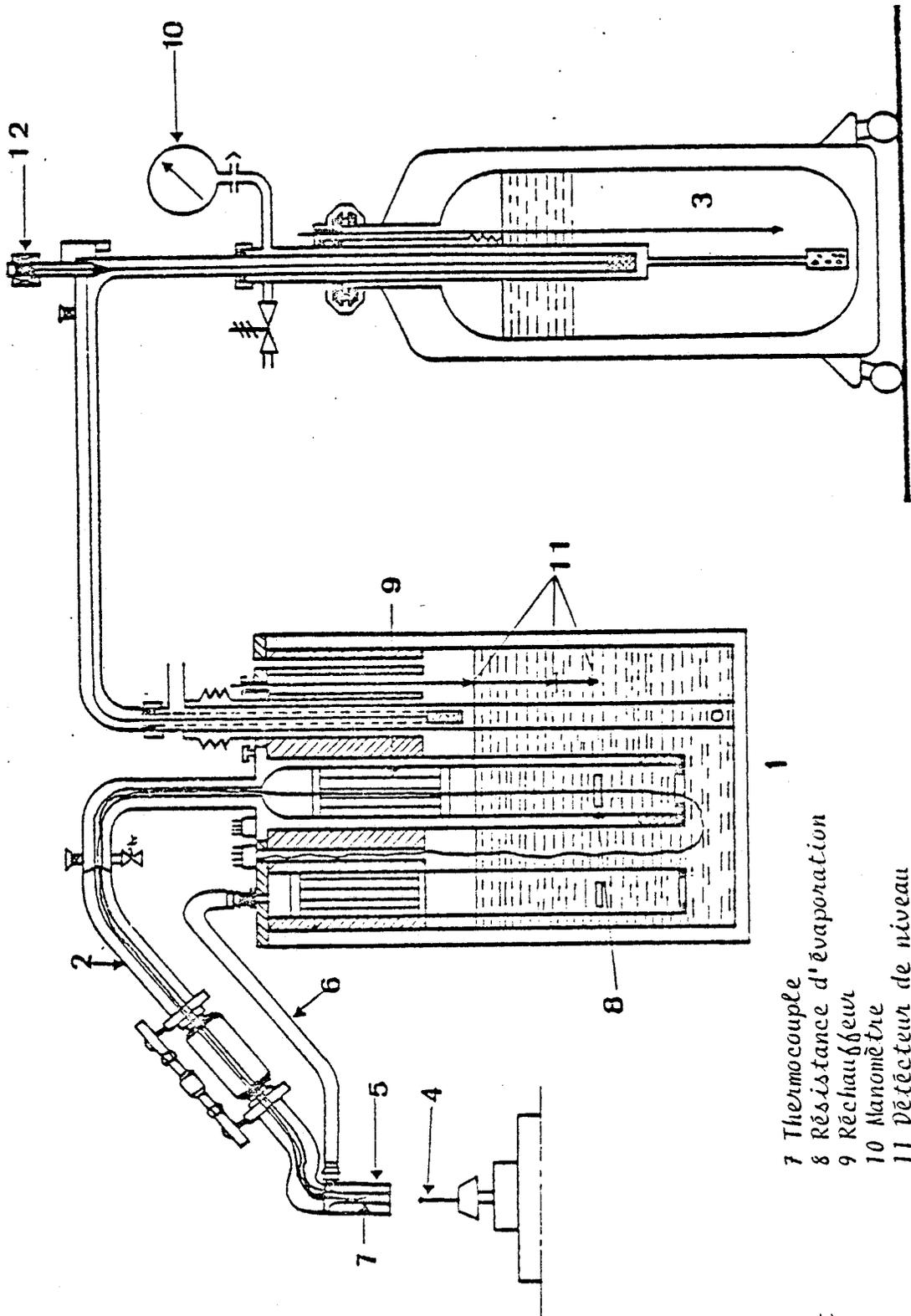


Tableau 2 : Principales distances intramoléculaires
obtenues par C. Riche [3]

	$d(\text{Å})$
O 19 - C 21	1.22
C 20 - C 21	1.54
C 21 - C 22	1.40
C 22 - C 23	1.42
C 23 - O 24	1.22
C 23 - O 25	1.37
O 25 - C 26	1.44
C 26 - C 27	1.44

	$d(\text{Å})$
K - O 1	2.827
K - O 4	2.972
K - O 7	2.922
K - O 10	2.931
K - O 13	2.903
K - O 16	3.015
K - O 19	2.651
K - O 24	2.733





- 1 Evaporateur
- 2 Canne de transfert
- 3 Réservoir
- 4 Cristal
- 5 Diffuseur
- 6 Flux de dégivrage
- 7 Thermocouple
- 8 Résistance d'évaporation
- 9 Réchauffeur
- 10 Manomètre
- 11 Détecteur de niveau
- 12 Electrovanne

- 1 Evaporateur
- 2 Canne de transfert
- 3 Réservoir
- 4 Cristal
- 5 Diffuseur
- 6 Flux de dégivrage
- 7 Thermocouple
- 8 Résistance d'évaporation
- 9 Réchauffeur
- 10 Manomètre
- 11 Détecteur de niveau
- 12 Electrovanne

Figure 5 : Chambre basse température



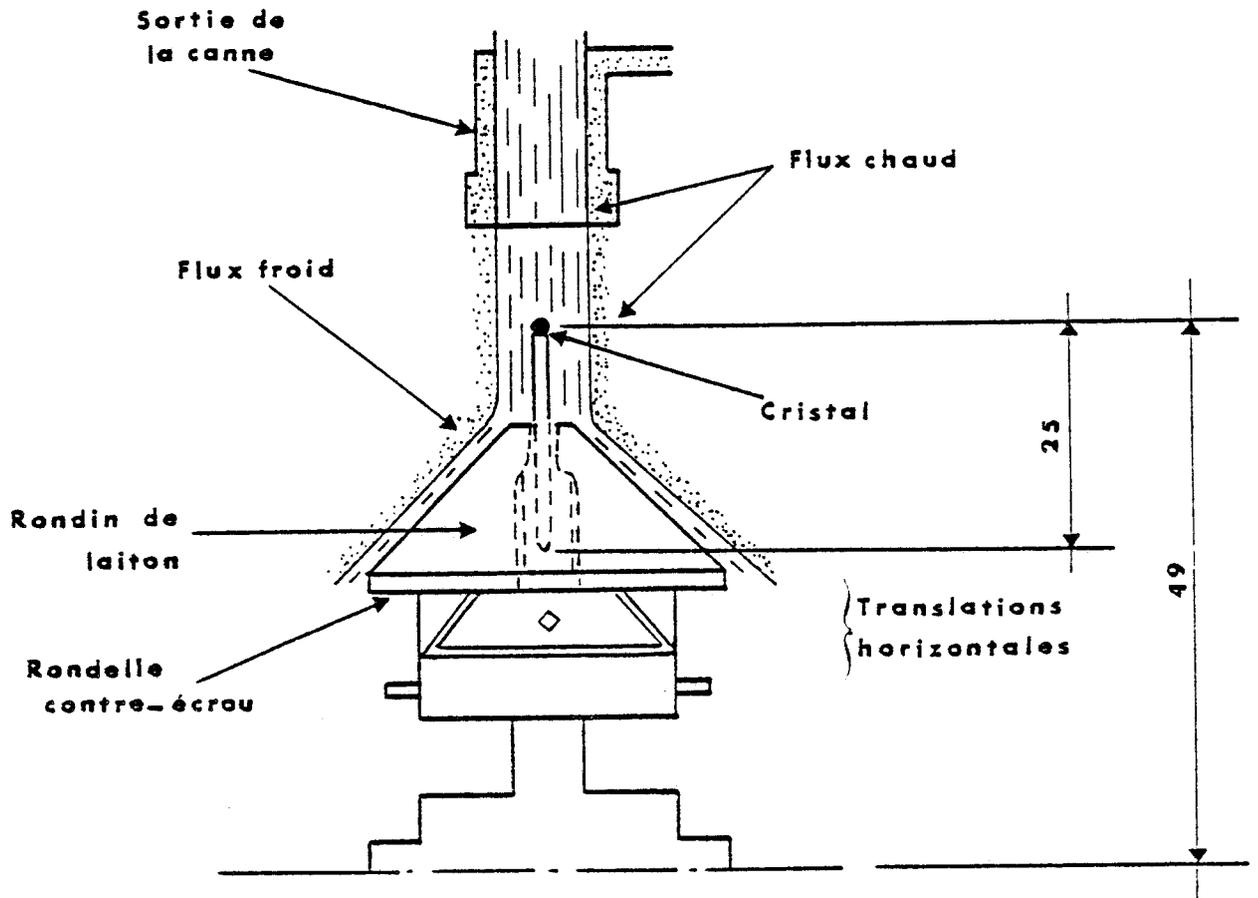


Fig. 6 : Ecoulement des flux d'azote sur la tête goniométrique

III - COLLECTION DE DONNEES

1) Conditions expérimentales

Les monocristaux utilisés ont été taillés dans des cristaux maclés et scellés dans des tubes de Lindeman pour éviter la sublimation.

L'enregistrement des données a été effectué sur diffractomètre automatique à 4 cercles pour la raie K_{α} du Molybdène, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$, à basse température : $\theta = 100^{\circ} \text{ K}$; le système de refroidissement (fig. 5 et 6) était régulé de façon à obtenir une variation maximum de la température $\Delta\theta_{\text{max}} = 1^{\circ} \text{ K}$.

2) Méthode de balayage pas à pas

L'enregistrement a été effectué en utilisant la méthode de balayage pas à pas qui consiste, pour chaque réflexion mesurée ayant un angle de Bragg θ_0 , à faire tourner le cristal à une vitesse angulaire donnée, d'un angle 2ϵ donné, ϵ étant déterminé par le type de cristal et à enregistrer pas à pas le profil de la réflexion entre $\theta_0 - \epsilon$ et $\theta_0 + \epsilon$.

L'algorithme de Lehmann et Larsen [4] est utilisé pour déterminer les limites angulaires θ_1 et θ_2 de la raie qui fournissent la valeur minimale de l'incertitude relative $\frac{\sigma(I)}{I}$ sur l'intensité intégrée (fig. 7).

Cette méthode de comptage pas à pas a l'avantage de fournir des valeurs de l'écart-type $\sigma(I)$ dû au comptage plus petites que celles obtenues avec un balayage continu, donc une plus grande précision sur l'intensité, ce qui est important dans le cas de raies de faible intensité.

3) Enregistrement

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué en mesurant pour chacune des réflexions, l'intensité de la réflexion et les intensités des réflexions équivalentes.

Pour obtenir une collection de données suffisante, trois cristaux ont été nécessaires.

En effet, le premier cristal s'est "dédoublé" à la suite d'un choc thermique alors que 9154 intensités avaient été enregistrées.

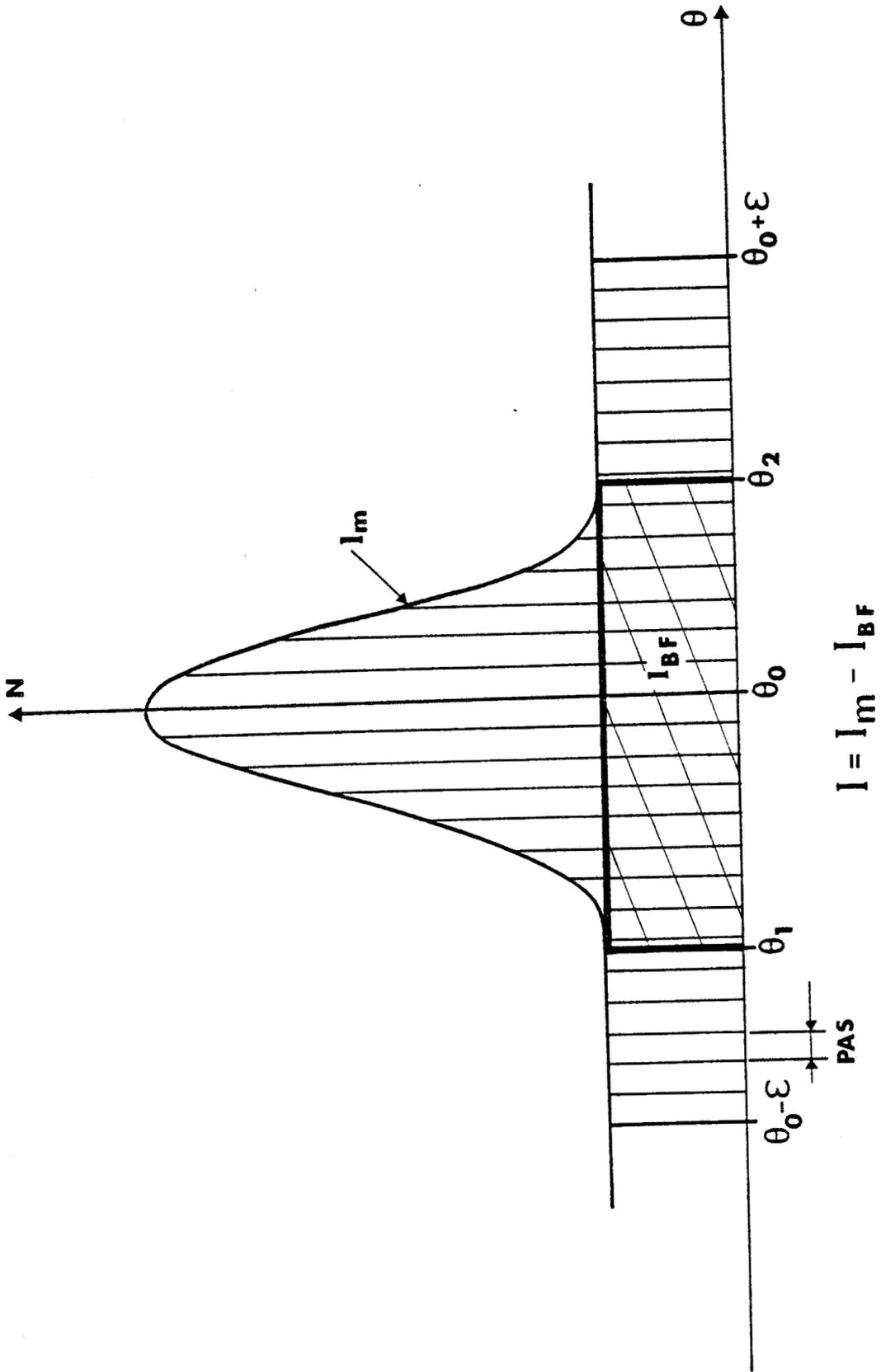


Figure 7 : Intensité d'une raie mesurée en balayage pas à pas



A partir du second cristal, 4460 intensités ont été collectées.

Des intensités communes aux enregistrements 1 et 2 ont été collectées à partir du 3ème cristal : ce sont les réflexions de recoupement. L'enregistrement s'est poursuivi dans un domaine de la sphère d'Ewald correspondant à un rayon de $\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ où θ (ou TRG) prend une valeur égale à 40° .

Les intensités de certaines réflexions de hauts indices (jusqu'à un TRG de $48^\circ 55'$) ont été mesurées individuellement en dernier lieu ; 12614 intensités ont ainsi été enregistrées.

Au cours de l'expérience, on remarque la stabilité des cristaux 1 et 2, les intensités des réflexions de référence variant au maximum de 5 % entre le début et la fin de la collection de données (tableaux 3 et 4).

Le 3ème cristal subissait une sublimation lente, les intensités des réflexions de référence diminuant continuellement, avec toutefois une décroissance plus rapide au début de l'expérience, jusqu'aux environs de la 2512ème réflexion (figures 8,9,10).

Nous avons donc été amenés à corriger les intensités collectées de cette décroissance et à remettre les intensités des réflexions mesurées à partir des cristaux 1 et 2 à l'échelle de celles mesurées à partir du 3ème cristal.

IV - REMISE A L'ECHELLE DES INTENSITES

1) Correction effectuée sur les intensités du 3ème cristal

Le programme utilisé, FSCALE, permet de corriger les intensités des réflexions de référence de leur décroissance au cours du temps, ou, ce qui est équivalent, en fonction du nombre de mesures de ces intensités effectuées périodiquement au cours de la collection de données.

Cette correction effectuée, le programme peut alors déterminer la valeur que prendrait l'intensité d'une réflexion quelconque mesurée à un instant t s'il n'y avait pas de décroissance des intensités.

Tableau 3 : Intensités des réflexions de référence du cristal 1 mesurées en nombre de coups, en fonction du nombre total d'intensités mesurées

	Références Nbre de (h,k,l) réflexions mesurées	0,2,3	2,3,0	6,5,7
TRG 2-12	0	325661	514096	131868
	404	329448	518704	129286
	800	328112	521284	129409
	1204	330207	515282	128196
	1660	331012	519744	128380
TRG 12-18	1664	335365	521562	128322
	2076	324093	519667	128791
	2468	334682	518211	129087
	2868	332293	520661	127641
	3264	327295	518827	127157
	3664	328206	514609	126998
	4076	327421	517089	128019
	4468	330976	520282	127561
	4864	328165	519721	128678
	5264	330219	515981	126216
	5676	338377	515938	126062
6100	330346	513272	126808	
TRG 18-21	6100	330311	512456	126355
	6504	333141	522806	125099
	7108	329984	499921	121136
TRG 21-24	7112	333810	495911	121091
	7521	330818	507160	120915
	7918	333461	502467	122301
	8314	335432	501623	121010
	8711	334842	500506	120407
	9143	331353	504946	121270
FIN : 9154				



Tableau 4 : Intensités des réflexions de référence du cristal 2 mesurées en nombre de coups, en fonction du nombre total d'intensités mesurées

	Références Nbre de réflexions mesurées	h k l 0, $\bar{1}$, $\bar{1}$	h k l 2, 1, 1	h k l 1, $\bar{5}$, $\bar{1}$
TRG 18-21 (fin)	0	138104	167569	167303
	405	137984	170734	168119
	801	139233	169586	168964
	1209	137716	171134	168727
	1605	137136	167284	168298
	2003	138434	170634	167801
	2496	138258	170005	168679
TRG 21-24 (fin)	2500	138128	169118	168464
	2908	135213	168070	166780
	3304	134952	169948	168480
	3700	135370	171546	168162
	4108	137518	171706	167770
	4504	136664	167977	168045
	4960	135633	170206	167912



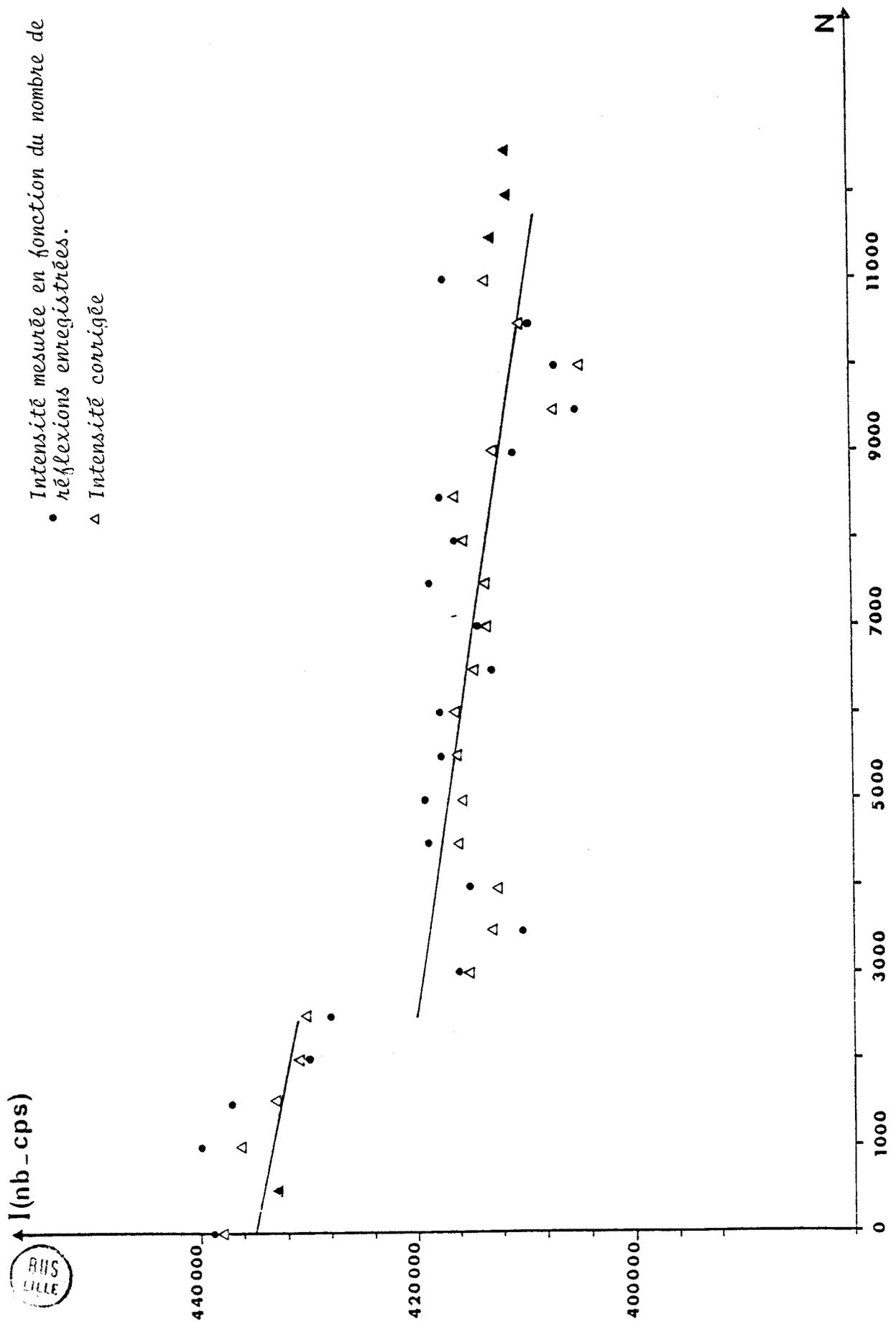


Fig. 8 : Référence (2,3,0), intensités mesurée et corrigée

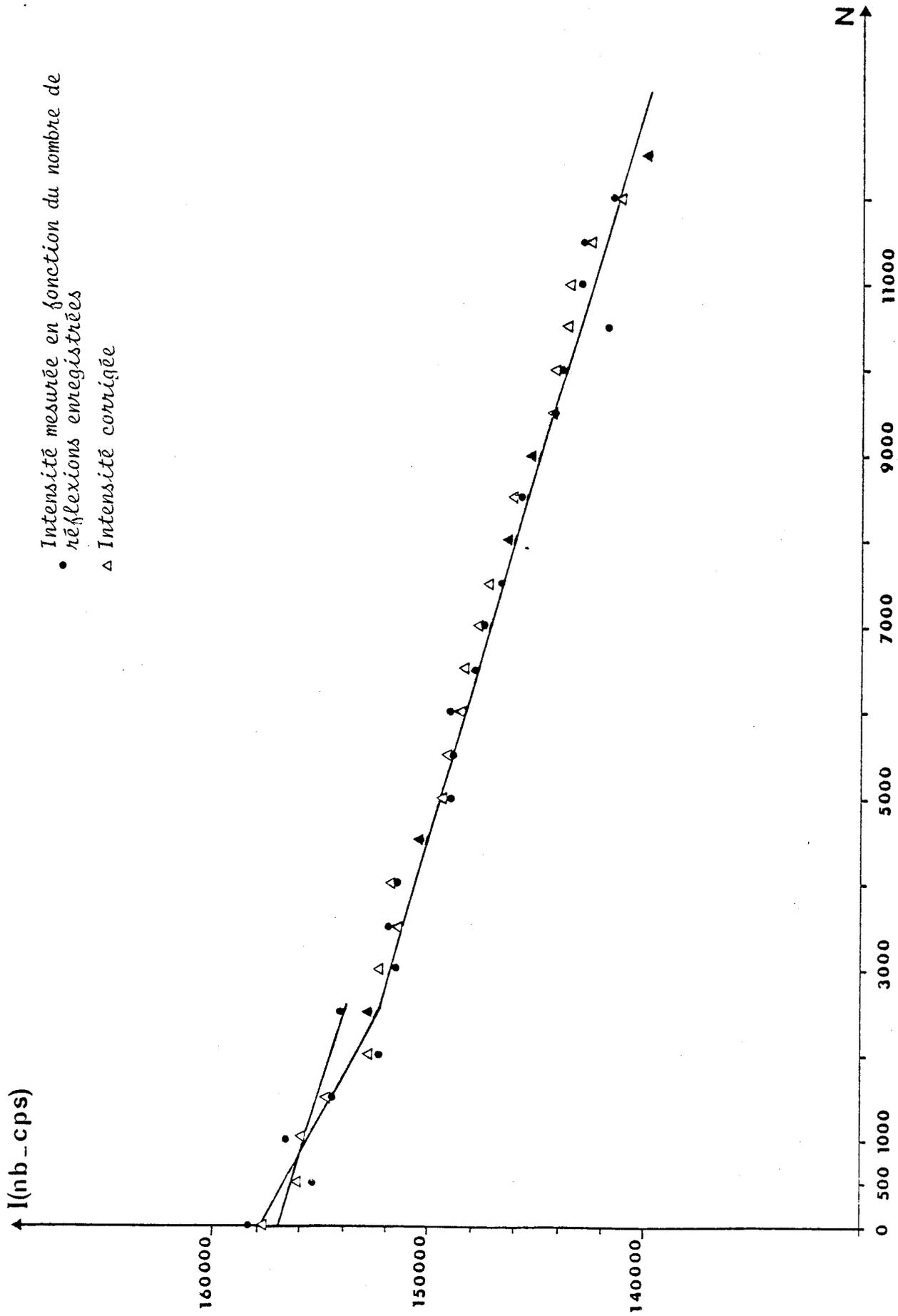


Fig. 9 : Référence (6,5,7), intensités mesurée et corrigée



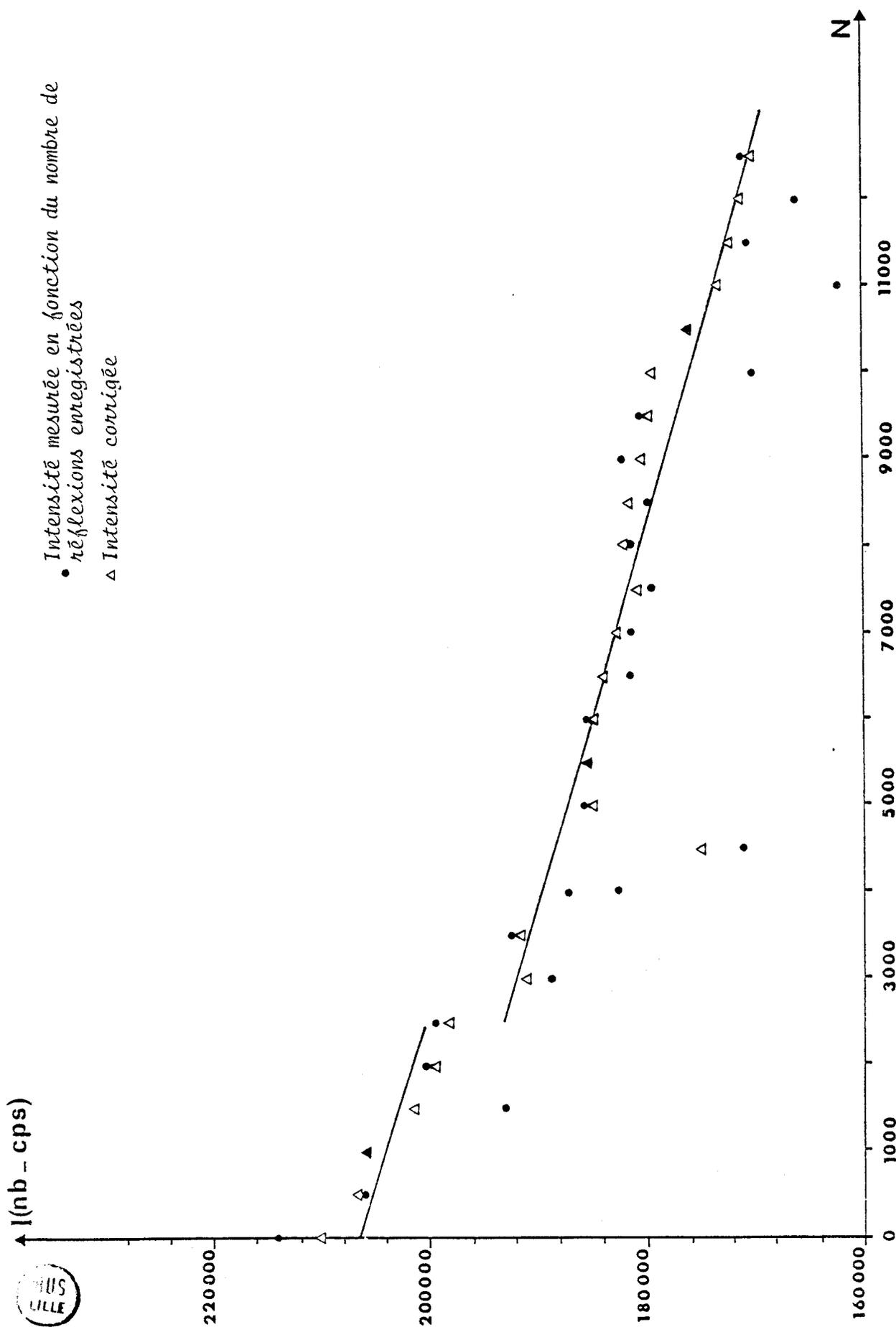


Fig. 10 : Référence (1,0,12), intensités mesurée et corrigée

Soit J_i la valeur de l'intensité d'une réflexion de référence i mesurée au temps t . On détermine une fonction du temps $f_i(t)$ qui prend une valeur approchée de J_i à l'instant t ; cette fonction fournit une valeur estimée de l'intensité au temps zéro : J_i° .

La fonction choisie dans notre cas est un polynôme de second degré :

$$f_i(t) = A + Bt + Ct^2 \quad (\text{A-IV-1})$$

qui conduit à un facteur d'échelle fonction du temps :

$$k_i(t) = \frac{J_i^{\circ}}{f_i(t)} = \frac{J_i^{\circ}}{A + Bt + Ct^2} \quad (\text{A-IV-2})$$

Les fonctions $f_i(t)$ et les facteurs d'échelle sont déterminées de cette façon pour les 3 réflexions de référence.

L'écart à la valeur moyenne des trois facteurs $k_i(t)$ au temps t rend compte d'une certaine anisotropie de la mosaïcité du cristal au temps t .

Soit I_{obs} l'intensité d'une réflexion quelconque mesurée dans l'intervalle de temps Δt qui sépare les mesures consécutives des intensités des réflexions de référence, la valeur corrigée I° de l'intensité est donnée par

$$I^{\circ} = k(t) I_{\text{obs}} \quad (\text{A-IV-3})$$

$k(t)$ étant la valeur moyenne des $k_i(t)$ au temps t .

La distribution de la mosaïcité du cristal est malgré tout mal représentée de cette façon.

La détermination de $k(t)$ ne tient pas compte du fait que les intensités des réflexions de référence ne décroissent pas de la même façon au cours du temps.

Les trois réflexions de référence réparties dans des directions différentes ne peuvent rendre compte exactement de ce qui se passe dans une direction quelconque.

Il serait judicieux d'introduire un plus grand nombre de réflexions de référence, dont les intensités soient différentes les unes des autres, 3 fortes, 3 moyennes et 3 faibles distribuées dans l'espace réciproque, ce qui permettrait de mieux tenir compte de la mosaïcité du cristal [4].

2) Détermination de la constante d'appareillage [5], [6]

Dans le calcul de la variance $S^2(I_{\text{obs}})$ de l'intensité observée, on introduit un terme proportionnel au carré du nombre de coups observés,

I_{obs} :

$$S^2(I_{\text{obs}}) = T + P^2 I_{\text{obs}}^2 \quad (\text{A-IV-4})$$

Dans cette expression :

- T est proportionnel au carré du nombre total de coups,
- P, facteur d'appareillage est un nombre en général compris entre 0.01 et 0.05.

Cette méthode de calcul de la variance se justifie par le fait que le terme $P^2 I^2$

* rend compte de la contribution de l'instabilité instrumentale, donc de l'erreur systématique à la variance,

* est le second terme dans l'approximation de la variance sous forme d'un développement en série de Taylor.

Si on applique l'expression A-IV-4 aux N observations J_{ij} de l'intensité de la référence i, la somme des N termes de ce type, soit :

$$\sum_{j=1}^N S_{ij}^2 = \sum_{j=1}^N T_{ij} + P_i^2 \sum_{j=1}^N J_{ij}^2 \quad (\text{A-IV-5})$$

sera identique, à la limite, au terme représentant les écarts observés entre la valeur de l'intensité observée J_{ij} et la valeur de la fonction f_{ij} représentant J_{ij} au temps t, c'est à dire

$$\chi_i^2 = \sum_{j=1}^N (J_{ij} - f_{ij})^2 \quad (\text{A-IV-6})$$

Pour N très grand, on pourra donc écrire :

$$\chi_i^2 = \sum_j T_{ij} + P_i^2 \sum_j J_{ij}^2 \quad (\text{A-IV-7})$$

Les valeurs de P_i^2 seront donc données par

$$P_i^2 = \frac{\sum_j (J_{ij} - f_{ij})^2 - \sum_j T_{ij}}{\sum_j J_{ij}^2} \quad (\text{A-IV-8})$$

La constante d'appareillage sera déterminée par la moyenne de P_i faite sur les trois réflexions de référence, soit :

$$P = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 P_i \quad (\text{A-IV-9})$$

3) Contribution de l'incertitude sur le facteur d'échelle à la variance de l'intensité

L'intensité corrigée I° d'une réflexion mesurée à l'instant t étant donnée par l'expression (A-3), on peut en déterminer la variance :

$$\sigma^2(I^\circ) = I_{\text{obs}}^2 \sigma^2(k) + k^2 \sigma^2(I_{\text{obs}}) \quad (\text{A-IV-10})$$

et compte tenu de l'expression (A-4),

$$\sigma^2(I^\circ) = I_{\text{obs}}^2 \sigma^2(k) + k^2 T + k^2 P^2 I_{\text{obs}} \quad (\text{A-IV-11})$$

Dans cette expression, $k^2(t)$ dépend de $k_i(t)$ qui contient J_i° et $f_i(t)$ pour chaque réflexion de référence.

Les erreurs sur $k(t)$ proviennent donc des erreurs systématiques faites sur J_i et des erreurs commises dans la détermination de $f_i(t)$ qui est une approximation de J_i .

On montre que pour M réflexions standards, la variance de k s'exprime par :

$$S^2(k) = \frac{1}{M-1} \left[\sum_{i=1}^M (k - k_i)^2 \right] \quad (\text{A-IV-12})$$

L'équation (A-11) devient donc avec $M = 3$

$$\sigma^2(I^\circ) = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^3 (k - k_i)^2 \right] I_{\text{obs}}^2 + k^2 T + k^2 P^2 I_{\text{obs}} \quad (\text{A-IV-13})$$

Pour un cristal relativement instable, la divergence de f_i , donc de k_i devient de plus en plus importante en fonction du temps d'irradiation du cristal.

Le terme $\sigma^2(k)$ croît donc entre le début et la fin de la collection de données, et le terme $\sigma^2(k) I_{\text{obs}}$, petit en début d'expérience peut atteindre des valeurs égales à deux ou trois fois la valeur $k^2 P^2 I_{\text{obs}}^2$ en fin d'expérience.

Même si k reste voisin de 1.0, l'incertitude sur la valeur I° d'une intensité I_{obs} quelconque mesurée vers la fin de l'expérience est plus importante que si la mesure avait été faite en début d'expérience.

4) Remise à l'échelle des données des cristaux 1 et 2 sur celles du cristal 3

Pour cette opération, les réflexions de recouplement (III,3) ont été ajustées par la méthode des moindres carrés.

Soit i_j l'intensité d'une réflexion j mesurée à partir du cristal 1 (ou 2), et I_j la valeur de l'intensité de cette même réflexion mesurée à partir du cristal 3. En appelant α le facteur de remise à l'échelle pour les n réflexions de recouplement 1-3 (ou 2-3), on peut écrire :

$$\alpha \times i_j = I_j + S_j \quad (\text{A-IV-14})$$

Pour que le facteur α soit cohérent avec les n réflexions de recouplement, il faut minimiser la quantité S_j donc l'expression :

$$\Delta = \sum_{j=1}^n (\delta_j)^2 = \sum_{j=1}^n (\alpha \times i_j - I_j)^2 \quad (\text{A-IV-15})$$

c'est-à-dire annuler la dérivée par rapport à α :

$$\frac{\partial(\Delta)}{\partial\alpha} = 0 \quad (\text{A-IV-16})$$

Or l'expression (A-IV-15) permet d'écrire :

$$\frac{\partial(\Delta)}{\partial\alpha} = \sum_{j=1}^n 2 \delta_j \left(\frac{\partial\delta_j}{\partial\alpha} \right) \quad (\text{A-IV-17})$$

et d'après (A-IV-14)

$$\frac{\partial\delta_j}{\partial\alpha} = i_j \quad (\text{A-IV-18})$$

$$\text{donc } \frac{\partial(\Delta)}{\partial\alpha} = \sum_{j=1}^n 2(\alpha \times i_j - I_j) i_j = 0 \quad (\text{A-IV-19})$$

Les facteurs α sont alors déterminés par :

$$\alpha = \frac{\sum_{j=1}^n I_j \times i_j}{\sum_{j=1}^n i_j^2} \quad (\text{A-IV-20})$$

pour les recouvrements 1-3 et 2-3.

Les intensités des réflexions mesurées à partir des cristaux 1 et 2 sont multipliées par ces coefficients de même que leur écart type.

En effet, la variance est donnée par :

$$\sigma^2 (\alpha \times i_j) = \alpha^2 \sigma^2(i_j) + i_j^2 \sigma^2(\alpha) \quad (\text{A-IV-21})$$

Ce terme se réduit à

$$\sigma^2 (\alpha \times i_j) = \alpha^2 \sigma^2(i_j), \quad (\text{A-IV-22})$$

on en déduit l'écart type :

$$\sigma (\alpha \times i_j) = \alpha \sigma(i_j) \quad (\text{A-IV-23})$$

5) Résultats expérimentaux

a) facteur d'appareillage

Il est déterminé par le programme (IV,1) avant correction des intensités des réflexions, puis après, en utilisant les valeurs corrigées $k_i(t) J_{ij}$ des intensités.

$$P = 0.04068$$

$$P_{\text{corrigé}} = 0.01520$$

Cette dernière valeur est utilisée dans le calcul de la variance $\sigma^2(I^\circ)$ de l'intensité corrigée I° d'une réflexion quelconque mesurée à t .

b) Facteurs de remise à l'échelle

Pour le recouplement 1-3, $\alpha_1 = 0.75$

Pour le recouplement 2-3, $\alpha_2 = 0.91$

Les intensités des réflexions mesurées à partir des cristaux 1 et 2 qui n'appartenaient pas aux données du 3ème cristal ont donc été multipliées par ces coefficients et rajoutées au fichier des données du 3ème cristal.

c) Programme SORTH

Le fichier constitué contenant les réflexions et leurs équivalentes, le programme SORTH a permis d'en faire la moyenne et de recalculer l'écart type pour chaque réflexion ainsi moyennée en utilisant la variance $v = \sigma^2$ donnée par :

$$v(I_{\text{moyennée}}) = 1 / \sum_{j=1}^n \left(\frac{1}{v(I_j)} \right) \tag{A-IV-24}$$

De cette façon, 14 207 réflexions différentes sont regroupées dans un même fichier.

L'étude des extinctions systématiques conduit au groupe d'espace $P2_1/c$; les paramètres déterminés.

$$a = 8,987 \quad (4) \text{ \AA}$$

$$b = 18,188 \quad (15) \text{ \AA}$$

$$c = 14,279 \quad (11) \text{ \AA}$$

$$\beta = 108,08^\circ \quad (6)$$

permettant de calculer le volume de la maille $V = 2218,74 \text{ \AA}^3$ ainsi que la densité : $D_c = 1,31 \text{ g cm}^{-3}$ correspondant à un nombre molécules par maille égal à 4.

V - AUTRES CORRECTIONS APORTEES AUX INTENSITES DES REFLEXIONS

1) Correction d'absorption

Le faisceau de rayons X étant absorbé lors de la traversée de la matière, l'intensité du faisceau décroît en fonction de la distance ℓ parcourue dans le cristal.

La variation relative de l'intensité du faisceau sur une longueur $d\ell$ s'exprime par :

$$\frac{dI}{I} = -\mu d\ell \tag{A-V-1}$$

où μ est le coefficient linéaire d'absorption, calculable à partir des coefficients massiques d'absorption $(\frac{\mu}{\rho})_i$, tabulés et relatifs à chaque atome de type i :

$$(\frac{\mu}{\rho}) = \sum_i g_i (\frac{\mu}{\rho})_i \quad (\text{A-V-2})$$

Dans cette expression, ρ est la masse volumique du cristal et g_i est la fraction en masse des atomes de type i :

$$g_i = n_i \frac{m_i}{M} \quad (\text{A-V-3})$$

avec n_i = nombre d'atomes de type i dans la molécule,
 m_i = masse atomique de l'atome de type i ,
 M = masse molaire de la molécule.

Le trajet parcouru par le faisceau dépend de la position \vec{r} de l'élément de volume dV dans le cristal ; si ℓ_1 est le trajet effectué par le faisceau incident entre le point d'entrée dans le cristal et l'élément de volume dV , et ℓ_2 le trajet effectué par le faisceau réfléchi entre dV et la sortie du cristal, le facteur de transmission s'écrira :

$$T(\mu) = \int_V e^{-\mu(\ell_1 + \ell_2)} \frac{dV}{V} \quad (\text{A-V-4})$$

l'intégration s'effectuant sur le volume V du cristal.

L'intensité corrigée de l'absorption devient alors :

$$I_{\text{obs corrigée}} = T(\mu) I_{\text{obs}} \quad (\text{A-V-5})$$

La valeur numérique du coefficient d'absorption : $\mu = 2,70 \text{ cm}^{-1}$ et les faibles dimensions du cristal : de l'ordre de 2 à 3 dixièmes de millimètre, ont permis de considérer l'absorption comme très faible dans notre cas et donc de la négliger dans la suite des calculs.

2) Corrections de TDS et d'extinction [28]

Si I_o est l'intensité réelle d'une réflexion dont l'intensité mesurée est I_{obs} , en négligeant l'absorption, mais en tenant compte des corrections d'extinction et de TDS, on peut mettre I_{obs} sous la forme :

$$I_{\text{obs}} = (\alpha + y) I_o \quad (\text{A-V-6})$$

où α est le facteur de correction de TDS et y le coefficient d'extinction.

Les constantes élastiques des cristaux moléculaires sont mal connues, mais on peut affirmer que le fait de collecter les intensités à basse température réduit fortement le facteur de correction de TDS.

Dans ces conditions, la correction de TDS a été négligée et il ne subsistait que le problème de la détermination du coefficient d'extinction y .

Dans un cristal réel, l'extinction peut se rencontrer sous deux formes : l'extinction primaire (coefficient, y_p) et l'extinction secondaire (coefficient y_s).

a) Extinction primaire

Le phénomène d'extinction primaire est lié au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques secondes d'arc.

Pour de tels cristaux, la théorie dynamique (Darwin) doit remplacer la théorie cinématique selon laquelle seules interfèrent les ondes diffusées par les différents points du cristal.

La théorie dynamique introduit un état d'interférence entre les rayonnements incidents et diffusés,

Si P est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et P_k celle fournie par la théorie cinématique, le coefficient d'extinction primaire est donné par :

$$y_p = \frac{P}{P_k} \quad (\text{A-V-7})$$

Ce coefficient y_p est en général très voisin de 1 et ne s'écarte de cette valeur que pour des réflexions ayant un facteur de structure élevé et un angle de Bragg θ petit.

b) Extinction secondaire

Ce phénomène est lié au couplage entre rayonnements incidents et diffractés dans la théorie cinématique. La différence réside dans le fait que dans la théorie dynamique, ce couplage s'effectue au niveau des amplitudes, alors que

dans la théorie cinématique, il s'effectue au niveau des intensités ; il conduit à un coefficient d'extinction secondaire y_S .

c) Expression du coefficient d'extinction

Dans la géométrie expérimentale (fig. 11-a), on peut définir les vecteurs unitaires \vec{u}_I et \vec{u}_D sur les directions des faisceaux incidents et diffractés ; lorsque la condition de Bragg est satisfaite, ces vecteurs deviennent \vec{u}_I^o et \vec{u}_D^o .

En définissant les vecteurs \vec{t}_1 et \vec{t}_2 unitaires, orthogonaux aux vecteurs \vec{u}_I^o et \vec{u}_D^o et contenus dans le plan de diffraction, ainsi que le vecteur \vec{t}_3 orthogonal au plan de diffraction, on peut écrire le vecteur de diffraction \vec{S} sous la forme :

$$\vec{S} = \vec{H} + \frac{\epsilon_1 \vec{t}_1 + \epsilon_2 \vec{t}_2 + \epsilon_3 \vec{t}_3}{\lambda} = \vec{H} + \frac{\vec{\epsilon}}{\lambda} \quad (\text{A-V-8})$$

où \vec{H} est le vecteur du réseau réciproque correspondant à la réflexion (h,k,l) donc aux conditions de Bragg.

Si $I_k(\vec{\epsilon})$ est l'intensité diffractée dans la direction \vec{u}_D , la puissance reçue par le détecteur est :

$$P_k(\epsilon_1) = R_o^2 \iiint I_k(\vec{\epsilon}) d\epsilon_1 d\epsilon_2 d\epsilon_3 \quad (\text{A-V-9})$$

où R_o est la distance entre le cristal et le détecteur et

$$I_k(\vec{\epsilon}) = I_o \left(\frac{r_e}{R_o} \right)^2 P | K(\vec{H}) \delta(\vec{\epsilon}) |^2 \quad (\text{A-V-10})$$

d'après l'équation Ax-3-11 de l'annexe 3.

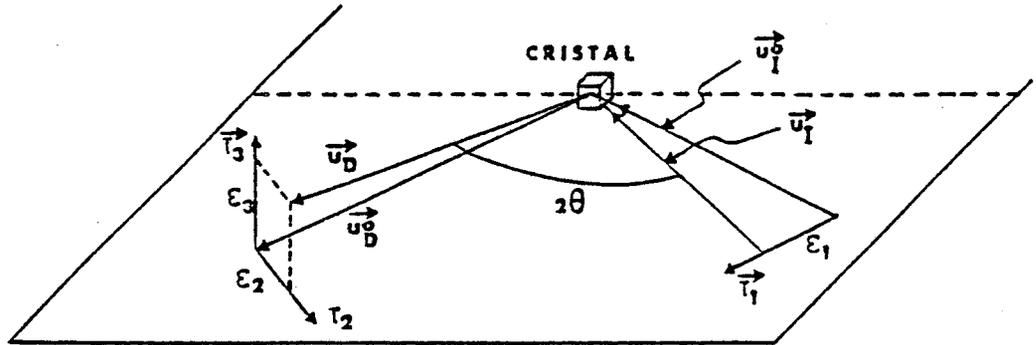
Le pouvoir réflecteur du cristal par unité de volume est alors

$$Q = \frac{P_k}{I_o V} \quad (\text{A-V-11})$$

avec $P_k = \int P_k(\vec{\epsilon}) d\vec{\epsilon}$ (A-V-12)

qui représente l'énergie totale recueillie par le détecteur et encore appelée intensité intégrée.

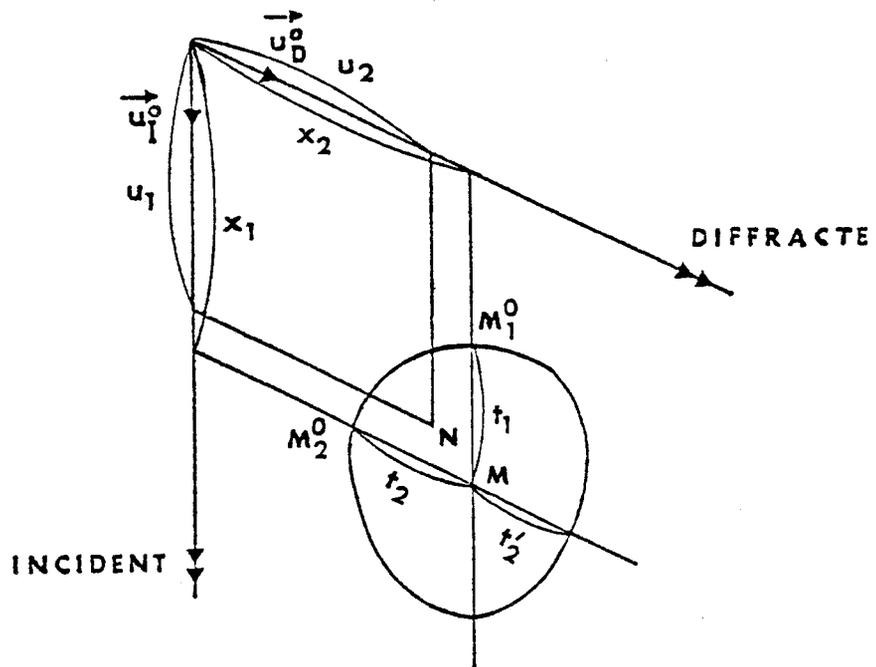
Figure 11 :



a : géométrie expérimentale

\vec{u}_1 et \vec{u}_2 vecteurs unitaires parallèles aux faisceaux incident et diffractés

\vec{u}_1^0 et \vec{u}_2^0 correspondent aux conditions de Bragg



b : section du cristal parallèle au plan de diffraction (\vec{u}_1^0 , \vec{u}_2^0)

Dans la section du cristal parallèle au plan $(\vec{u}_I^{\circ}, \vec{u}_D^{\circ})$ (fig. 11-b), soit I_0 l'intensité du faisceau incident au point M et I l'intensité du faisceau réfléchi en ce point. Les conditions aux limites étant

$$\begin{aligned} I_0 &= \mathcal{J}_0 \quad \text{pour } x_1 = x_1^{\circ} \quad (\text{point } M_1^{\circ}) \\ I &= 0 \quad \text{pour } x_2 = x_2^{\circ} \quad (\text{point } M_2^{\circ}) \end{aligned}$$

on peut définir le pouvoir réflecteur par unité de volume par

$$\sigma(\varepsilon_1) = \frac{1}{v} P_k(\varepsilon_1) \quad (\text{A-V-13})$$

et déterminer le taux de variation $\frac{\partial I_0}{\partial x_1}$ de l'intensité du faisceau incident au cours de la propagation suivant \vec{u}_I° .

Ce taux de variation est dû à une perte $-\sigma I_0$ diffractée, donc récupérée par le faisceau réfléchi et à un gain σI diffracté par le faisceau réfléchi, donc perdu par ce faisceau, dans la direction de l'incident. On a donc :

$$\frac{\partial I_0}{\partial x_1} = -\sigma(I_0 - I) \quad (\text{A-V-14})$$

Le taux de variation $\frac{\partial I}{\partial x_2}$ de l'intensité du faisceau diffracté au cours de la propagation suivant \vec{u}_D° peut se calculer de la même façon et fournit le résultat :

$$\frac{\partial I}{\partial x_2} = -\sigma(I - I_0) \quad (\text{A-V-15})$$

de sorte que :

$$\frac{\partial I}{\partial x_2} + \frac{\partial I_0}{\partial x_1} = 0 \quad (\text{A-V-16})$$

qui exprime la conservation de l'énergie au cours du transfert d'intensités.

Dans le cristal, $\sigma(\varepsilon_1)$ varie avec ε_1 mais cette variation peut différer d'un point à un autre selon l'état local de la structure cristalline. Pour un certain élément de volume dV du cristal, l'intensité intégrée sera :

$$d P_k = \int_{\varepsilon_1} d P_k(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 \quad (\text{A-V-17})$$

avec

$$d P_k(\varepsilon_1) = \mathcal{J}_0 \sigma(\varepsilon_1) dV \quad (\text{A-V-18})$$

donc

$$d P_k = \int_{\varepsilon_1} \mathcal{J}_o \sigma(\varepsilon_1) dV d\varepsilon_1 \quad (\text{A-V-19})$$

et

$$P_k = \int_V \int_{\varepsilon_1} \mathcal{J}_o \sigma(\varepsilon_1) dV d\varepsilon_1 \quad (\text{A-V-20})$$

Le pouvoir réflecteur du cristal par unité de volume devient donc

$$Q = \frac{P_k}{V \mathcal{J}_o} = \frac{1}{V} \int_V \int_{\varepsilon_1} \sigma(\varepsilon_1) dV d\varepsilon_1 \quad (\text{A-V-21})$$

ou, en posant

$$\sigma_m(\varepsilon_1) = \frac{1}{V} \int_V \sigma(\varepsilon_1) dV \quad (\text{A-V-22})$$

$$Q = \int \sigma_m(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 \quad (\text{A-V-23})$$

Dans le cas où l'extinction secondaire existe, la résolution des équations (A-V-14) et (A-V-15) nous fournit la puissance $P(\varepsilon_1)$ reçue par le détecteur :

$$P(\varepsilon_1) = \sigma(\varepsilon_1) \int_V I_o(x_1, x_2) e^{-\sigma t'_2} dV \quad (\text{A-V-24})$$

où

$$I_o(x_1, x_2) = e^{-\sigma t_1} + \sigma^2 \left\{ e^{-\sigma(x_1+x_2)} \int_{x_1^o}^{x_1} \int_{x_2^o}^{x_2} I(u_1, u_2) \exp[\sigma(u_1+u_2)] \times du_2 \right\} \quad (\text{A-V-25})$$

Comme le processus de rediffraction se produit en réalité plusieurs fois, l'équation précédente est appliquée de manière itérative pour obtenir $I_o(x_1, x_2)$.

Cette quantité $I_o(x_1, x_2)$ étant connue, $P(\varepsilon_1)$ est calculable. Sa valeur est différente de la valeur $P_k(\varepsilon_1)$ de la puissance cinématique et on peut définir un facteur

$$\varphi(\sigma(\varepsilon_1)) = \frac{P(\varepsilon_1)}{P_k(\varepsilon_1)} = \frac{P(\varepsilon_1)}{V \int_0 \sigma(\varepsilon_1)} \quad (\text{A-V-26})$$

qui joue un rôle analogue à celui du facteur d'extinction y relatif aux intensités intégrées, mais qui lui est lié par la relation

$$y = \frac{1}{Q} \int \sigma \varphi(\sigma) d\varepsilon_1 \quad (\text{A-V-27})$$

La connaissance de σ et $\varphi(\sigma)$ permet de déterminer y pour un cristallite.

Pour cela, on introduit un modèle de cristal mosaïque dans lequel le cristal est décrit comme un ensemble de petits blocs cristallins (ou cristallites) qui présentent des petites désorientations les uns par rapport aux autres.

Ces désorientations se traduisent par des écarts à l'angle d'incidence ε_1 que l'on peut caractériser par une fonction de distribution $W(\eta)$ qui nous permet de définir la valeur moyenne du pouvoir réflecteur à travers une section, par unité de volume et d'intensité :

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}(\varepsilon_1) &= \int \sigma(\varepsilon_1 + \eta) W(\eta) d\eta \\ &= \sigma * W \end{aligned} \quad (\text{A-V-28})$$

La fonction de distribution $W(\eta)$ peut être soit Gaussienne, donc de la forme :

$$W_G(\eta) = g\sqrt{2} e^{-2\pi g^2 \eta^2} \quad (\text{A-V-29})$$

dont la largeur à mi-hauteur est

$$\Delta\eta = \frac{1}{g} \sqrt{\frac{\text{Log } 2}{2\pi}} \quad (\text{A-V-30})$$

soit Lorentzienne, donc du type

$$W_L(\eta) = \frac{2g}{1 + 4\pi^2 \eta^2 g^2} \quad (\text{A-V-31})$$

ce qui conduit à deux formes possibles de $\bar{\sigma}(\varepsilon_1)$:

a) une forme Gaussienne :

$$\bar{\sigma}_G(\epsilon_1) = Q \alpha_G e^{-\Pi^2 \alpha_G^2 \epsilon_1^2} \quad (\text{A-V-32})$$

dans laquelle

$$\alpha_G = \frac{\langle \alpha \rangle}{\sqrt{1 + \frac{\langle \alpha \rangle^2}{2g^2}}} \quad (\text{A-V-33})$$

$$\text{où } \langle \alpha \rangle = \langle \ell \rangle \frac{\sin 2\theta}{\lambda} \quad (\text{A-V-34})$$

$\langle \ell \rangle$ étant la valeur moyenne de l'épaisseur ℓ de cristal traversée par le faisceau réfléchi, c'est à dire la valeur moyenne de ℓ sur tous les diamètres du cristal parallèles au faisceau réfléchi.

b) une forme Lorentzienne :

$$\bar{\sigma}_L(\epsilon_1) = \frac{\frac{4}{3} Q \alpha_L}{1 + \left(\frac{4}{3} \Pi \alpha_L \epsilon_1\right)^2} \quad (\text{A-V-35})$$

dans laquelle

$$\alpha_L = \frac{\langle \alpha \rangle}{1 + \frac{2\langle \alpha \rangle}{3y}} \quad (\text{A-V-36})$$

où $\langle \alpha \rangle$ est donné par (A-V-33)

Pour calculer y , il faut calculer $\varphi(\bar{\sigma})$. Becker et Coppens [28] proposent l'approximation :

$$\varphi(\bar{\sigma}) = \frac{1}{V} \int_V dV e^{-\bar{\sigma}(t_1+t_2')} J_0(2i \bar{\sigma} \sqrt{t_1 t_2'}) \quad (\text{A-V-37})$$

et effectuent l'intégration numériquement avec une grille de Gauss. Ils montrent alors la dépendance de y_S en θ et en $x_{G,L}$ où

$$x_{G,L} = \frac{2}{3} Q \alpha_{G,L} \langle T \rangle, \quad (\text{A-V-38})$$

$\langle T \rangle$ étant le trajet moyen dans le cristal.

Une recherche analytique de y_S fournit l'expression :

$$y_S = \left[1 + 2x_{G,L} + \frac{A_{G,L}(\theta) x_{G,L}^2}{1 + B_{G,L}(\theta) x_{G,L}} \right]^{-1/2} \quad (\text{A-V-39})$$

qui est proche de celle prévue par Zachariasen [29] :

$$y_S = \frac{1}{1 + 2x_{G,L}} \quad (\text{A-V-40})$$

Les quantités $A_{G,L}(\theta)$ et $B_{G,L}(\theta)$ sont ajustées sur les valeurs y_S et sont représentées par des polynômes de 1er ou second degré en $\cos 2\theta$ [19].

En tenant compte de l'absorption et des états de polarisation du faisceau incident, Becker et Coppens obtiennent les équations finales :

$$y_P = \frac{1}{VQ} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 \int_V dV J_0 [2i \sigma(\varepsilon_1) \sqrt{t_1 t'_1}] \times \exp [-\sigma(\varepsilon_1) \times (t_1 + t'_1)] \quad (\text{A-V-41})$$

$$y_S = \frac{1}{VQ} \times A^*(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 \int_V dV \times \exp [-(\bar{\sigma} + \mu)(T_1 + T'_1)] J_0(2i \bar{\sigma}(\varepsilon_1) \times \sqrt{T_1 T'_1}) \quad (\text{A-V-42})$$

Le programme d'affinement par moindres carrés (MOLLY) permet de déterminer g et $\bar{\alpha}$ donc d'atteindre les valeurs de y_S (h, k, ℓ).

Pour les réflexions de bas indices pour lesquelles les corrections d'extinction peuvent être importantes, le coefficient g (isotrope) a été trouvé égal à $0,103 \cdot 10^{-4}$ dans le cas d'une distribution Lorentzienne ce qui correspond à des coefficients d'extinction secondaire supérieurs à 0,97 pour la réflexion (040) donc à une extinction très faible qui ne sera pas prise en compte lors des affinements.

*Savoir que l'on sait ce que l'on sait
et savoir que l'on ne sait pas ce que l'on ne
sait pas :
voilà la véritable science.*

(Confucius)

CHAPITRE B

I - LOCALISATION DU COEUR DES ATOMES

- 1) Méthode de travail
- 2) Localisation du coeur des atomes d'hydrogène
- 3) Résultats expérimentaux

II - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE BASSE TEMPERATURE

III - DENSITE ELECTRONIQUE DANS LES LIAISONS

- 1) Méthode $X - X_{HO}$
- 2) Cartes de densités électroniques $X - X_{HO}$

I - LOCALISATION DU COEUR DES ATOMES

1) Méthode de travail [7]

La méthode consiste à mettre le facteur de structure déduit des mesures des intensités diffractées aux Rayons X (annexe 1), sous la forme

$$F(H) = F_{\text{coeur}}(H) + F_{\text{valence}}(H) \quad (\text{B-I-1})$$

soit, en fonction des facteurs de diffusion atomique :

$$F(H) = \sum_k \sum_p [P_c f_{\text{coeur}}(H) + P_v f_{\text{valence}}(H/\kappa')] \exp 2i\pi H_{r_{k,p}} T_k(H) \quad (\text{B-I-2})$$

où l'indice k est relatif aux atomes et l'indice p aux symétries du groupe spatial du cristal.

Dans l'expression B-I-2, les termes $\Phi_{j\ell}(H/\kappa')$ de l'équation (Ax-1-28) qui correspondent aux fonction radicales $R_e(r)$ donc aux déformations sont négligés puisqu'on se place dans l'approximation des atomes sphériques.

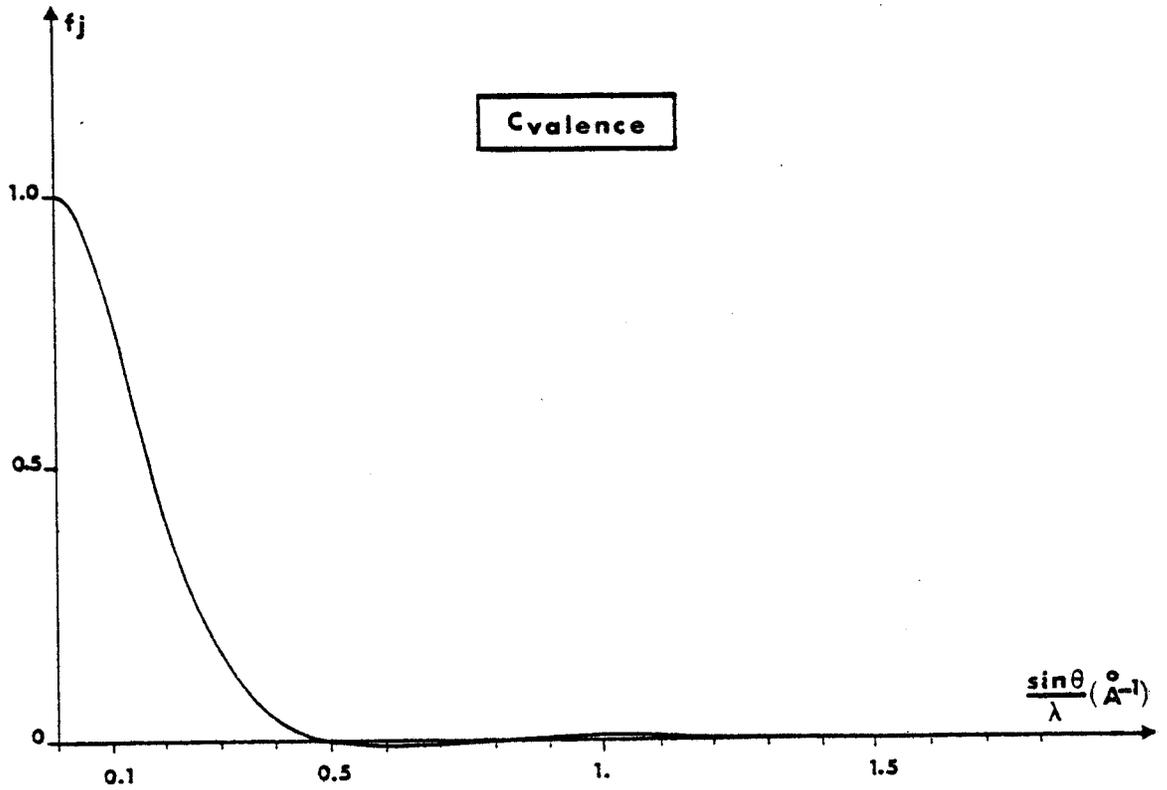
Dans cette approximation, κ' , terme de dilatation-contraction, prend la valeur 1, et les facteurs de diffusion atomique f_{coeur} et f_{valence} sont ceux des atomes libres, normalisés à 1 électron.

Pour chaque atome, f_{coeur} représente le facteur de diffusion du coeur de l'atome, donc le terme relatif aux orbitales saturées, et P_c représente alors le coefficient de population en nombre d'électrons de ces orbitales.

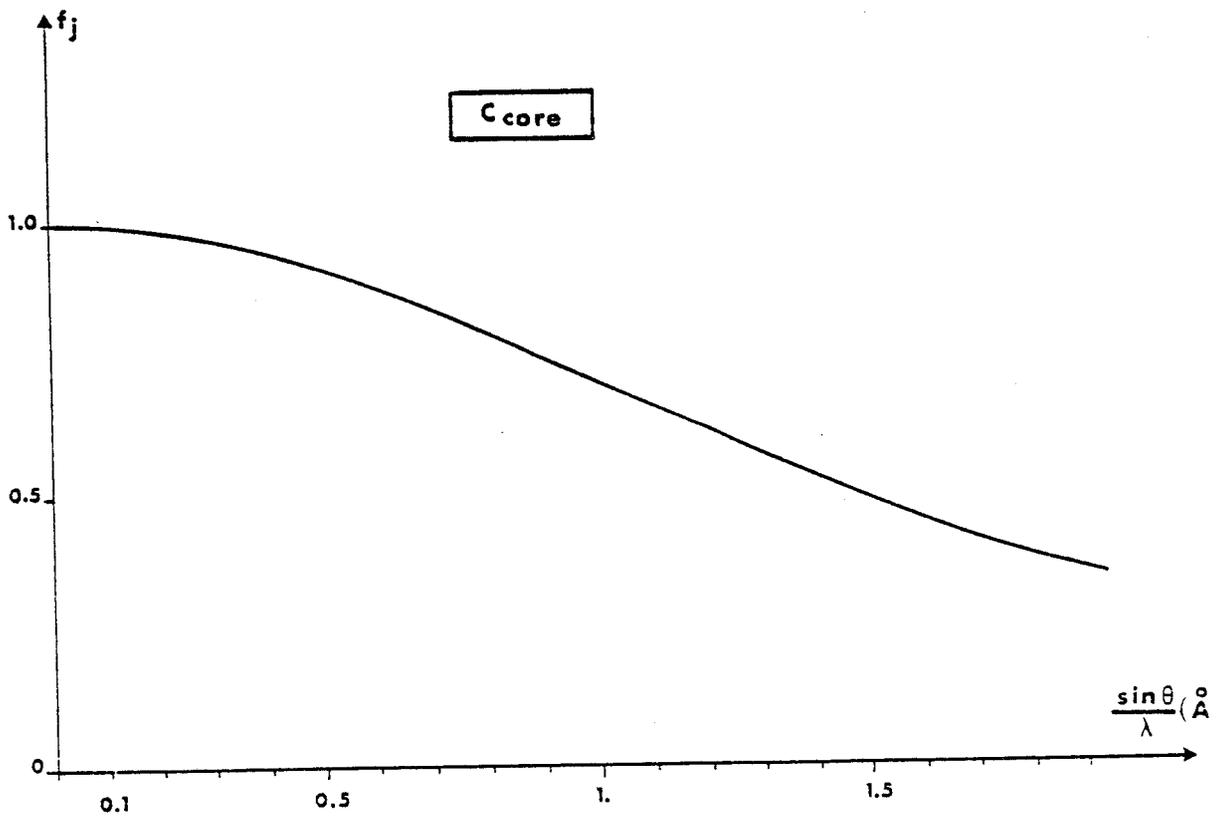
De même, f_{valence} correspond à la diffusion par les électrons périphériques. $F_{\text{valence}}(H)$ est donc fonction de la population du premier monopole par l'intermédiaire du terme P_v , coefficient de population du monopole, égal au nombre d'électrons de valence.

Pour des réflexions de hauts indices, donc mesurées en hautes valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, $F_{\text{valence}}(H)$ devient rapidement faible.

En effet, les électrons de coeur des atomes, proches des noyaux dans l'espace direct, diffusent loin dans l'espace réciproque (fig. 12a, 13a, 14).



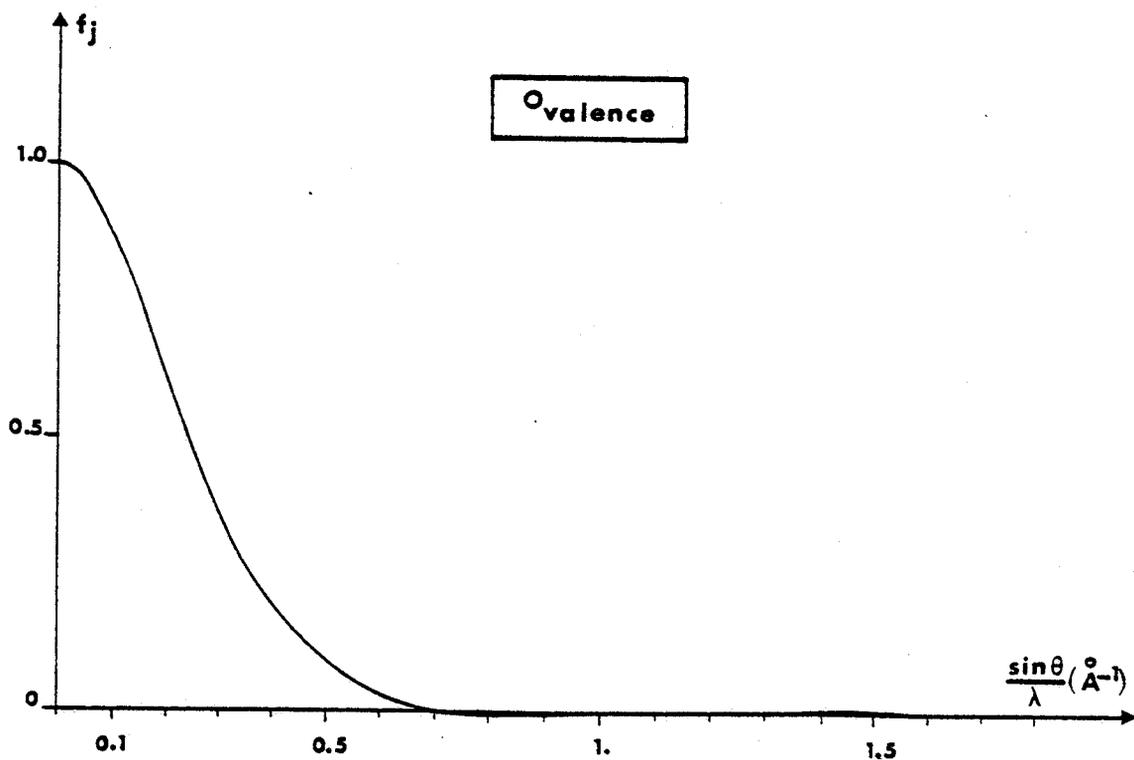
b : diffusion de valence



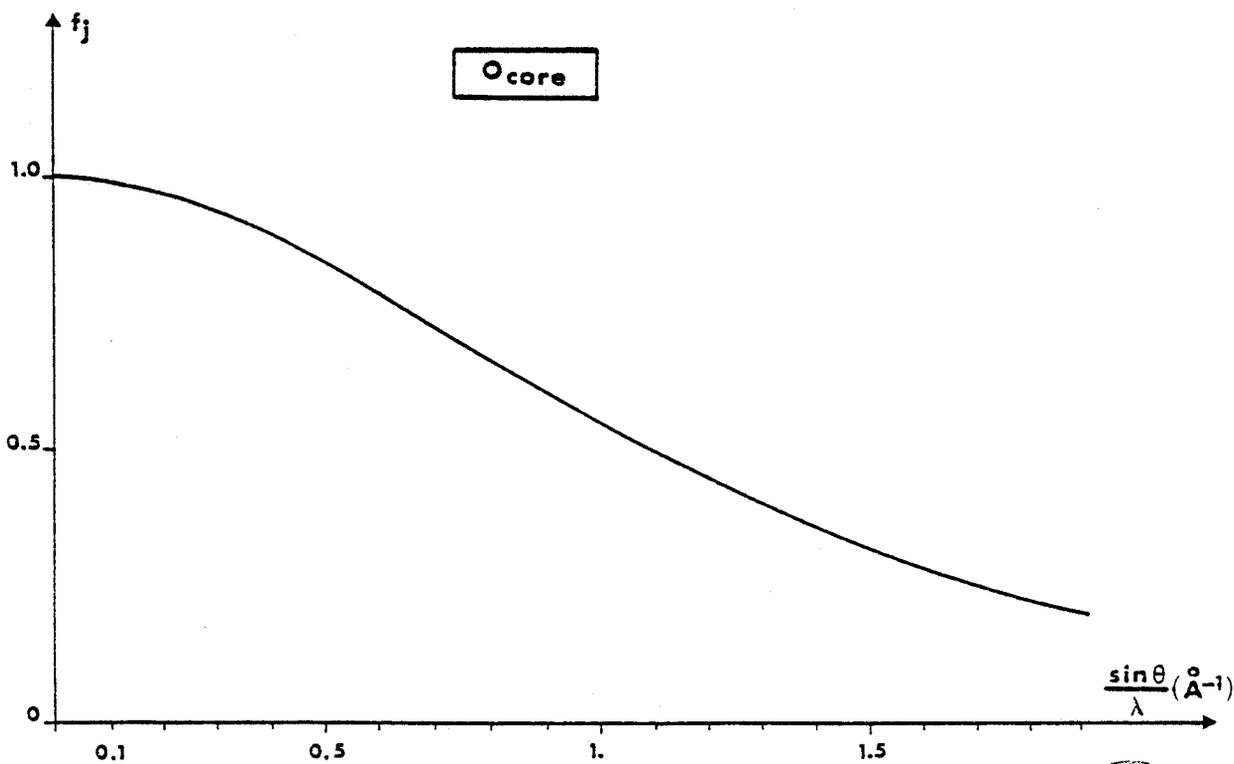
a : diffusion de coeur



Fig. 12 : Facteurs de diffusion atomique du carbone



b : diffusion de valence

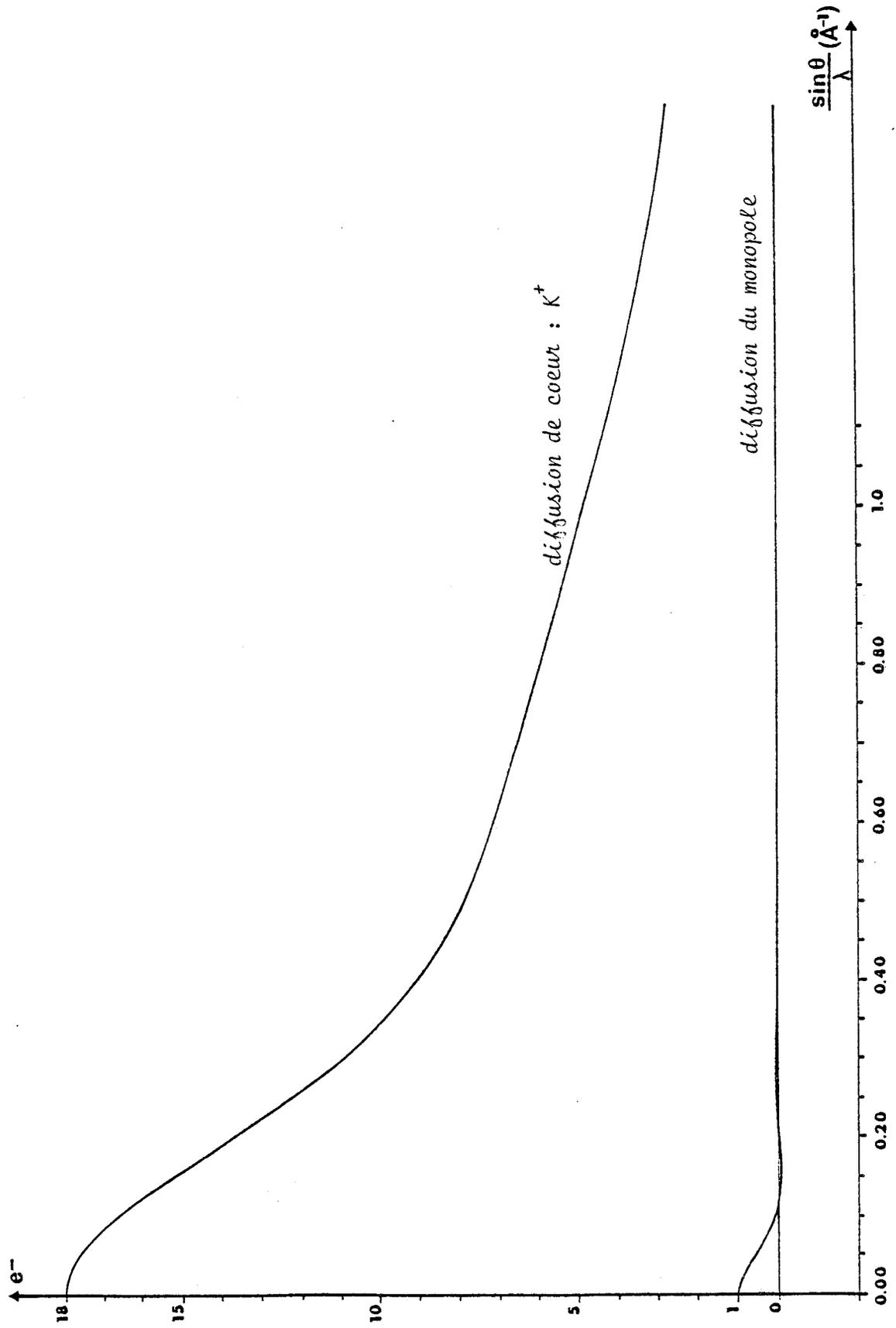


a : diffusion de coeur



Fig. 13 : Facteurs de diffusion atomique de l'oxygène

Fig. 14 : Facteurs de diffusion atomique du potassium



Pour des indices élevés, et pour un atome libre, considéré comme sphérique, comme C, O ou N, la diffusion de valence décroît rapidement vers zéro au delà de $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.55 \text{ \AA}^{-1}$ (fig. 12-b, 13-b, 14) [11] .

Les atomes étant engagés dans des liaisons, les électrons de valence, contribuant à la liaison sont déplacés vers celle-ci donc moins proche du noyau ; la diffusion des électrons de valence sera donc importante pour les valeurs relativement faibles de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ alors que le coeur des atomes sera localisé grâce à des réflexions dont le $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ est relativement élevé.

Seules les réflexions de hauts indices seront donc utilisées lors des affinements des positions et paramètres thermiques des atomes lourds.

2) Localisation des atomes d'hydrogène

D'après Håkon-Hope [9], la position des atomes d'hydrogène peut être déterminée pour certaines valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

En effet, il existe un petit domaine centré sur le proton dans lequel la distribution électronique est à symétrie sphérique. Cette région dont la densité et la dimension dépendent de l'atome porteur, peut être considérée comme le pseudo-coeur de l'atome.

Les paramètres de l'atome d'hydrogène pourront donc être déterminés uniquement pour un domaine en $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ tel que la diffusion y soit suffisante (limite supérieure du domaine) et tel que les effets asphériques y soient négligeables (limite inférieure du domaine).

Les résultats optimums ont été obtenus pour une limite inférieure de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ égale à $0,65 \text{ \AA}^{-1}$ en remarquant que :

- au-delà de $0,85 \text{ \AA}^{-1}$, les paramètres des atomes d'hydrogène deviennent difficilement affinables,
- en-deçà de $0,65 \text{ \AA}^{-1}$, les distances C-H calculées sont plus courtes que celles obtenues pour des valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ supérieures. Le maximum est obtenu pour $\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.65 \text{ \AA}^{-1}$.

3) Résultats expérimentaux

Compte tenu de l'étude faite précédemment, il semble que la localisation des atomes lourds et des atomes d'hydrogène présente les meilleurs résultats pour des valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ comprises entre 0,65 et 0,75 Å⁻¹.

Nous avons donc choisi de travailler avec une limite inférieure en $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ égale à 0,70 Å⁻¹, ce qui correspond à environ 5600 réflexions telles que $I > 1\sigma(I)$.

L'affinement des positions et facteurs de température anisotropes des atomes lourds et des positions des atomes d'hydrogène a été réalisé en $|F|^2$ donc directement à partir des intensités diffractées corrigées et à partir des coordonnées et facteurs de température obtenus par Riche [3] à température ambiante.

Les affinements des positions des atomes d'hydrogène se sont avérés difficiles, le calcul des distances intramoléculaires après affinement montre en effet des écarts importants des distances C-H par rapport aux valeurs standard.

Plusieurs essais ont été faits dans différents domaines de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ sans grand succès :

- (a) $0,55 < \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0,9 \text{ \AA}^{-1}$
- (b) $\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0,7 \text{ \AA}^{-1}$
- (c) $0,75 < \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0,9 \text{ \AA}^{-1}$

Les essais nous ont permis de constater que les distances C-H sont très influencées par les limites en $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ choisies et correspondent aux résultats déjà obtenus [9].

domaine (a) : (C-H) _{moyen}	=	1.0225 Å ^o
domaine (b) : (C-H) _{moyen}	=	1.0775 Å ^o
domaine (c) : (C-H) _{moyen}	=	1.0449 Å ^o

Les difficultés rencontrées sont probablement liées au fait que la molécule possède un nombre important d'atomes d'hydrogène : 33, par rapport au nombre d'atomes lourds : 28.

De plus, les atomes de carbone de la couronne, tous hybridés sp^3 , forment un ensemble flexible peu rigide, les atomes d'hydrogène des groupements CH_2 de la couronne sont donc très agités et difficilement localisables.

Il en est de même des atomes d'hydrogène des 2 groupements méthyle de l'énolate dont l'agitation est forte.

Etant donné la divergence dans les distances C-H après affinement, nous avons placé les atomes d'hydrogène théoriquement et fixé leur position à 1.09 Å des atomes porteurs. Les Debye Waller des atomes d'hydrogène ont été fixés également : si $[U_{ij}]$ est la matrice des coefficients de température anisotrope de l'atome porteur, nous avons pris pour valeur du coefficient de température isotrope des atomes d'hydrogène correspondants, deux fois la moyenne des éléments diagonaux de cette matrice, soit :

$$U = \frac{2}{3} \sum_i U_{ii} \quad (B-I-3)$$

Vingt cinq cycles d'affinement en $(F_{obs})^2$ ont été nécessaires pour obtenir (annexe 3) :

- un facteur pondéré de reliabilité non pondéré : $R(F^2) = 10,46 \%$
- un facteur pondéré de reliabilité pondéré : $\omega R(F^2) = 9,05 \%$
- un "goodness of fit" : $G = 1,1722$

Le facteur d'échelle prend la valeur

$$k = 3,7504$$

Les coordonnées atomiques et Debye-Waller associés ainsi que les distances interatomiques sont résumées dans les tableaux 5, 6, 7.

II - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE BASSE TEMPERATURE (Fig. 15)

Un calcul de plan moyen fait pour les atomes de l'ion énolate montre que cette partie de la molécule est plane ; l'écart maximum des atomes avec le plan moyen est de 0,0585 Å pour l'atome C 22 (tableau 8-a).

Tableau 5-a : Coordonnées atomiques et Debye-Waller des atomes de la couronne



ATOME	X/A	Y/B	Z/C	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O1	.06981(21)	.90570(11)	.11477(11)	.03579(55)	.04421(81)	.02334(41)	.00615(48)	.01595(39)	-.00003(42)
C2	.22163(31)	.90752(13)	.10412(18)	.04280(85)	.04176(97)	.03530(75)	.00343(67)	.02779(73)	.00106(63)
C3	.33027(27)	.94834(10)	.19102(21)	.03789(72)	.02802(60)	.04845(99)	-.00122(51)	.03097(77)	.00124(59)
O4	.34359(14)	.90868(7)	.27804(13)	.02316(34)	.02381(43)	.03934(58)	-.00472(29)	.01444(36)	-.00412(37)
C5	.45573(20)	.94188(12)	.36040(21)	.02175(44)	.03447(67)	.05222(107)	-.01035(47)	.01799(58)	-.01605(73)
C6	.45696(17)	.90113(12)	.45276(18)	.01661(38)	.03696(70)	.04198(81)	.00198(37)	.00267(41)	-.00834(60)
O7	.31602(12)	.91569(9)	.47298(10)	.01919(29)	.02942(40)	.03116(45)	.00284(34)	.00430(28)	.00318(43)
C8	.30891(21)	.88096(10)	.56124(14)	.02632(49)	.03006(55)	.02752(56)	-.00315(42)	-.00411(42)	.00534(46)
C9	.14653(22)	.88956(11)	.56825(11)	.03356(58)	.03152(64)	.01809(41)	-.00590(47)	.00619(39)	-.00222(39)
O10	.04443(14)	.84809(8)	.49077(9)	.02374(34)	.02994(44)	.01951(33)	-.02615(29)	.00678(27)	-.00302(30)
C11	-.10776(20)	.84242(10)	.50050(14)	.02911(52)	.02907(53)	.02974(57)	-.00286(41)	.01625(46)	-.00401(44)
C12	-.20456(17)	.79502(8)	.41886(13)	.02341(41)	.02237(43)	.03292(60)	-.00214(33)	.01327(41)	.00105(39)
O13	-.22803(13)	.83202(7)	.32822(12)	.02100(31)	.02021(32)	.03314(49)	-.00341(26)	.00482(31)	.00066(33)
C14	-.32518(19)	.79114(10)	.24703(17)	.02316(44)	.02562(51)	.03766(73)	-.00711(39)	.00154(45)	-.00124(49)
C15	-.33913(17)	.83233(10)	.15355(15)	.01941(39)	.02867(54)	.03532(67)	.00051(36)	-.00285(41)	.00034(48)
O16	-.19298(15)	.83140(9)	.13617(11)	.02236(36)	.03255(49)	.02628(44)	.00601(33)	-.00026(31)	-.00222(39)
C17	-.19764(28)	.87361(19)	.05040(14)	.03493(72)	.05675(120)	.01926(50)	.01316(78)	.00198(47)	.00049(61)
C18	-.04052(35)	.87057(24)	.03460(15)	.04075(86)	.06824(170)	.02155(56)	.01077(98)	.01004(55)	-.00724(74)

Tableau 5-b ; Coordonnées atomiques et Debye-Waller des atomes
de l'énolate et de l'ion potassium

ATOME	X/A	Y/B	Z/C	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O19	-.21993(12)	1.00345(6)	.23716(10)	.01929(29)	.01863(29)	.02948(42)	.00024(23)	.00706(28)	.00636(29)
C20	-.39851(13)	1.07623(8)	.11502(11)	.01579(30)	.02576(48)	.02765(45)	-.00052(31)	.00235(29)	.00383(38)
C21	-.23357(12)	1.05839(6)	.18200(8)	.01520(27)	.01611(30)	.01969(35)	.00048(24)	.00525(25)	.00056(27)
C22	-.11551(12)	1.10693(6)	.17572(9)	.01507(30)	.01738(32)	.02010(37)	-.00014(25)	.00492(26)	.00160(28)
C23	.04490(12)	1.10442(6)	.23357(9)	.01493(28)	.01558(29)	.01875(33)	.00013(23)	.00491(24)	-.00010(27)
O24	.11559(11)	1.05950(6)	.29608(9)	.01732(27)	.02016(31)	.02510(37)	.00197(24)	.00391(25)	.00466(28)
O25	.12391(11)	1.16396(6)	.21167(9)	.01594(27)	.02025(32)	.02864(41)	-.00319(23)	.00330(25)	.00403(28)
C26	.28725(15)	1.16942(9)	.26514(13)	.01614(32)	.02316(42)	.03290(55)	-.00220(30)	.00464(33)	.00032(40)
C27	.34982(19)	1.23651(9)	.22723(18)	.02265(44)	.02436(49)	.04591(86)	-.00828(37)	.00939(48)	-.00118(51)
K ⁺	.02860(3)	0.91720(1)	.30267(2)	.01708(7)	.01760(7)	.01947(8)	.00182(7)	.00565(5)	.00198(7)



Tableau 6

*Coordonnées atomiques et facteurs de température isotrope
des atomes d'hydrogène*

ATOME	x	y	z	U
H21	.2174	.9355	.0360	.0400
H22	.2642	.8516	.1022	.0400
H31	.2829	1.0028	.1962	.0385
H32	.4452	.9539	.1814	.0385
H51	.4247	.9992	.3663	.0362
H52	.5713	.9392	.3511	.0362
H61	.5558	.9194	.5143	.0318
H62	.4675	.8422	.4421	.0318
H81	.3931	.9065	.6248	.0279
H82	.3366	.8228	.5595	.0279
H91	.1266	.9468	.5836	.0277
H92	.1330	.8551	.6275	.0277
H111	-.1608	.8967	.4957	.0293
H111	-.1011	.8187	.5112	.0293
H121	-.3172	.7840	.4297	.0262
H122	-.1443	.7431	.4181	.0262
H141	-.4410	.7843	.2554	.0291
H142	-.2740	.7373	.2444	.0291

ATOME	x	y	z	U
H151	-.3737	.8890	.1605	.0277
H152	-.4269	.8063	.0922	.0277
H171	-.2270	.9303	-.0135	.0371
H172	-.2863	.8511	.0061	.0371
H181	-.0525	.8850	-.0415	.0436
H182	-.0071	.8152	.0496	.0436
H261	.3044	1.1754	.3437	.0241
H262	.3492	1.1206	.2531	.0241
H201	-.4023	1.1327	.0888	.02313
H202	-.4291	1.0387	.0524	.02313
H203	-.4817	1.0700	.1560	.02313
H271	.2963	1.2859	.2459	.0309
H272	.4763	.2397	.2610	.0309
H273	.3220	.2324	.1476	.0309
HC22	-.1564	1.1492	.1206	.01756



Tableau 7

Distances intramoléculaires

Atomes de la couronne	d(Å)
O1 - C2	1.419
C2 - C3	1.514
C3 - O4	1.409
O4 - C6	1.424
C5 - C6	1.510
C6 - O7	1.409
O7 - C8	1.429
C8 - C9	1.501
C9 - O10	1.416
O10 - C11	1.421
C11 - C12	1.493
C12 - O13	1.415
O13 - C14	1.425
C14 - C15	1.502
C15 - O16	1.410
O16 - C17	1.435
C17 - C18	1.499
C18 - O1	1.413

Atomes de l'énolate	d(Å)
O19 - C21	1.255
C20 - C21	1.529
C21 - C22	1.404
C22 - C23	1.422
C23 - O24	1.231
C23 - O25	1.383
O25 - C26	1.432
C26 - C27	1.512

Distances du potassium aux atomes d'oxygène de la couronne et de l'énolate

Atomes de la couronne	d(Å)
K - O1	2.828
K - O4	2.963
K - O7	2.947
K - O10	2.929
K - O13	2.894
K - O16	3.019

Atomes de l'énolate	d(Å)
K - O19	2.651
K - O24	2.714



Tableau 8 : Plans moyens

Equation du plan : $0,18833 x - 0,54465 y - 0,81724 z + 13,52350 = 0$

Distances des atomes au plan

atome	d(Å)	atome	d(Å)
O 19	-0,039504	O 24	0,022356
C 20	-0,029687	O 25	0,004900
C 21	0,006901	C 26	-0,37820
C 22	0,058482	C 27	-0,016905
C 23	0,031955		

a - Plan moyen de l'énolate

Equation du plan : $0,30212 x - 0,94648 y - 0,11354 z + 15,35735 = 0$

Distances des atomes au plan

atome	d(Å)	atome	d(Å)	atome	d(Å)
O 1	-0,21768	O 7	-0,25693	O 13	-0,15841
C 2	0,20819	C 8	0,17714	C 14	0,39545
C 3	-0,32056	C 9	-0,45282	C 15	-0,20261
O 4	0,25960	O 10	0,09086	O 16	0,26505
C 5	-0,12044	C 11	-0,26830	C 17	-0,33590
C 6	0,43493	C 12	0,39960	C 18	0,19734

b - Plan moyen de la couronne

Equation du plan : $0,30764 x - 0,94682 y - 0,09429 z + 15,28557 = 0$

Distances des atomes au plan

atome	d(Å)	atome	d(Å)
O 1	-0,26394	O 10	0,14847
O 4	0,25640	O 13	-0,14358
O 7	-0,20641	O 16	0,22686

c - Plan moyen des atomes d'oxygène de la couronne



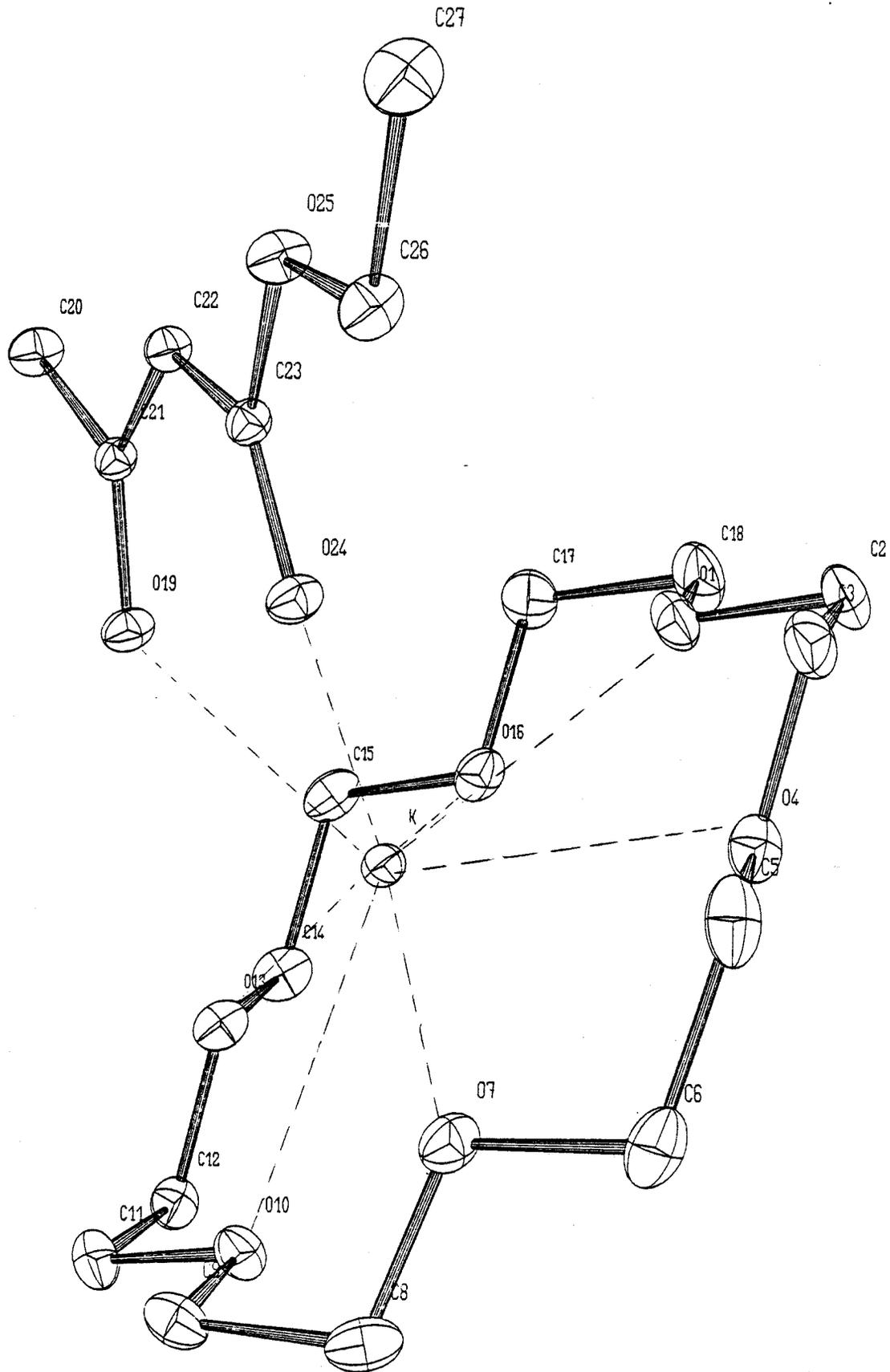


Fig. 15 : E^- , K^+ , 18-C-6
ellipsoïdes d'agitation thermique (programme ORTEP)



L'ion K^+ se trouve à une distance de 1,0168 Å de ce plan.

Les atomes O 19 , C 21 , C 22 , C 23 , O 24 forment, comme l'avait déjà constaté Riche [3], un U ouvert.

Dans ce U, les angles ont été calculés :

O 19 - C 21 - C 22 : 127°75
O 24 - C 23 - C 22 : 130°10
C 21 - C 22 - C 23 : 126°33

et on remarque que les distances carbone-carbone y sont relativement courtes (tableau 7). Ceci semble indiquer pour l'atome C 22 un type de liaison intermédiaire entre la liaison SP 2 et la liaison SP 3 et correspond bien au fait que dans la forme énolique, cet atome ne porte qu'un seul atome d'hydrogène (cf. introduction).

La longueur de la liaison C 21 - C 22 inférieure à celle de la liaison C 23 - C 22 , semble se rapprocher d'une double liaison. La liaison C 21 - O 19 qui lui est corrélée est plus proche d'une liaison C - O $\bar{}$ alors que la liaison C 23 - O 24 corrélée à la liaison C 23 - C 22 se rapproche plus du type C = O.

Ceci est en bon accord avec le fait que la distance K - O 19 est plus courte que la distance K - O 24 (tableau 7).

Ces remarques nous permettent de penser que la forme mésomère I décrite dans l'introduction apparaît de façon prépondérante lors de la cristallisation du complexe.

Les liaisons C 21 - O 19 et C 23 - O 24 n'étant pas équivalentes, nous verrons (chapitre C) que la répartition de la densité électronique sur le U de l'énolate n'est pas uniforme.

Le plan moyen de la couronne a été déterminé (tableau 8-b) et l'angle de ce plan avec le plan moyen de l'énolate calculé : $\alpha = 48^\circ 30$.

Les atomes de la couronne se répartissent en zig-zag alternativement au-dessus et en-dessous du plan moyen, les écarts avec le plan variant de 0,091 Å à 0,453 Å.

L'ion K^+ se situe à une distance de 0,840 Å de ce plan.

Le plan moyen des 6 atomes d'oxygène de la couronne (tableau 8-c) fait un angle de 49°40 avec celui de l'énolate ; cette valeur est plus faible que celle déterminée par Riche à température ambiante : 52°.

Les équations des plans 01-K-010 (a), 04-K-013 (b) et 07-K-016 (c) ont été calculées ainsi que les angles qu'ils font entre eux :

$$(a)-(b) : \alpha_1 = 60^\circ,26$$

$$(a)-(c) : \alpha_2 = 59^\circ,41$$

$$(b)-(c) : \alpha_3 = 60^\circ,33$$

Alors que dans le complexe $SCN^-, K^+, 18C6$ [12], le cation se trouvait au centre de la couronne, dans le cas de $E^-, K^+, 18C6$, il est nettement déplacé vers l'anion, les distances K-O19 et K-O24 étant les distances potassium-oxygène les plus courtes de la molécule.

De plus, la valeur moyenne des distances du cation aux atomes d'oxygène de la couronne passe de 2,81 Å pour le $SCN^-, K^+, 18C6$ à 2,93 Å pour $E^-, K^+, 18C6$.

L'analyse thermique selon le modèle de Schomaker et Trueblood (1968) (annexe 3-II) a été effectuée sur différentes parties de la molécule.

Le calcul de la quantité

$$E = \left[\sum_k (U_{ij}^o(k) - U_{ij}^c(k))^2 \right]^{1/2} \quad (B-II-1)$$

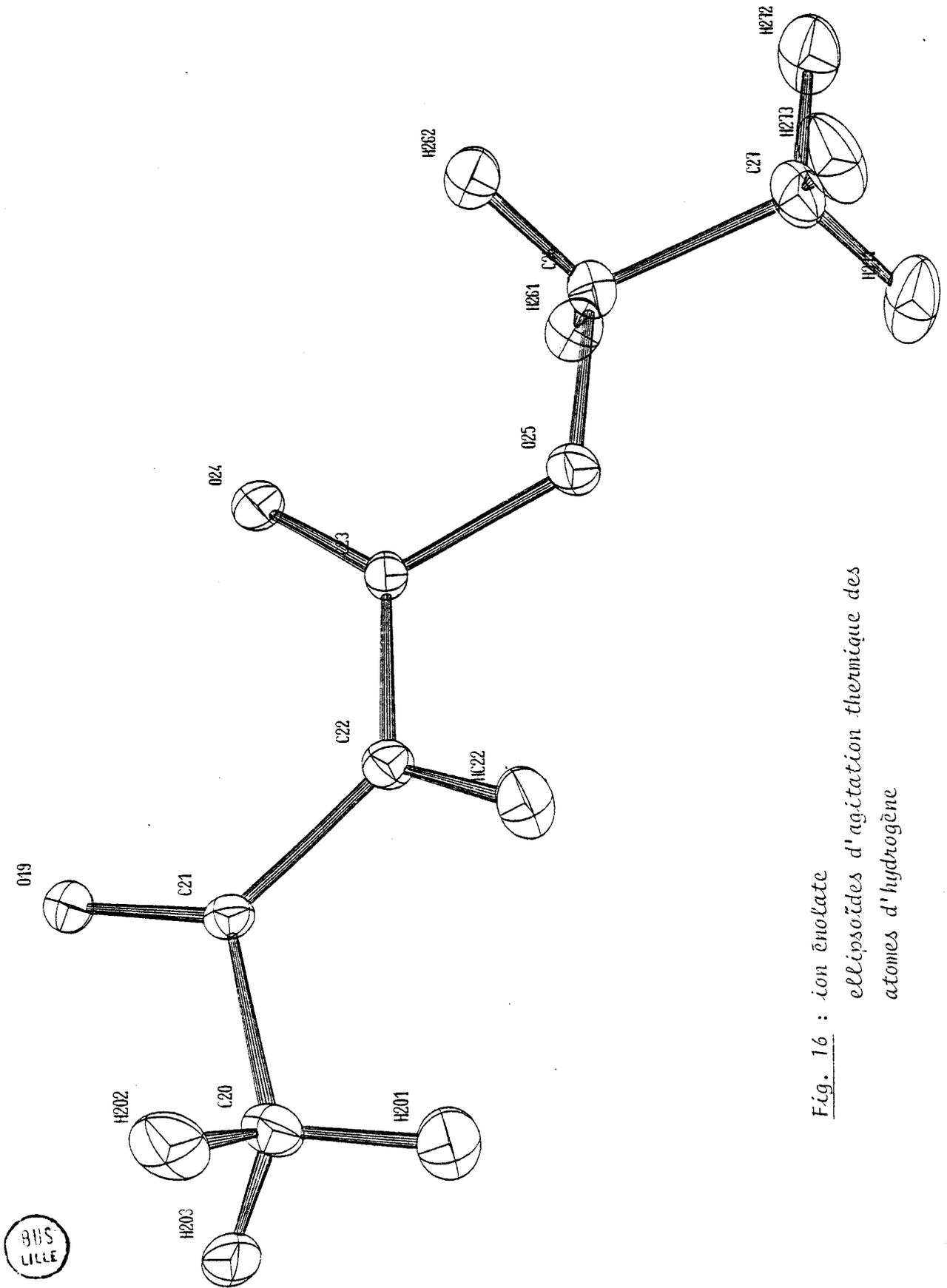
où U_{ij}^o sont les valeurs observées et U_{ij}^c les valeurs calculées à partir des tenseurs T_{ij}, L_{ij}, S_{ij} a fourni

$$E_1 = 0,0012 \text{ \AA}^2 \text{ pour l'ion énolate}$$

$$E_2 = 0,017 \text{ \AA}^2 \text{ pour l'ensemble anion énolate - cation } K^+$$

$$E_3 = 0,036 \text{ \AA}^2 \text{ pour la couronne.}$$

On peut donc admettre que l'anion énolate, pratiquement plan, forme un ensemble rigide alors que la notion de rigidité paraît peu vraisemblable pour la couronne.



BUS
LILLE

Fig. 16 : ion énolate
ellipsoïdes d'agitation thermique des
atomes d'hydrogène

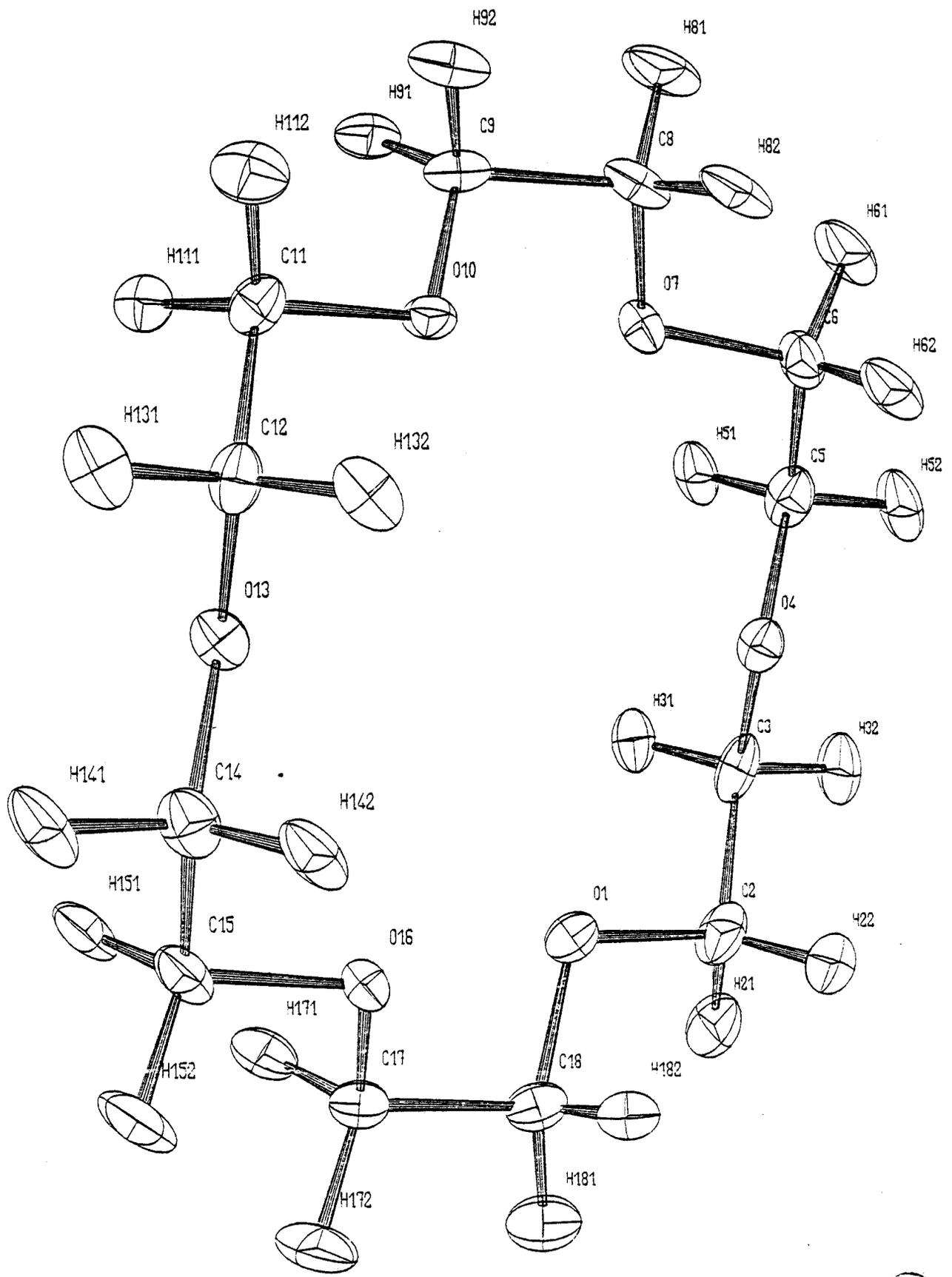


Fig. 17 : Couronne 18-C-6
ellipsoïde d'agitation thermique des atomes d'hydrogène



L'analyse thermique ayant été faite à partir des atomes lourds de la molécule, il paraissait intéressant de la comparer à celle obtenue lorsque les atomes d'hydrogène sont introduits.

Pour chaque atome d'hydrogène, le tenseur U a été calculé à partir du modèle de molécule rigide et l'analyse thermique effectuée sur les deux parties de la molécule :

$$\begin{aligned} - \text{ion énolate} &: E'_1 = 0,0018 \text{ \AA}^2 \\ - \text{couronne} &: E'_3 = 0,047 \text{ \AA}^2. \end{aligned}$$

Ces valeurs montrent que l'agitation thermique des atomes d'hydrogène n'est pas négligeable dans le calcul de E.

Le programme ORTEP nous a permis de tracer les ellipsoïdes thermiques des atomes des deux parties de la molécule considérées (fig. 16 et 17). On remarque que l'agitation thermique est plus importante, pour les atomes d'hydrogène, dans une direction perpendiculaire à la liaison C-H.

La méthode de traitement des atomes d'hydrogène par le modèle de molécule rigide est satisfaisant dans une première approche de l'agitation thermique de ces atomes, mais nettement insuffisante puisqu'elle ne tient pas compte des vibrations internes qui sont très importantes.

Une étude spectroscopique des vibrations C-H permettrait d'ajouter aux éléments U_{ij} des tenseurs calculés une partie ΔU_{ij} non négligeable correspondant aux vibrations internes ; les termes $U_{ij} + \Delta U_{ij}$ représenteraient beaucoup mieux l'agitation thermique réelle [25] .

III - DENSITE DE DEFORMATION DANS LES LIAISONS

1) Méthode X - XHO [7] (Annexe 1)

A partir de l'expression (Ax-1-7), on constate que la densité de déformation

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho^{\text{PRO}}(\vec{r})$$

sera donnée, en termes de facteurs de structure par

$$\Delta F(H) = F(H) - F_{\text{coeur}}(H) - F_{\text{valence}}(H) \quad (\text{B-III-1})$$

Pour obtenir $\Delta F(H)$, il suffit donc d'introduire dans le calcul de $(F_{\text{coeur}}(H) + F_{\text{valence}}(H))$ les positions et facteurs de température atomiques déterminés en hauts indices et d'ôter à $F_{\text{obs}}(H)$ cette partie du facteur de structure qui est relative aux atomes considérés comme sphériques.

Cette méthode est à comparer à la méthode X-N qui combine les données recueillies aux Rayons X à celles recueillies aux neutrons.

En effet, la diffraction des neutrons fournit directement les positions des noyaux atomiques et les facteurs de température associés.

L'introduction de ces valeurs dans $F_{\text{coeur}}(H)$ et $F_{\text{valence}}(H)$ permet de déterminer $\Delta F(H)$ donc $\Delta\rho(\vec{r})$.

X-N

Ces deux méthodes X-N et X-X_{HO} semblent en bon accord bien que la résolution, c'est à dire la précision sur les densités électroniques calculées, semble plus faible dans le cas d'un traitement X-X que dans le cas d'un traitement X-N. Ceci se reflète dans les cartes de densité électronique comparées [7].

Il faut cependant noter qu'un problème se pose au niveau de l'accord des résultats dans la détermination des facteurs de température aux Rayons X et aux neutrons ; on constate en effet fréquemment que les facteurs de température donnés par les neutrons sont fortement anisotropes et plus faibles que ceux donnés par les Rayons X [10] .

2) Cartes de densité électronique X-X_{HO}

Plusieurs valeurs limites de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ont été essayées dans la méthode X-X_{HO}, les résultats numériques étant résumés dans le tableau 9.

Au cours du calcul, seul le facteur d'échelle est affiné à partir de sa valeur déterminée dans l'affinement en hauts ordres ; nous constatons qu'il évolue très peu, ce qui semble confirmer la cohérence des données recueillies aux Rayons X tout au long de l'expérience, et la validité des corrections apportées aux intensités diffractées.

Tableau 9 :

Evolution du facteur d'échelle et des facteurs de reliabilité
en fonction des valeurs limites de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

$\sin \theta/\lambda$ (\AA^{-1})	0,65	0,70	0,75	0,80
Nombre de réflexions	4704	5730	6898	8148
Facteur d'échelle	3,7404	3,7407	3,7408	3,7370
R(F ** 2)	0,068	0,069	0,069	0,069
WR(F ** 2)	0,089	0,089	0,088	0,089
G	11,5454	10,4492	9,5386	8,8013



Les cartes de densité électronique présentent des pics de densité dans les liaisons et ont été effectuées dans différents plans de section particuliers dans la molécule, plans que nous examinerons tour à tour, les contours étant à $0,05 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$.

a) Plan I : (Fig. 18)

Il s'agit du plan de l'énolate défini par les atomes C 21 - C 22 - C 23 .

Plusieurs remarques s'imposent :

Comme le notait déjà Coppens [7], [14], la densité électronique dans les liaisons C-C est plus importante que celle obtenue dans les liaisons C-O.

Ceci s'explique partiellement lorsque l'on considère la combinaison des orbitales de deux atomes A et B conduisant à la liaison; la fonction d'onde de la liaison s'écrit :

$$\Psi_{\text{(bond)}} = \Psi_A + \Psi_B \quad (\text{B-III-2})$$

et la densité électronique dans la liaison prend la forme :

$$\rho_{\text{(bond)}} = 2 (\Psi_A^2 + \Psi_B^2 + 2\Psi_A \Psi_B) \quad (\text{B-III-3})$$

puisque 2 électrons sont engagés dans la liaison.

C'est donc le terme de recouvrement $\Psi_A \Psi_B$ qui apparaît dans les cartes de densité de déformation.

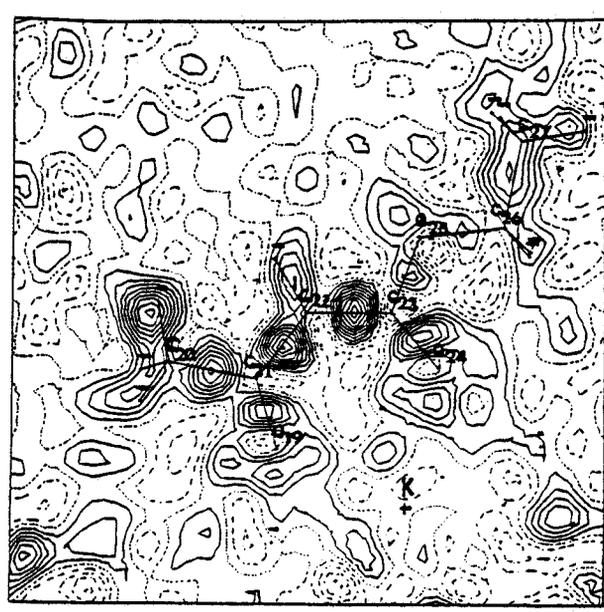
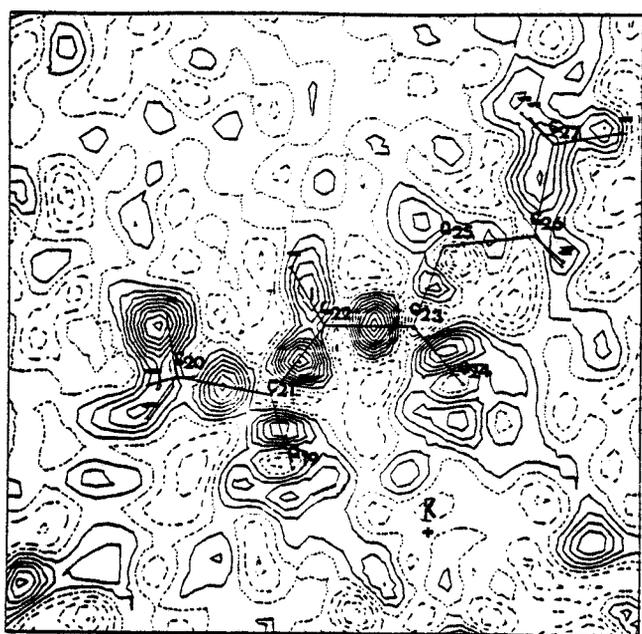
Or, chaque OA hybride Ψ_A et Ψ_B contribue avec un électron à la liaison ; lorsqu'on soustrait à la densité observée la partie correspondant à l'atome sphérique contenant 1 électron dans chaque orbitale hybride, le terme $\Psi_A \Psi_B$ apparaît.

C'est le cas du carbone qui contient bien un électron de valence par orbitale atomique de valence.

Mais dans le cas de l'oxygène qui possède 6 électrons de valence pour 4 orbitales, la partie relative à l'atome sphérique soustraite de $\rho_{\text{(bond)}}$ contient plus de 1 électron dans Ψ_A^2 et Ψ_B^2 ; il reste donc peu de densité électronique pour le terme de recouvrement, ce qui se vérifie sur les cartes.

0 | 2 Å

0 | 2 Å

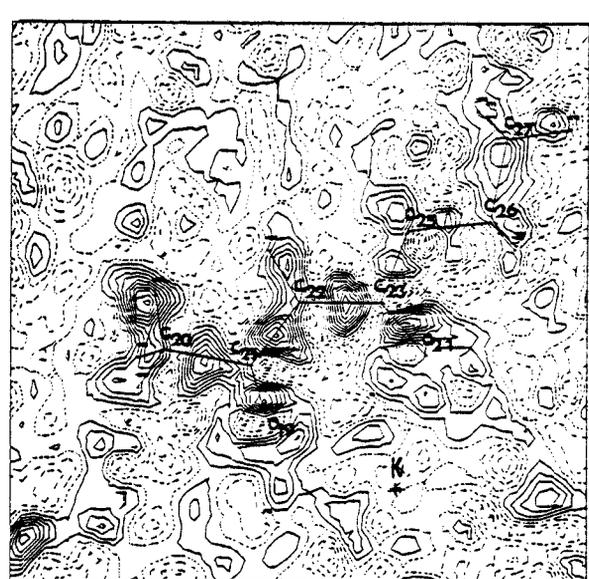
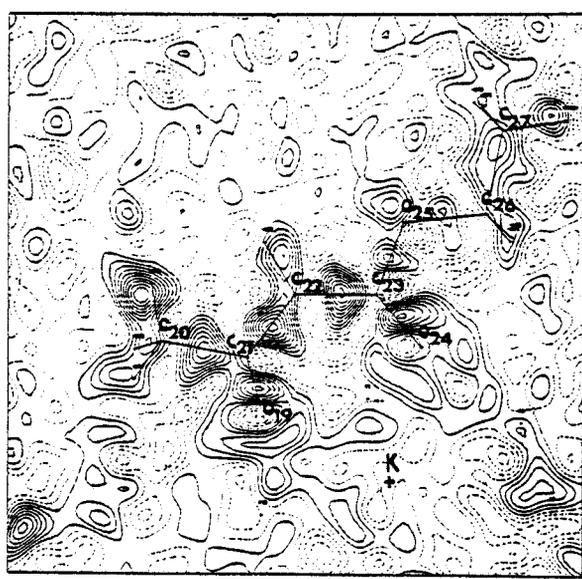


$$a : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.65 \text{ \AA}^{-1}$$

$$b : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.70 \text{ \AA}^{-1}$$

0 | 2 Å

0 | 2 Å



$$c : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$$

$$d : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.80 \text{ \AA}^{-1}$$



Fig. 18 : Plan de l'énolate (plan I) ; contours à $0.05 \text{ e}^{-}/\text{Å}^3$; pas de 0.2 Å pour les cartes a, b, d et de 0.1 Å pour la carte c

D'autre part, la densité électronique autour des atomes O19 et O24, caractéristique des doublets libres des atomes d'oxygène, prend une forme circulaire semblable à ce que déterminaient Coppens [14], et Griffin et Coppens [15]. De plus, une nette délocalisation de cette densité vers l'ion potassium apparaît dans ce plan pour les deux atomes d'oxygène.

En outre, on peut remarquer une différence entre la répartition de la densité électronique autour de ces deux atomes : l'atome O19 semble hybridé SP_2 alors que l'atome O24 semble hybridé SP, avec une densité électronique plus importante dans la liaison C23 - O24 que dans la liaison C21 - O19.

b) Plan II : (Fig. 19)

Ce plan est celui des atomes O19 - K - O24, et l'on retrouve l'effet de délocalisation de la densité électronique autour des atomes d'oxygène vers le potassium, ainsi que la forme caractéristique des doublets électroniques prise par la répartition de cette densité.

On note d'autre part l'apparition de pics de densité électronique résiduels proches du potassium, en constatant que lorsque le $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ augmente, l'un des pics tend à s'amenuiser et l'autre à se renforcer.

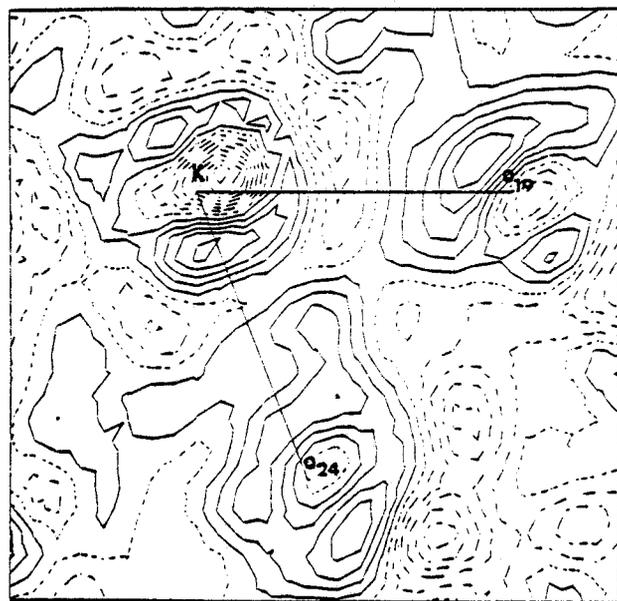
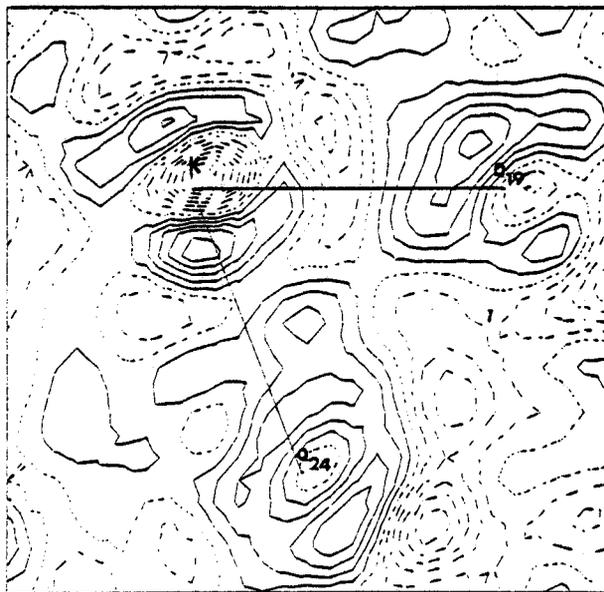
Pour un $\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0,70 \text{ \AA}^{-1}$, les 2 pics se rejoignent pour former une couronne autour du potassium.

On serait tenté d'attribuer l'origine de ces pics au phénomène d'anharmonicité. Une étude plus approfondie de ce problème est à envisager pour justifier le bien fondé de notre hypothèse.

c) Plans III et IV : (Fig. 20 et 21)

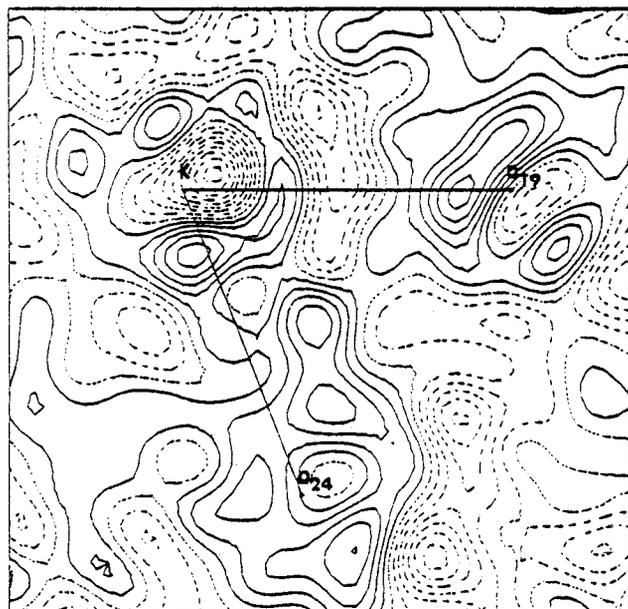
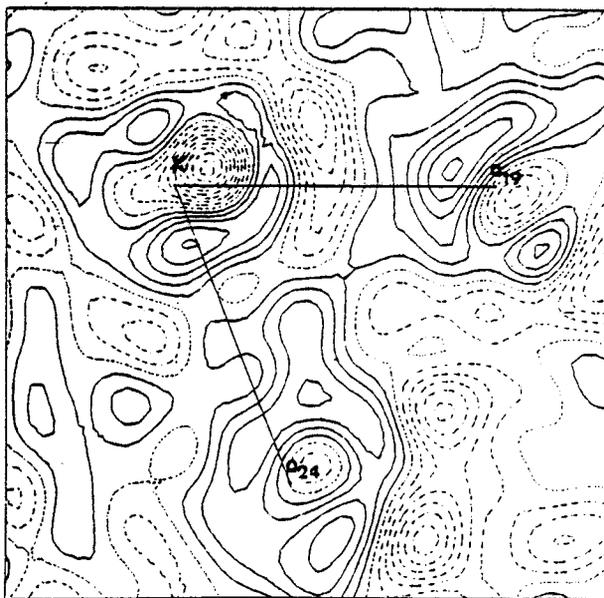
Ce sont les plans perpendiculaires au plan de l'énolate et contenant les liaisons C21 - O19 (plan III) et C23 - O24 (plan IV).

Dans ces plans, on retrouve la nette délocalisation de la densité électronique vers l'ion potassium ainsi que des différences importantes entre la hauteur des pics de densité autour de O19 et autour de O24 ; le pic de densité électronique autour de O19 est plus important, alors que la densité électronique dans la liaison C23 - O24 est plus grande que celle obtenue dans la liaison C21 - O19.



$$a : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.65 \text{ \AA}^{-1}$$

$$b : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.70 \text{ \AA}^{-1}$$

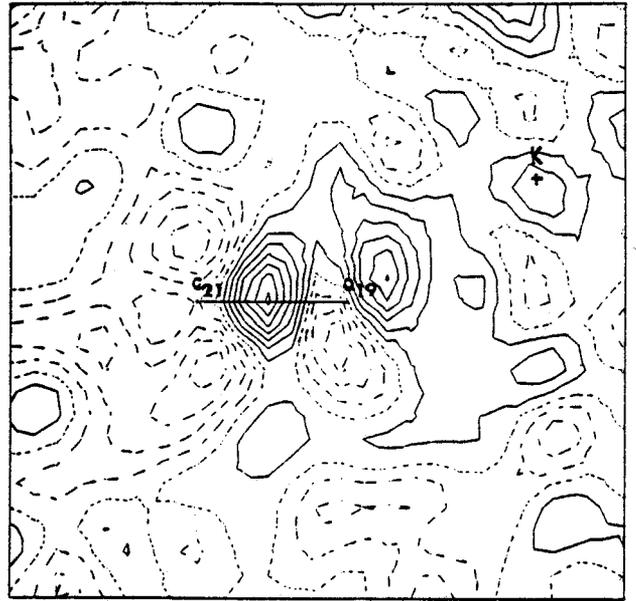
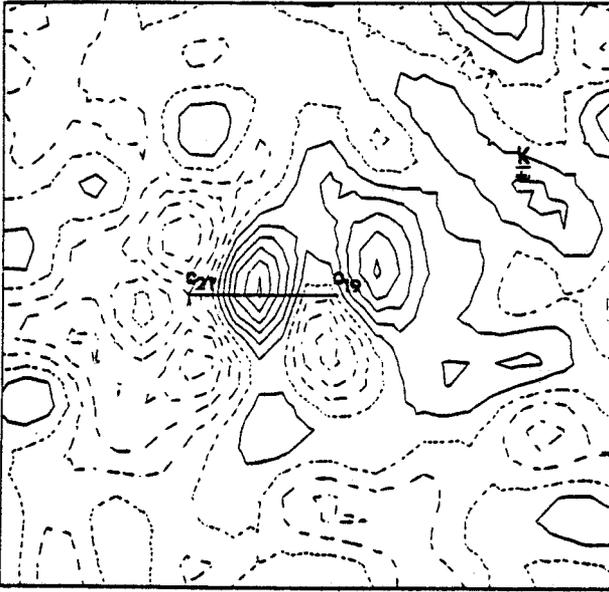
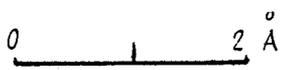


$$c : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$$

$$d : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.80 \text{ \AA}^{-1}$$

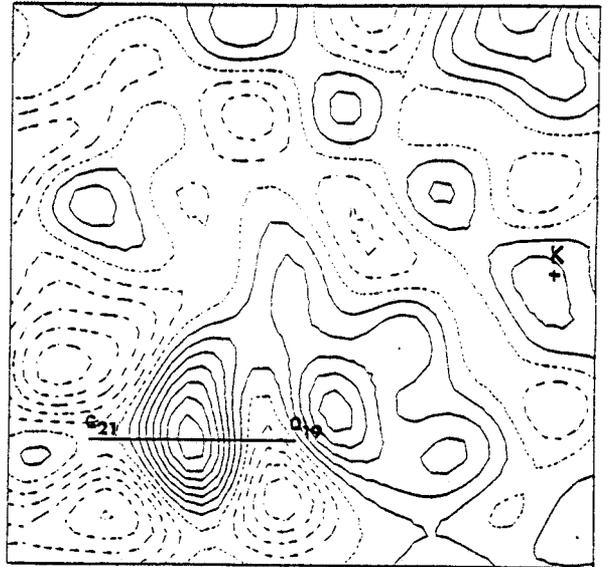
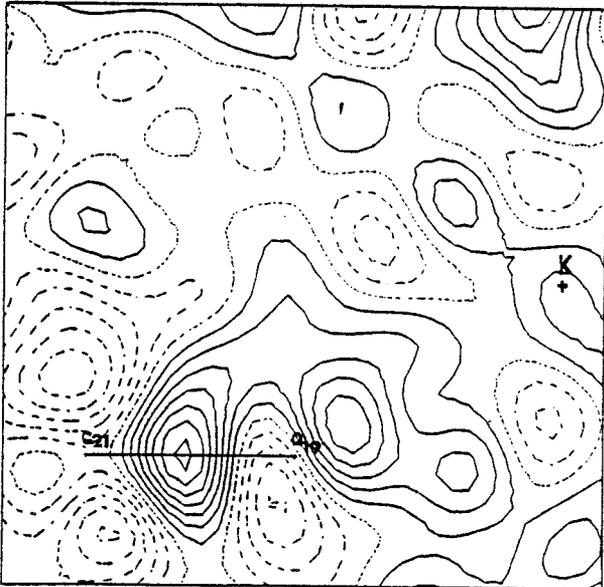
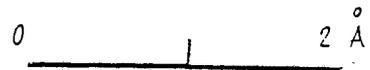
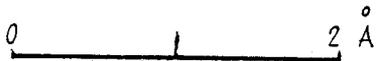


Fig. 19 : Plan 019-K-024 (plan II) ; contours à $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$;
 pas de 0.2 \AA pour a et b et de 0.1 \AA pour c et d



$$a : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.65 \text{ \AA}^{-1}$$

$$b : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.70 \text{ \AA}^{-1}$$

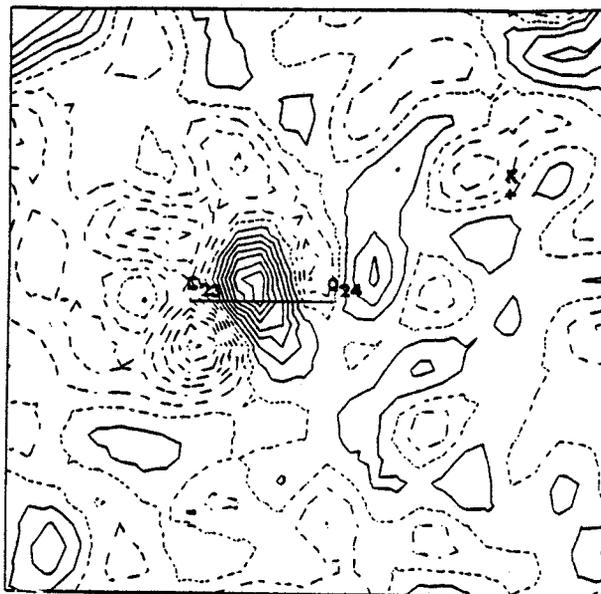
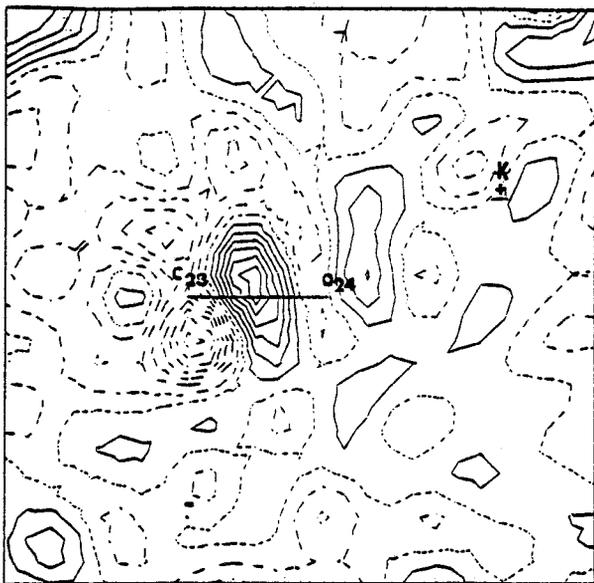
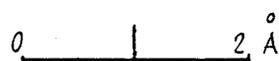
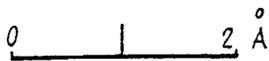


$$c : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$$

$$d : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.80 \text{ \AA}^{-1}$$

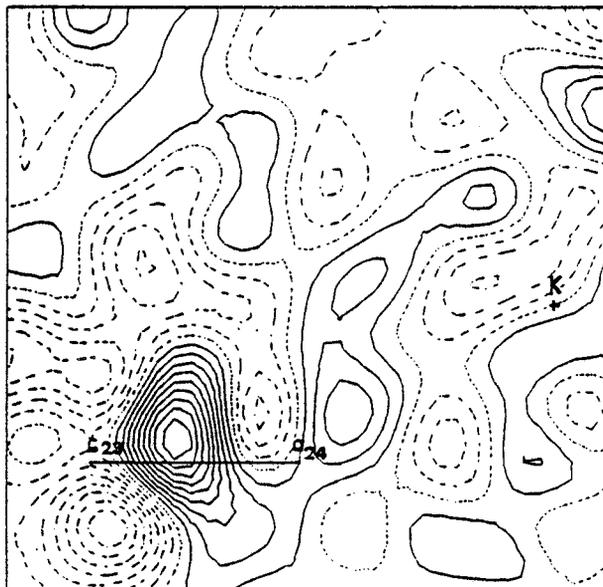
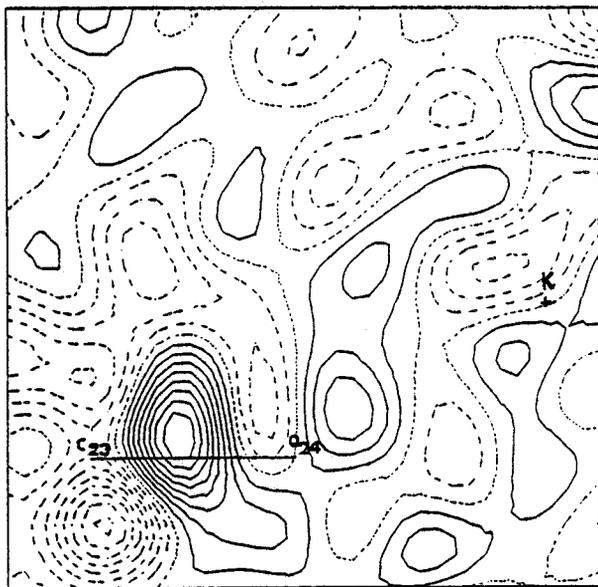
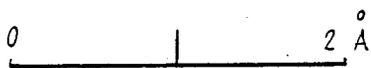


Fig. 20 : Plan perpendiculaire au plan C22-C21-019 et contenant la liaison C21-O19 (plan III) ; contours à $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; pas de 0.2 \AA pour a et b et de 0.1 \AA pour c et d.



$$a : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.65 \text{ \AA}^{-1}$$

$$b : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.70 \text{ \AA}^{-1}$$



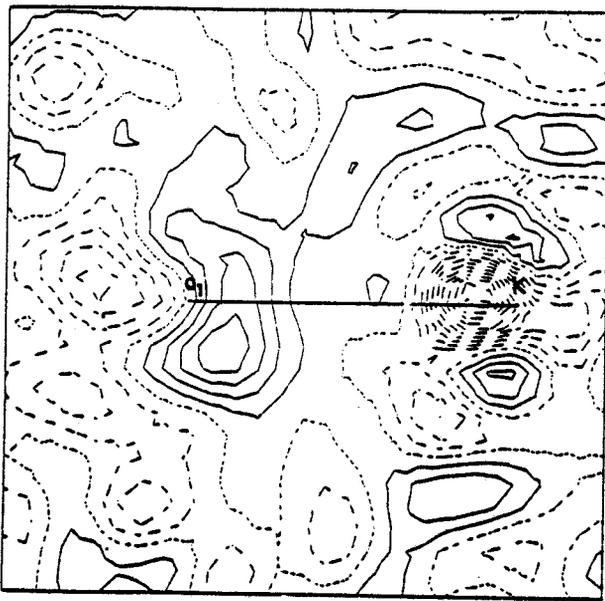
$$c : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$$

$$d : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.80 \text{ \AA}^{-1}$$



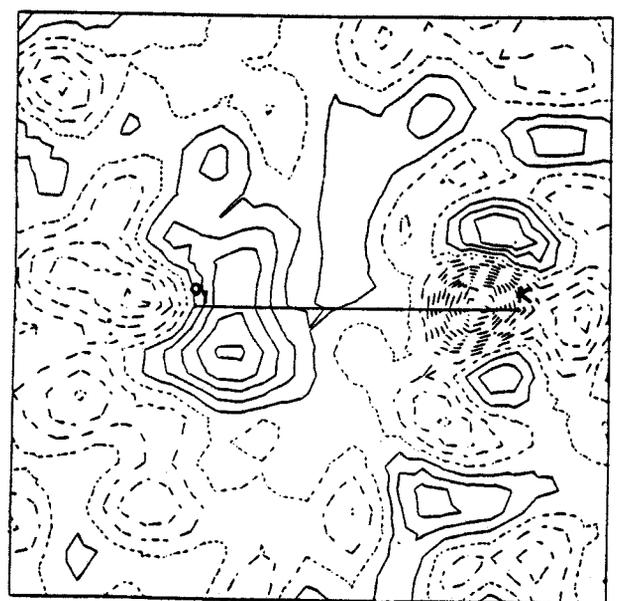
Fig. 21 : Plan perpendiculaire au plan C22-C23-O24 et contenant la liaison C23-O24 (plan IV) ; contours à $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; pas de 0.2 \AA pour a et b et de 0.1 \AA pour c et d.

0 2 Å



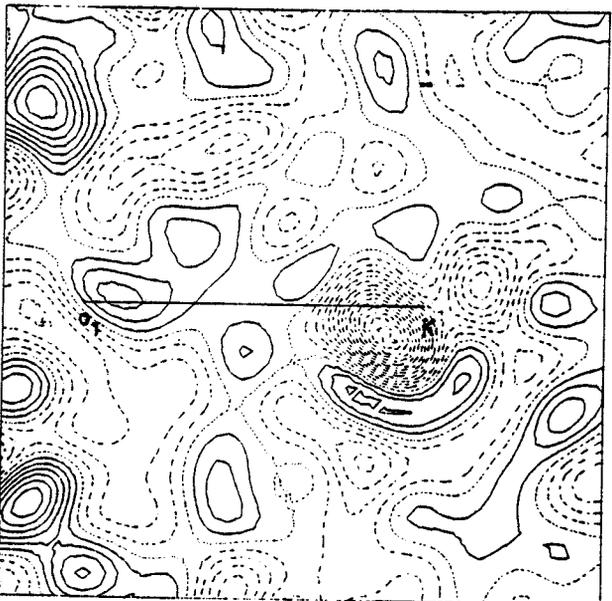
$$a : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.65 \text{ \AA}^{-1}$$

0 2 Å



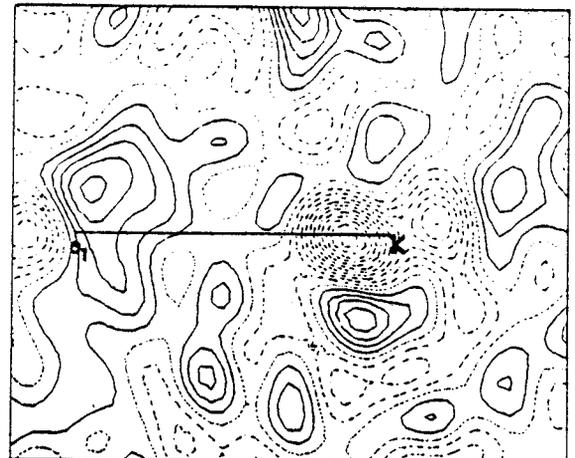
$$b : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.70 \text{ \AA}^{-1}$$

0 2 Å



$$c : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.80 \text{ \AA}^{-1}$$

0 2 Å



$$d : \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.85 \text{ \AA}^{-1}$$

BUS LILLE

Fig. 22 : Plan perpendiculaire au plan 01-K-C18 pour a, b, d et au plan 01-K-010 pour c ; contours à $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; pas de 0.2 \AA pour a et b et de 0.1 \AA pour c et d.

d) Plan V : (Fig. 22)

Ce plan est perpendiculaire au plan O1-K-C 18 formé par l'ion potassium et 2 atomes de la couronne voisins pour les cartes a, b et d et contient la liaison O1-K .

Le phénomène supposé d'harmonicité se retrouve autour de l'ion K^+ dans ce plan.

Comme pour les atomes d'oxygène de l'énolate, la délocalisation de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène O1 vers le potassium est nettement visible.

La carte c représente le plan perpendiculaire au plan formé par l'ion potassium et deux atomes d'oxygène de la couronne diamétralement opposé : O1 et O10 ; les remarques précédentes peuvent s'appliquer aux courbes obtenues dans ce plan.

e) Conclusion

Aucun pic de liaison n'apparaît sur les "liaisons" potassium-oxygène, que ce dans la direction des atomes d'oxygène de l'ion énolate et de la couronne. La cohésion de la molécule semble n'être due qu'à la délocalisation de la densité électronique autour de ces atomes d'oxygène vers le potassium, et aux forces électrostatiques mises en jeu.

On se lasse de tout, sauf de comprendre.

(Virgile)

CHAPITRE C

I - MODELES DE DEFORMATION

- 1) Réduction du nombre de types de déformation
- 2) Réduction du nombre de coefficients de population
- 3) Charges atomiques
- 4) Affinements avec les modèles de déformation

II - CARTES DE DEFORMATION

- 1) Déformation statique
- 2) Déformation dynamique
- 3) Densités résiduelles
- 4) Conclusion

III - MOMENT DIPOLAIRE DE LA MOLECULE

- 1) Moment dipolaire dans le système cristallin
- 2) Moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires
- 3) Orientation du moment dipolaire
- 4) Résultats expérimentaux



I - MODELES DE DEFORMATION

Les affinements ont été effectués en utilisant le modèle de Hansen - Coppens (Annexe 1), les réflexions dont la valeur de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ est inférieure à $0,65 \text{ \AA}^{-1}$, et à partir des paramètres de position et d'agitation thermiques déterminés par les affinements réalisés en hautes valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (chapitre B).

Pour les atomes d'hydrogène, les paramètres de position et d'agitation thermiques ont été fixés à leurs valeurs obtenues au chapitre B, et les coefficients de population du premier monopole fixés à 1 électron.

Tous les autres paramètres ont été affinés par moindres carrés.

1) Réduction du nombre de types de déformation

a) Contraintes sur les atomes de la couronne

En tenant compte du fait que le motif des 6 atomes C 18 - O 1 - C 2 - C 3 - O 4 - C 5 se répète 3 fois dans la couronne, les types de déformation ont été réduits de 18 à 6 pour cette partie de la molécule.

Cette considération de symétrie moléculaire a permis également de réduire le nombre de coefficients de population affinables ; on peut en effet admettre que les coefficients de population des multipoles des atomes C 6 à C 17 sont respectivement et périodiquement égaux à ceux des atomes C 18 à C 5 . Il suffit donc d'affiner les coefficients de population des atomes C 18 à C 5 et de reporter les valeurs obtenues sur les atomes contraints.

b) Contraintes sur les atomes de l'énolate

Dans cette partie de la molécule, les atomes C 20 et C 27 des groupements méthyl sont contraints à avoir même type de déformation, de même que les atomes C 21 , C 22 , C 23 .

Ces contraintes imposées permettent de réduire le nombre de types de déformation à 14.

2) Réduction du nombre de coefficients de population [18]

Les harmoniques sphériques utilisées dans le modèle de Hansen - Coppens (Ax 1-20-) sont fonctions des coordonnées dans des systèmes d'axes locaux orthogonaux, centrés sur les atomes, et sont rotationnellement invariantes ; un choix judicieux de l'orientation de ces systèmes en fonction des symétries moléculaires permet alors de réduire le nombre de coefficients $P_{\ell m}^{\pm}$ à affiner.

Chaque système d'axes locaux est centré sur l'atome A_j et défini par 3 autres atomes (A_i, A_k, A_l), dont les coordonnées sont connues dans la maille, de la façon suivante :

- les vecteurs $\vec{V}_1 = \overrightarrow{A_j A_i}$ et $\vec{V}_2 = \overrightarrow{A_k A_l}$ définissent le vecteur produit $\vec{V}_3 = \vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2$ orthogonal à \vec{V}_1 et \vec{V}_2 , le produit vectoriel $\vec{V}_2 = \vec{V}_3 \wedge \vec{V}_1$ est alors orthogonal à \vec{V}_1 et \vec{V}_3 et le trièdre $(\vec{V}_1, \vec{V}_2, \vec{V}_3)$ est direct.
- Ces vecteurs sont alors normés sous forme d'un système $(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3)$. Le système d'axes locaux $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})_j$ est défini comme une permutation circulaire de ces 3 vecteurs.

Cette permutation est choisie en fonction de la symétrie de la molécule et permet de garder constants et égaux à zéro certains coefficients de population $P_{\ell m}^{\pm}$.

Les composantes des vecteurs $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ sont connues dans le système cristallin $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ et stockées sous la forme d'une matrice D_j^1 qui nous permet d'écrire :

$$(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})_j = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) \times D_j^1 \tag{C-I-1}$$

Tout vecteur \vec{H} de composantes (h, k, l) dans le réseau réciproque s'écrira dans le système d'axes locaux $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})_j$:

$$\vec{H} = q_x \vec{i} + q_y \vec{j} + q_z \vec{k} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \tag{C-I-2}$$

et les composantes q_x, q_y, q_z de \vec{H} seront données par :

$$(q_x, q_y, q_z)_j = (h, k, l) \times D_j^1 \tag{C-I-3}$$

La transformation des indices (h,k,l) dans la base $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})_j$ étant connue, on peut déterminer la transformation des produits de ces indices pour tous ordres, et écrire par exemple :

$$(q_x^2, q_x q_y, q_x q_z, q_y^2, q_y q_z, q_z^2) = (h^2, hk, hl, k^2, k, l^2) \times D_j^2 \quad (C-I-4)$$

$$(q_x^3, q_x q_y, q_x^2 q_z, q_x q_y^2, \dots, q_z^3) = (h^3, h^2 k, h^2 l, hk^2, \dots, l^3) \times D_j^3 \quad (C-I-5)$$

A l'ordre ℓ , D_j^ℓ est une matrice carrée de dimension $\frac{(\ell+1)(\ell+2)}{2}$ et :

$$(q_x^\ell, q_x^{\ell-1} q_y, \dots, q_z^\ell) = (h^\ell, h^{\ell-1} k, \dots, l^\ell) D_j^\ell \quad (C-I-6)$$

Soit $S_{H\ell}$ la matrice qui définit les harmoniques sphériques $Y_{\ell m \pm}$ d'ordre ℓ , donc contenant $2\ell+1$ termes, en fonction des produits de coordonnées.

Cette matrice de $\frac{(\ell+1)(\ell+2)}{2}$ lignes et $(2\ell+1)$ colonnes conduit à l'équation

$$(Y_{\ell(-\ell)}, Y_{\ell(-\ell+1)}, \dots, Y_{\ell\ell}) = (q_x^\ell, q_x^{\ell-1} q_y, \dots, q_z^\ell) \times SH_\ell / q^\ell$$

avec $q^2 = q_x^2 + q_y^2 + q_z^2$ et d'après l'expression (C-I-7),

$$(Y_{\ell(-\ell)}, Y_{\ell(-\ell+1)}, \dots, Y_{\ell\ell}) = (h^\ell, h^{\ell-1} k, \dots, l^\ell) \times D_j^\ell \times SH_\ell / q^\ell \quad (C-I-8)$$

Pour chaque atome de l'unité asymétrique, les produits matriciels $D_j^\ell \times SH_\ell$ sont connus et fournissent donc les harmoniques sphériques en fonction des produits des indices (h,k,l) connus.

Les figures 23 et 24 correspondent au choix effectué pour la détermination de $(\vec{V}_1, \vec{V}_2, \vec{V}_3)$ pour chaque atome de l'unité asymétrique. Les axes $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})_j$ sont tels que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{k} \text{ soit parallèle à } \vec{V}_1 \\ \vec{j} \text{ soit parallèle à } \vec{V}_2 \\ \vec{i} \text{ soit parallèle à } \vec{V}_3 \end{array} \right.$$

Ce choix permet de fixer les valeurs des coefficients $P_{\ell m \pm}$ des harmoniques sphériques fonctions impaires de x à la valeur zéro.

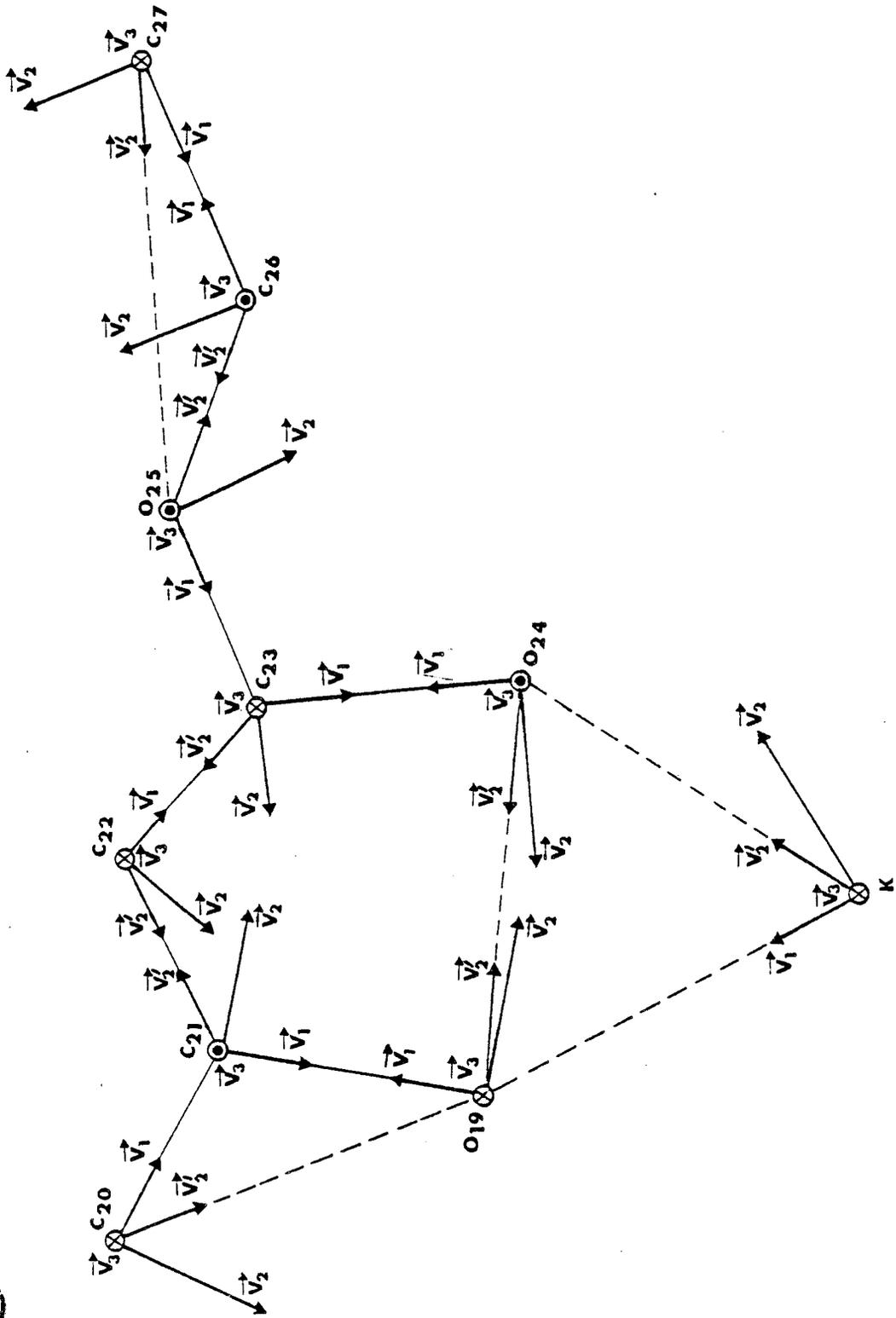


Fig. 23 : Systèmes d'axes locaux relatifs aux atomes de l'ion énolate

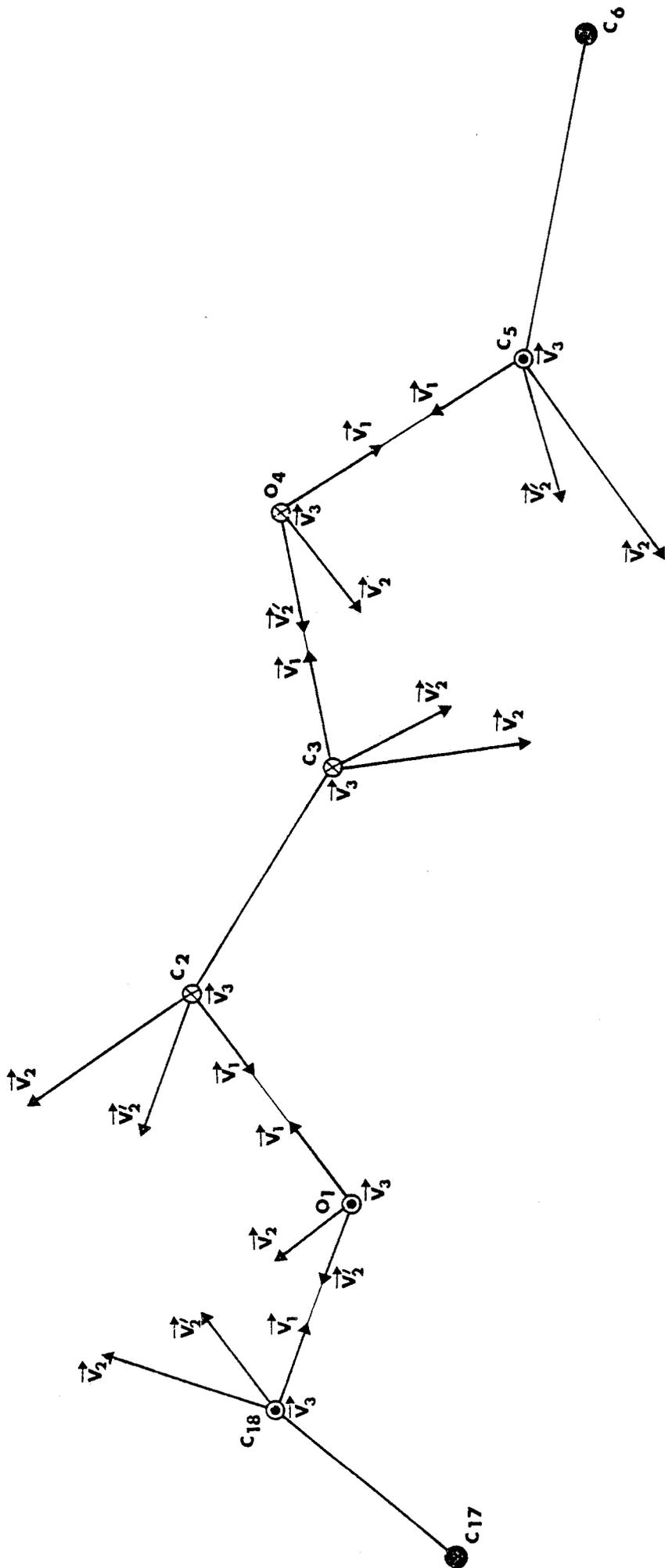


Fig. 24 : Systèmes d'axes locaux relatifs aux atomes de la couronne



Le tableau 10 donne la liste des coefficients $P_{lm \pm}$ affinables (notation : cf. annexe 1, tableau 11).

Il faut noter d'autre part que la neutralité électrique de la molécule est conservée lors des affinements.

En effet, le programme calcule dans un premier temps les variations des coefficients P_{kv} et P_{koo} (Ax-1-13) sans qu'aucune contrainte ne soit appliquée, détermine la valeur de la fonction $[\sum \omega(h) (F_{obs}(h) - F_{modèle}(h))^2]^{1/2}$ dans ces conditions, puis applique les contraintes sur les coefficients P_{kv} et P_{koo} exprimant que la somme des charges atomiques est constante dans la maille.

3) Charges atomiques

On remarque que l'intégration de l'équation (Ax-1-12) fournit la charge portée par l'atome j et que seuls les termes non nuls seront relatifs aux monopoles. On peut donc déterminer la charge atomique par

$$q_j = Z_j - (P_{jc} + P_{jv} + P_{joo}) \quad (C-I-9)$$

Z_j étant la charge du noyau de l'atome j .

Or d'après le choix des axes locaux effectué dans notre cas, $P_{joo} = 0$ donc

$$q_j = Z_j - (P_{jc} + P_{jv}) \quad (C-I-10)$$

Dans un premier temps, il suffit alors d'affiner les paramètres de positions et thermiques, les coefficients κ' et les coefficients de population du 1er monopole pour déterminer les charges atomiques.

Le tableau 11 présente les résultats de ce premier affinement.

Ceux-ci montrent que les atomes O19 et O24 portent la même charge excédentaire en électrons alors que les atomes C21 et C23 présentent pratiquement le même déficit électronique.

Les atomes de carbone des groupements méthyl, C20 et C27, portent une charge positive en électrons, ce qui rend probablement compte de l'environnement électronique dû aux atomes d'hydrogène de ces groupements. En effet,

Tableau 10 : Paramètres P_{lm} ± affiniabiles

1 : Paramètre affiné

0 : Paramètre fixé à 0

	M_1	N_2	10	11+	11-	20	21+	21-	22-	22+	30	31+	31-	32+	32-	33+	33-	40	41+	41-	42+	42-	43+	43-	44+	44-
C18 à C5	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	1	1	0	0	1	1	0
C6 à C17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O19 à C27	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	1	1	0	0	1	1	0
K	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	1	1	0	0	1	1	0



Tableau 11 : Charges atomiques

Atome	κ'	charge
C 18	1.0563	- 0.009
O 1	1.0431	- 0.015
C 2	1.0563	0.041
O 4	1.0431	- 0.105
C 5	1.0563	0.162
C 6	1.0563	- 0.101
O 7	1.0431	- 0.023
C 8	1.0563	- 0.104
C 9	1.0563	- 0.042
O 10	1.0431	- 0.036
C 11	1.0563	0.145
C 12	1.0563	0.025
O 13	1.0431	- 0.067
C 14	1.0563	0.015
C 15	1.0563	0.070
O 16	1.0431	- 0.075
C 17	1.0563	- 0.008
O 19	0.9903	- 0.495
C 20	1.0533	- 0.170
C 21	1.0660	0.409
C 22	1.0660	- 0.190
C 23	1.0660	0.345
O 24	0.9804	- 0.491
O 25	1.0431	- 0.086
C 26	1.0563	0.141
C 27	1.0533	- 0.258
K	1.2791	0.183

nous avons vu (chapitre B) que ces atomes d'hydrogène sont mal placés, ce qui induit une perturbation de la répartition de la densité électronique au niveau des liaisons C-H et certainement un déplacement de la densité électronique vers les atomes porteurs. L'agitation thermique importante des atomes d'hydrogène peut également contribuer à ce déplacement,

L'affinement montre par ailleurs que le potassium initialement supposé neutre, ayant donc un électron de valence, est en fait chargé positivement puisque le monopole ne contient plus que 0,183 électron. Ceci correspond parfaitement au fait que l'entité présente dans la molécule est bien l'ion K^+ .

Le coefficient de dilatation-contraction κ' de cet ion varie fortement en raison de la valeur pratiquement nulle du monopole à laquelle il est corrélé. Ceci nous a conduit à fixer la valeur de κ' à 1,2791 dans la suite des affinements et à imposer au coefficient de population M_1 du premier monopole d'être nul.

Les atomes de la couronne semblent former un ensemble neutre. On note toutefois que tous les atomes d'oxygène de la couronne portent une faible charge négative.

4) Affinements avec les modèles de déformation

Au cours de cette étape, les paramètres de position et thermiques, les coefficients d'expansion-contraction κ' et κ'' et les coefficients de population affinables (tableau 10) sont affinés par moindre carré en utilisant le carré du module des facteurs de structure, les paramètres de position et d'agitation thermique des atomes d'hydrogène sont fixés et la limite supérieure de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, égale à $0,65 \text{ \AA}^{-1}$, correspond à 4704 intensités prises en compte.

Le temps de calcul et l'espace mémoire sur ordinateur étant limités, tous les paramètres n'ont pu être affinés ensemble ; les affinements ont été réalisés en "scindant" la molécule en trois parties distinctes correspondant à :

- l'affinement des paramètres de la partie énolate ;
- l'affinement des paramètres des 6 atomes de la couronne non contraints ;
- l'affinement des paramètres des atomes de la couronne contraints et de l'ion potassium.

Ces trois parties du calcul constituent un cycle complet d'affinement des paramètres de la molécule et 15 cycles ont été nécessaires pour obtenir une bonne convergence et un facteur résiduel pondéré (Annexe 1) stabilisé :

$$\omega R (F^2) = 5,30 \%$$

Le "goodness of fit" obtenu :

$$G = 6,869$$

n'est pas excellent dans la mesure où la pondération utilisée,

$$\omega = \frac{1}{\sigma(|F_{\text{obs}}|^2)}$$

est identique à celle choisie dans les affinements en hauts indices (chapitre B).

Il semble que $\sigma(|F_{\text{obs}}|^2)$ soit trop faible pour les réflexions de bas indices, donc pour les intensités les plus fortes, qui ont de ce fait un poids trop important.

Il faudrait choisir une pondération différente, tenant compte des intensités fortes pour améliorer les valeurs de G et $\omega R(F^2)$.

II - CARTES DE DEFORMATION

1) Déformation statique

Les cartes de déformation statique représentent la densité électronique obtenue par différence entre la densité électronique calculée à partir des fonctions de déformation du modèle mathématique et des coefficients de population des multipôles déterminés par affinement suivant le modèle de Hansen-Coppens et la densité électronique calculée à partir du modèle de l'atome libre (atome sphérique).

Cette méthode s'efforce de déconvoluer l'agitation thermique de la densité électronique et conduit à une distribution de la densité électronique sensible aux fonctions employées dans le modèle de déformation.

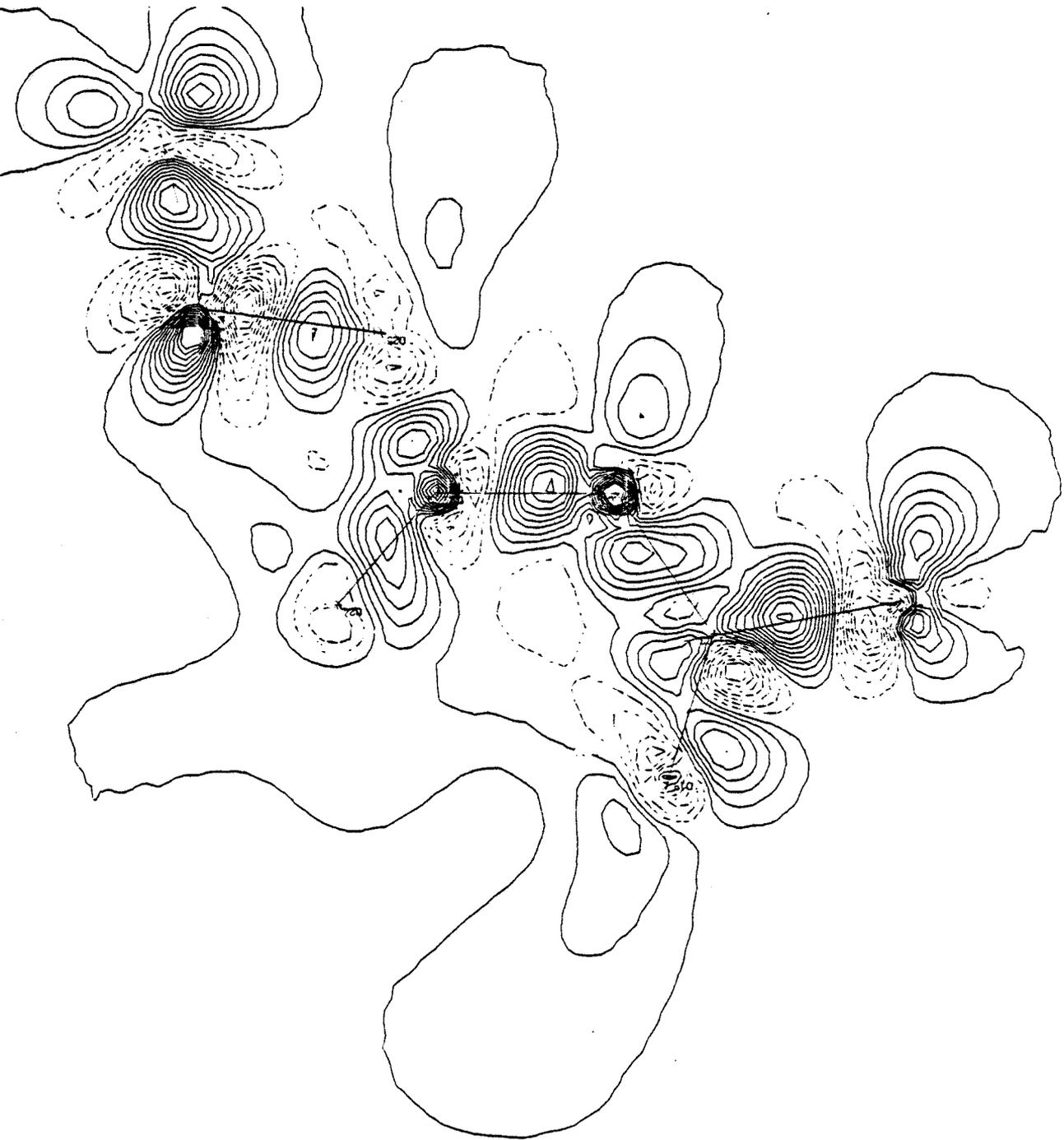


Fig. 25 : Densité statique dans le plan de l'énolate
pour $\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.65 \text{ \AA}^{-1}$



Il faut donc s'attendre à ce que les pics de densité obtenus dans ce calcul aient mêmes positions que ceux trouvés par la méthode expérimentale $X - X_{HO}$ ou en déformation dynamique (C-II-2) mais une forme différente et une hauteur plus élevée puisque l'agitation thermique n'intervient plus dans le calcul. La forme des pics de densité électronique représentatifs des hybridations sp , sp_2 et sp_3 des atomes de carbone porteurs d'atomes d'hydrogène doit apparaître dans les cartes de déformation statique.

Une première carte réalisée dans le plan de l'énolate (fig. 25) présente effectivement toutes ces caractéristiques ; on remarque pourtant qu'il subsiste de la densité électronique au niveau du coeur des atomes C 22 et C 23 en quantité non négligeable.

D'autre part, la hauteur des courbes de densité électronique autour des atomes d'oxygène O 19 et O 24 est faible et peu comparable à celle des courbes expérimentales (méthode $X - X_{HO}$).

En fait, l'examen des résultats obtenus nous permet de nous rendre compte que les positions et facteurs de Debye-Waller des atomes sont relativement éloignés de ceux déterminés par les affinements des réflexions de hauts indices.

Ceci s'explique aisément en notant que dans les affinements en modèle de déformation, nous n'avons utilisé que des réflexions dont le $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ est inférieur à $0,65 \text{ \AA}^{-1}$.

Or, les positions et facteurs de température ne sont déterminés avec précision qu'en fin d'affinements utilisant les réflexions de hauts ordres et, de même, les doublets électroniques des atomes d'oxygène qui diffractent loin dans l'espace réciproque sont représentés essentiellement dans les réflexions de hauts indices, il est donc nécessaire d'introduire dans les affinements des réflexions dont le $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ est supérieur à $0,65 \text{ \AA}^{-1}$.

Afin de rendre compte des positions, des paramètres d'agitation thermique et des doublets libres des atomes d'oxygène, nous avons augmenté le seuil en $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ jusqu'à la valeur $0,75 \text{ \AA}^{-1}$; mais les limites en temps de calcul imposées par l'ordinateur nous ont amenés à réduire le nombre de réflexions utilisées, en agissant sur le seuil : $n \cdot \sigma(I)$ à partir duquel l'intensité de la réflexion est prise en compte dans le calcul.

Nous nous sommes fixés un seuil égal à $14,5 \sigma (I)$ qui correspond à 4307 réflexions utilisées dans le calcul.

D'autre part, les problèmes rencontrés au niveau des atomes C21, C22 et C23 nous ont conduit à différencier les types de déformation de ces atomes et à introduire deux ensembles de paramètres (κ' , κ'') relatifs à C22 et C23.

Dès le début des affinements, nous constatons que les positions et facteurs de température tendent tous vers les valeurs trouvés dans les affinements en hautes valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. En fin d'affinement, il subsiste très peu d'écart entre ces ensembles de valeurs.

Certains points restent cependant à souligner :

- le facteur résiduel pondéré calculé dans ces conditions a augmenté par rapport aux affinements précédents et a pris une valeur $\omega R(F^2) = 5,81 \%$ qui peut être en partie due au fait que l'on diminue le nombre de réflexions utilisées dans le calcul, alors que l'on augmente le nombre de paramètres variables, mais laisse aussi supposer que les affinements convergent difficilement et qu'il faudrait pouvoir encore augmenter le seuil $\frac{\sin \theta}{\lambda}$;

- l'atome C22, porteur d'un seul atome d'hydrogène dont la position est mal définie (chapitre B), porte une charge de 2,241 électrons nettement excessive.

Les valeurs élevées des coefficients de population des dipôles de cet atome ne suffisent pas à atténuer cet excès de charge comme le montrent les cartes de densité statique obtenues à partir des coefficients de population des multipôles de la molécule (tableau 12).

2) Cartes de déformation statique

a) Plan I (fig. 26)

Exception faite de l'atome C22 sur lequel subsiste de la densité électronique, les courbes de densité électronique dans les liaisons carbone-carbone de l'ion énolate présentent les mêmes caractéristiques que les courbes expérimentales (chapitre B) en remarquant toutefois que les pics ont une hauteur supérieure dans ces liaisons ; par contre la hauteur des pics des liaisons carbone-oxygène (C21 - O19 et C23 - O24 en particulier)

Tableau 12 : Valeurs des coefficients d'expansion-contraction et des coefficients de population des multipoles pour chaque atome

Atome	κ^1	κ''	MI	Charge	11+	11-	20	21-	22-	30	31-	32+	33-	40	41-	42+	43-	44+
C 18	1.01627	1.16138	3.625	.375	.162	-.252	-.309	-.244	.092	.410	-.133	.009	-.307	.141	.041	.015	.153	.163
O 1	.97004	.6047	6.369	-.369	.356	.242	-.007	.093	-.196	.224	.162	-.010	.202	.257	.138	-.057	-.004	.228
C 2	1.03422	1.1780	3.691	.309	.055	-.212	-.219	-.205	.113	.262	.035	-.049	-.291	-.010	.083	-.043	-.206	-.023
C 3	1.01245	1.1768	3.904	.096	.056	-.224	-.315	-.119	.070	.375	-.026	-.056	-.261	.143	.081	.041	.110	-.081
O 4	.96976	1.02895	6.294	-.294	.016	-.071	-.030	-.131	-.005	.158	-.031	.077	.057	.056	.006	-.025	-.019	-.013
C 5	.99734	1.16606	4.083	-.083	.074	-.199	-.117	.033	.024	.336	.073	-.091	-.302	-.039	.064	-.034	.297	.027
O 19	.95496	.40662	6.362	-.362	-1.046	-.137	.045	-.751	.768	-.563	-1.315	.139	-.465	.832	-1.491	.123	-.718	.159
C 20	.96147	1.0615	3.831	.179	.122	-.291	-.102	-.010	-.026	.366	-.156	.070	-.261	.124	-.049	-.101	.195	-.069
C 21	.94073	.82538	3.987	.013	.119	-.001	.019	.018	-.326	.512	.227	.360	-.215	-.020	-.040	-.323	.243	-.080
C 22	.83186	1.00878	6.241	-.241	.134	.099	.148	-.028	-.307	.323	-.016	.215	.042	.136	-.198	.137	-.044	.056
C 23	.95712	.91434	4.066	-.066	-.270	.270	.024	-.044	-.232	.494	-.002	.329	-.024	-.109	-.208	-.219	.077	.075
O 24	.98132	.40003	6.023	-.023	.613	-.636	-.007	-1.102	-.123	-.505	-.722	-.091	-.278	-.082	.198	.588	-.127	.012
O 25	.99010	.68840	5.582	.418	-.257	.132	-.114	.092	-.194	-.339	-.056	-.274	-.025	-.299	-.187	-.315	.229	-.192
C 26	.94179	1.16188	4.477	-.477	-.040	-.256	-.021	.136	.063	.348	-.082	.106	.376	.036	.111	-.007	-.241	.108
C 27	.96147	1.0615	4.558	-.558	.056	-.202	.143	-.085	-.093	.488	-.045	.064	-.171	.154	-.098	-.119	.141	-.007
K	1.2791	.4016	0.000	+ 1.00	-.053	-.071	.039	.238	.105	-.086	.047	-.033	.095	.186	.026	.025	-.040	-.001



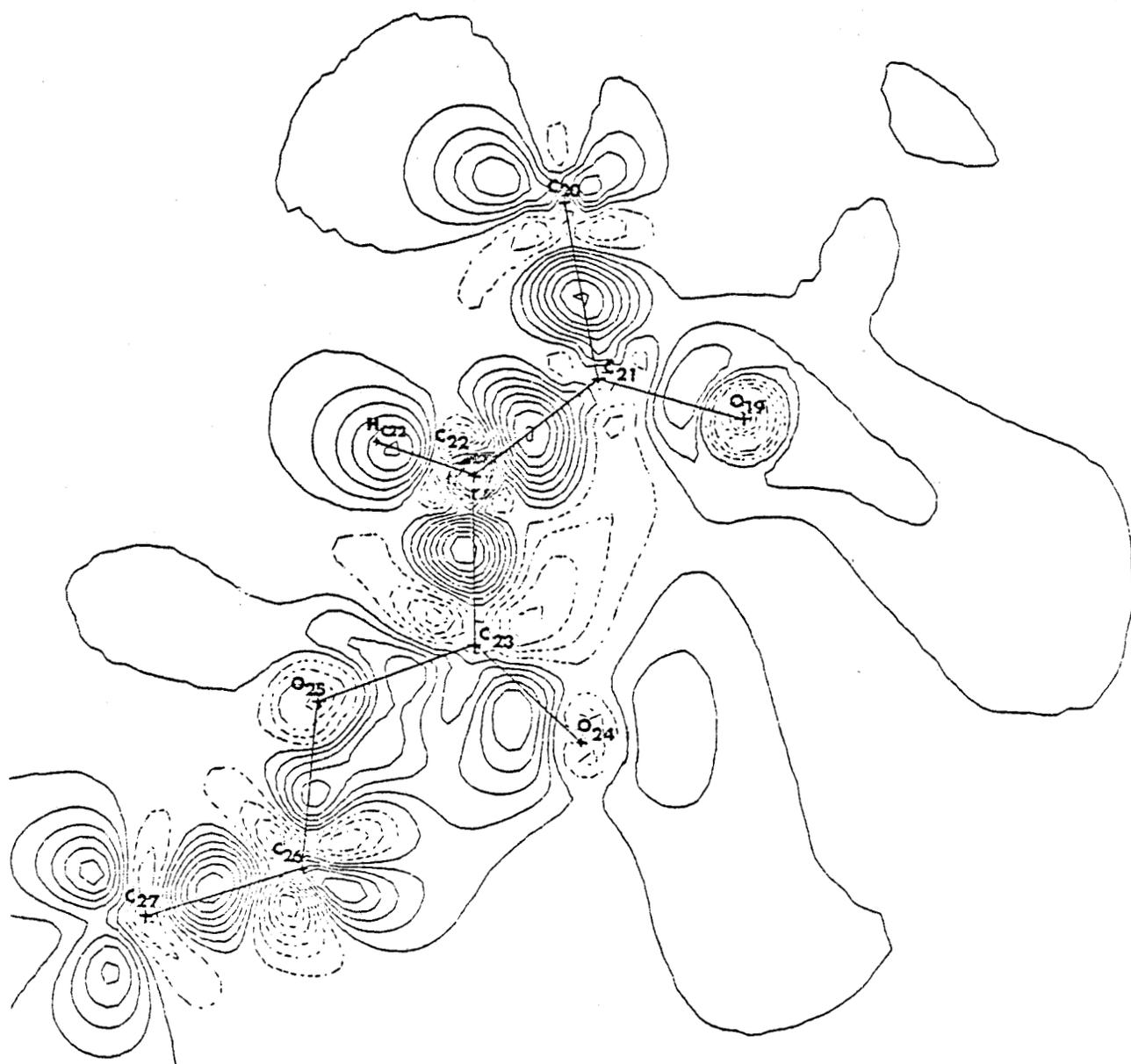


Fig. 26 : Densité statique dans le plan de l'énolate ;
 $\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$, contours à $0.05 e^{-} / \text{\AA}^3$



est inférieure à celle des pics des courbes expérimentales. La délocalisation de la densité électronique autour des atomes O 19 et O 24 est bien mise en évidence, malgré une hauteur de pics relativement faible, ce qui est contraire aux résultats prévus (C-II-1).

Le doublet électronique de l'atome O 25 est également mal représenté dans cette carte.

Ces remarques concernant la hauteur des pics de densité électronique dans les liaisons carbone-oxygène et la représentation des doublets électroniques ne font que confirmer ce que nous avons vu dans le chapitre A : l'information relative aux doublets électroniques des atomes d'oxygène est contenue dans les réflexions de hauts indices ; ces réflexions n'étant pas incluses dans mes calculs, les résultats sont entachés de fortes erreurs qui se répercutent sur la hauteur des pics de densité électronique autour des atomes d'oxygène.

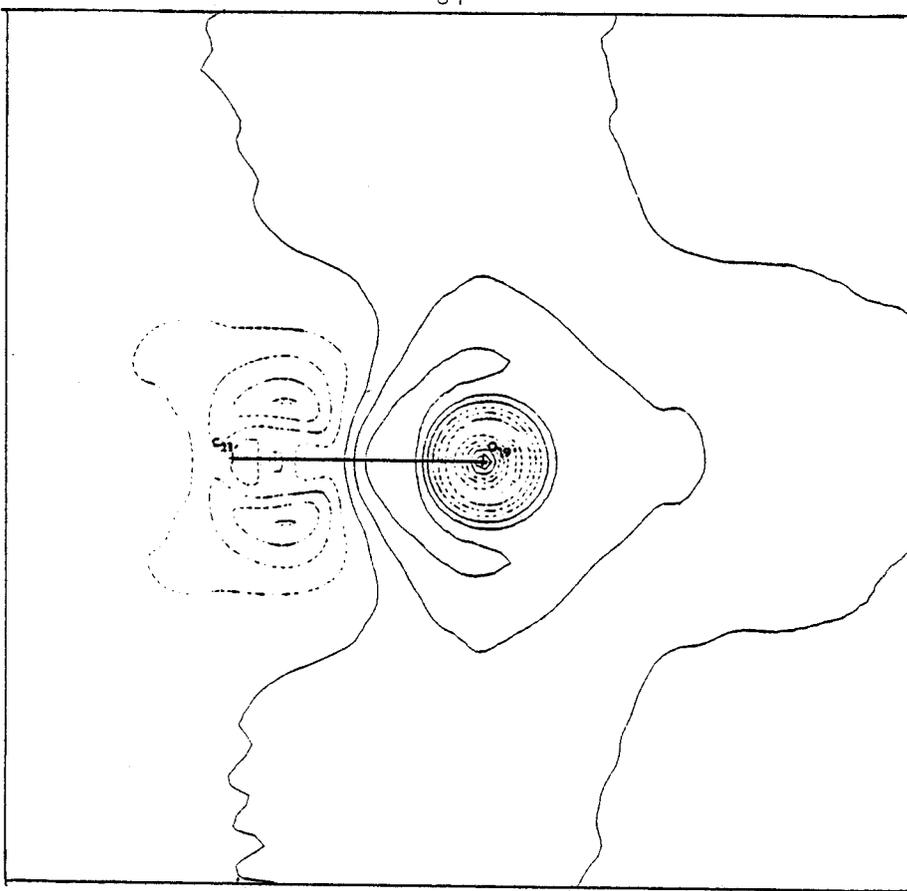
b) Plans III et IV (fig. 27)

Dans ces plans, la délocalisation de la densité électronique autour des atomes d'oxygène O 19 et O 24 est bien représentée et apparaît de façon plus importante autour de l'atome O 24. La hauteur des pics est également faible par rapport à la hauteur des pics de densité électronique obtenus par la méthode expérimentale. Cette contradiction avec les résultats prévisibles s'explique certainement en tenant compte des considérations faites précédemment (C-II-2a).

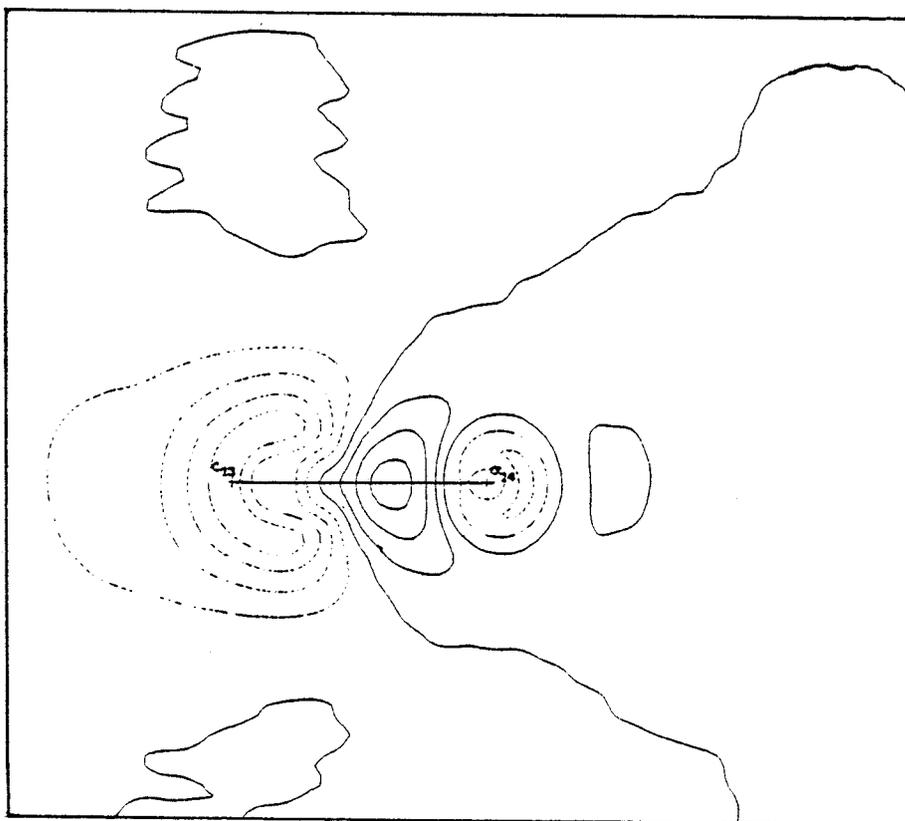
c) Plans II et V (fig. 28)

Dans le plan O 19 - K - O 24, la répartition de la densité électronique est semblable à celle déterminée expérimentalement, mais on note toutefois un pic de densité électronique entre l'ion potassium et l'atome O 24 ; ce pic peu représenté dans les cartes de densité électronique expérimentales pourrait être interprété comme un pic de densité de liaison.

Dans le plan V, aucun pic de densité électronique de liaison n'apparaît entre l'ion K^+ et l'atome d'oxygène O 1, ce qui est également observé dans les cartes de densité électronique expérimentales.



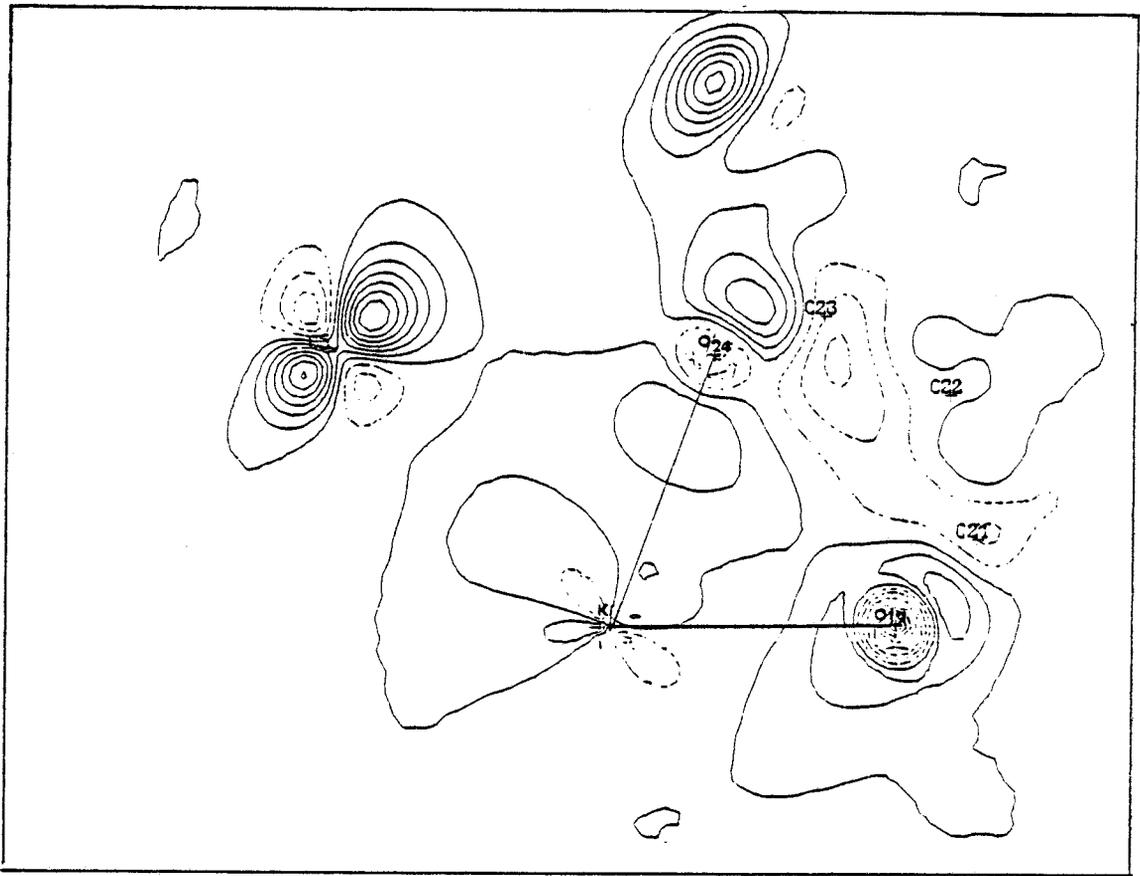
a : plan III



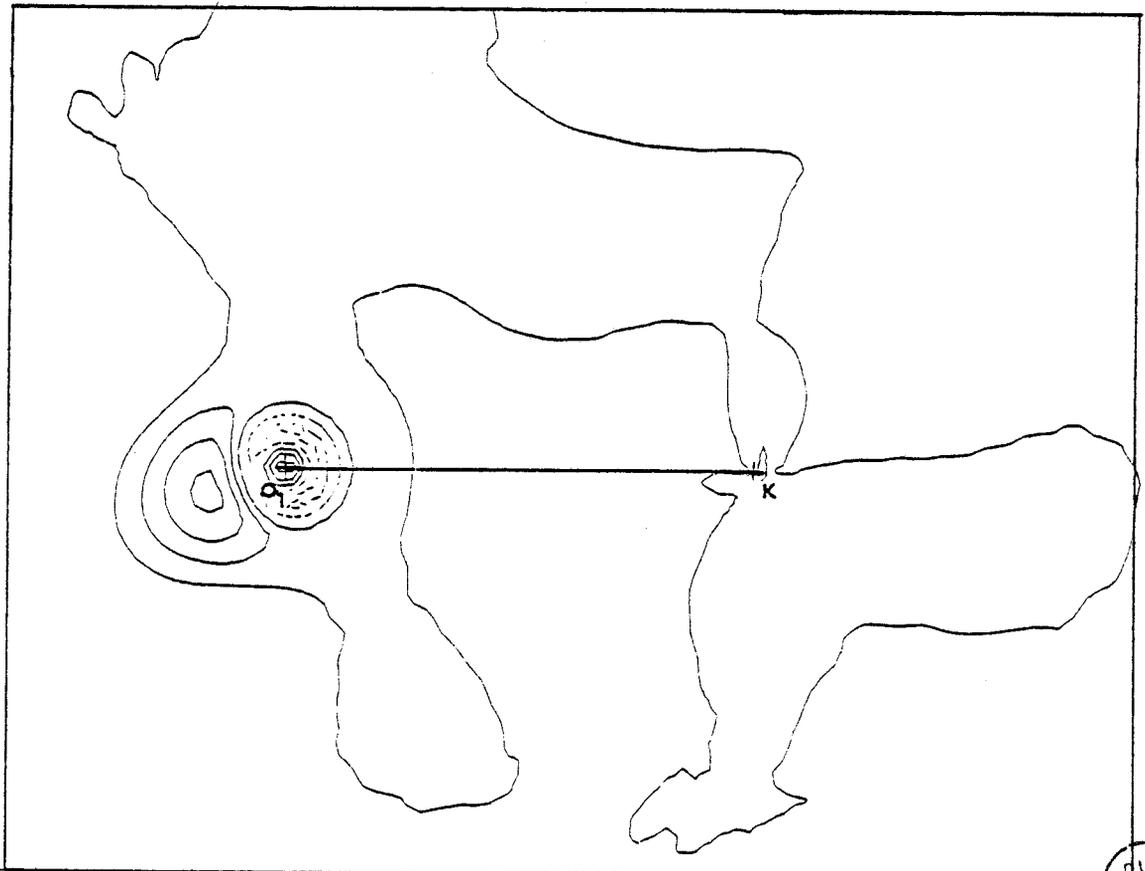
b : plan IV

Fig. 27 : Densité statique dans les plans III et IV ;
 $\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$, contours à $0.05 \cdot e^{-1/\text{\AA}^3}$





a : plan II



b : plan V



Fig. 28 : Densité statique dans les plans II et V ;
 $\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$, contours à $0.05 e^{-} / \text{\AA}^3$

2) Déformation dynamique (fig. 29, 30, 31)

Les cartes de déformation dynamique sont obtenues à partir de la série différence entre les facteurs de structures calculés par le modèle de déformation (égaux aux erreurs près aux facteurs de structure observés) et les facteurs de structure calculés avec le modèle des atomes sphériques.

La densité électronique obtenue doit être directement comparable aux distributions électroniques $X - X_{HO}$ puisque affectée de l'agitation thermique.

On observe effectivement une similitude dans les courbes de densité électronique tracées dans les différents plans définis au chapitre B, (fig. 29, 30 et 31) mais on constate que la hauteur des pics de densité obtenus de cette façon est plus faible.

Les doublets électroniques des atomes d'oxygène apparaissent de façon beaucoup moins nette que par la méthode $X - X_{HO}$ ce qui tend à prouver que notre limite en $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ est trop faible pour rendre compte, par le calcul selon le modèle de développement multipolaire, de la répartition de la densité électronique qui leur est due.

3) Densités résiduelles

Les cartes de densité résiduelle représentent la densité électronique obtenue à partir des séries différences entre les facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés selon le modèle de HANSEN-COPPENS.

Si le modèle est représentatif de la déformation, très peu de densité électronique doit apparaître, et les pics obtenus sont alors de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale.

Ces cartes représentent donc un critère de validité du modèle de déformation choisi.

a) Plan I (fig. 32)

La carte de densité électronique résiduelle tracée dans le plan de l'énolate montre que le problème posé par les fluctuations des valeurs des charges et des coefficients de population des multipoles au cours des affinements en modèle de déformation n'a pas été entièrement résolu par l'introduction

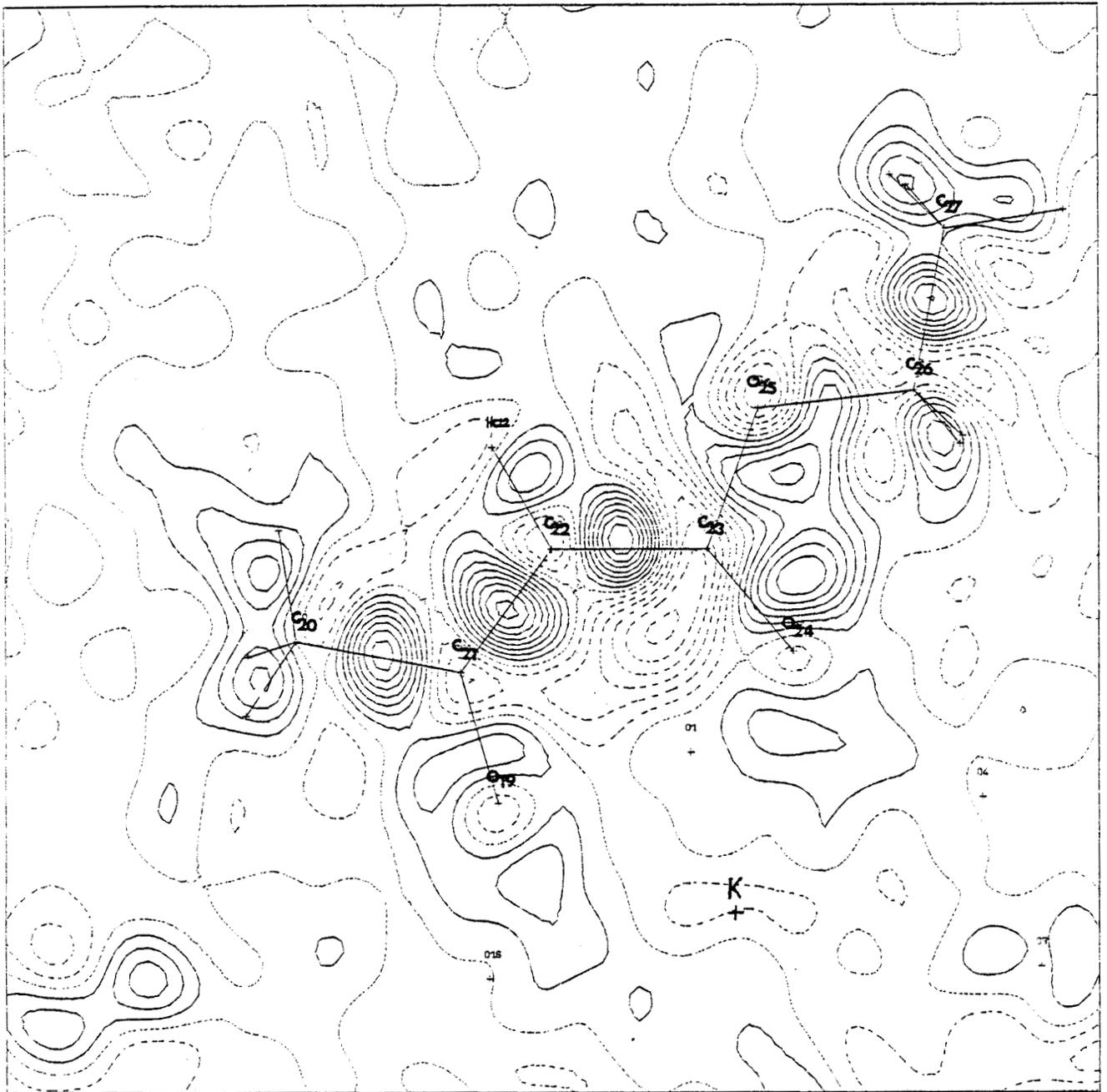
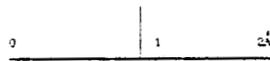
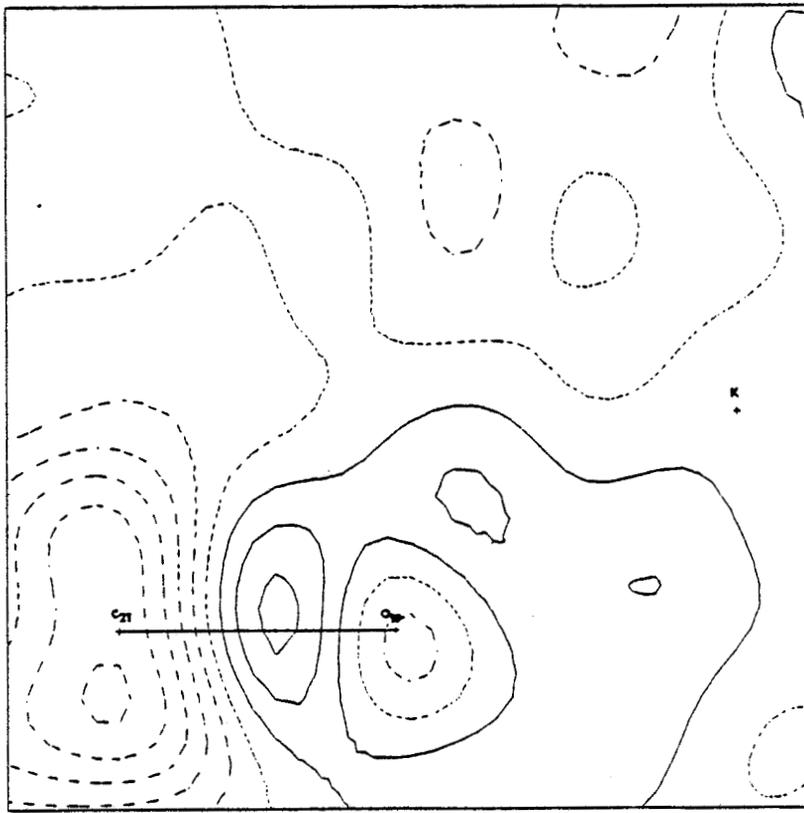


Fig. 29 : Déformation dynamique dans le plan I ;
 $\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$; contours à $0.05 \text{ e}^{-}/\text{\AA}^3$, pas de 0.1 \AA



2 Å
0



a : plan III

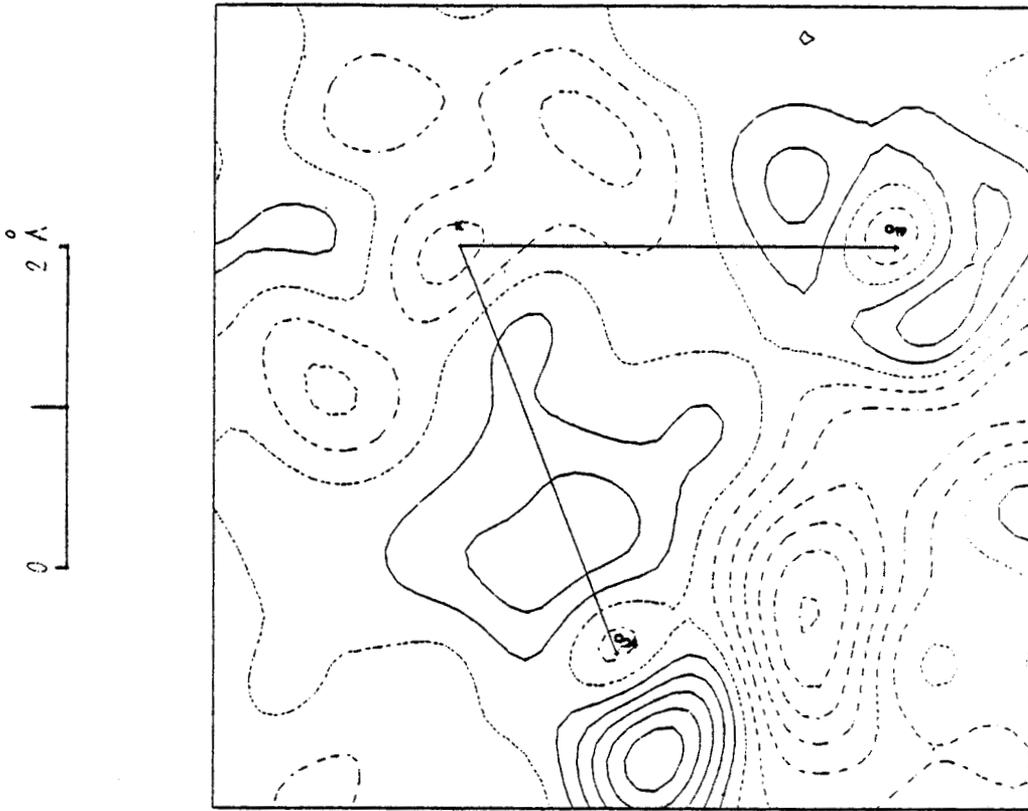
2 Å
0



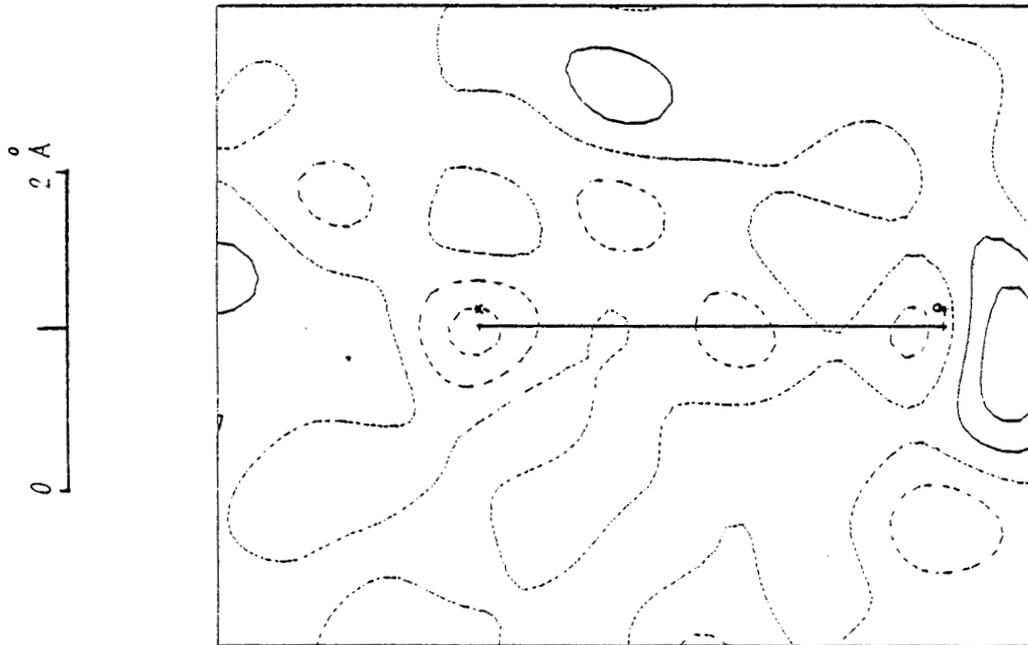
b : plan IV

BUS
LILLE

Fig. 30 : Densité dynamique dans les plans III et IV ;
 $\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$, contours $\bar{\alpha} 0.05 \text{ e}^{-}/\text{\AA}^3$, pas de 0.1 \AA



a : plan II



b : plan V

Fig. 31 : Densité dynamique dans les plans II et V ;
 $\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$, contours $\bar{\alpha} 0.05 \text{ e}^{-}/\text{\AA}^3$, pas de 0.1 \AA



de réflexions de hauts indices (II-1). En effet, il subsiste des pics de densité électronique de hauteur non négligeable ($0,2 e^- / \text{Å}^3$) en particulier au niveau des atomes C23 et O24 dont les charges trouvées (tableau 12) semblent éloignées des valeurs réelles ; la série différence effectuée rend compte de cet écart et laisse subsister des pics de densité de hauteur élevée qui peuvent s'interpréter d'une part par le fait qu'il aurait fallu introduire des réflexions d'indices élevés et conserver les réflexions faibles que nous avons dû ôter en raison des limites de temps de calcul sur ordinateur, d'autre part par le fait que le développement selon le modèle de Hansen-Coppens n'est peut-être pas suffisamment flexible pour s'adapter aux types de liaisons concernées (liaisons ioniques et liaisons de type complexe).

Il faut cependant noter que la densité résiduelle autour de la liaison C21 - O19 est de l'ordre de l'erreur expérimentale, ce qui laisse supposer que les charges et coefficients de population obtenus sont corrects, ce qui correspond au fait qu'au cours des affinements, ces valeurs n'ont subi que très peu de fluctuations.

Les pics résiduels autour des atomes C20 et C27 et au niveau des atomes d'hydrogène sont probablement dus au mauvais positionnement et aux valeurs imprécises des facteurs de température des atomes d'hydrogène qui sont corrélées (annexe 1) à la valeur prise par la charge de ces atomes (fixée à 1 électron dans le cas présent).

Hors de ces zones, les courbes de densité résiduelle demeurent de l'ordre de l'erreur expérimentale : de $0,05$ à $0,1 e^- / \text{Å}^3$.

b) Plans III et IV (fig. 33)

Dans le plan III perpendiculaire au plan C22 - C21 - O19 et contenant la liaison C21 - O19, la hauteur des pics de densité résiduelle est de l'ordre de l'erreur expérimentale même au niveau de la liaison, comme nous l'avons constaté dans le plan de l'énolate ; par contre, dans le plan perpendiculaire à C22 - C23 - O24 et contenant la liaison C23 - O24, la hauteur des pics, qui couvrent toute la liaison, atteint une valeur de $0,2 e^- / \text{Å}^3$ correspondant à la valeur maximum trouvée au niveau de cette liaison dans le plan de l'énolate.

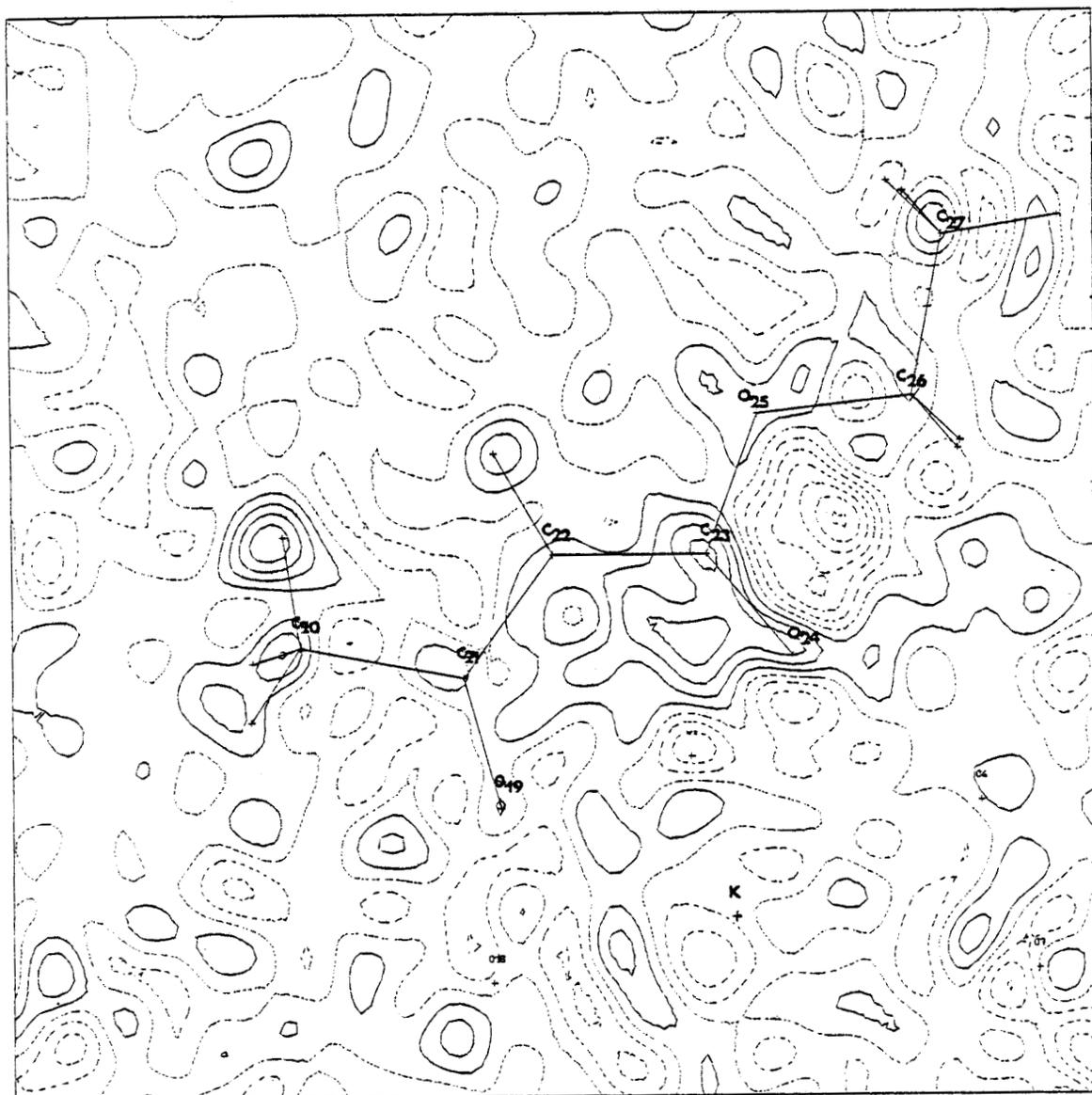
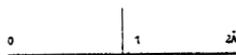
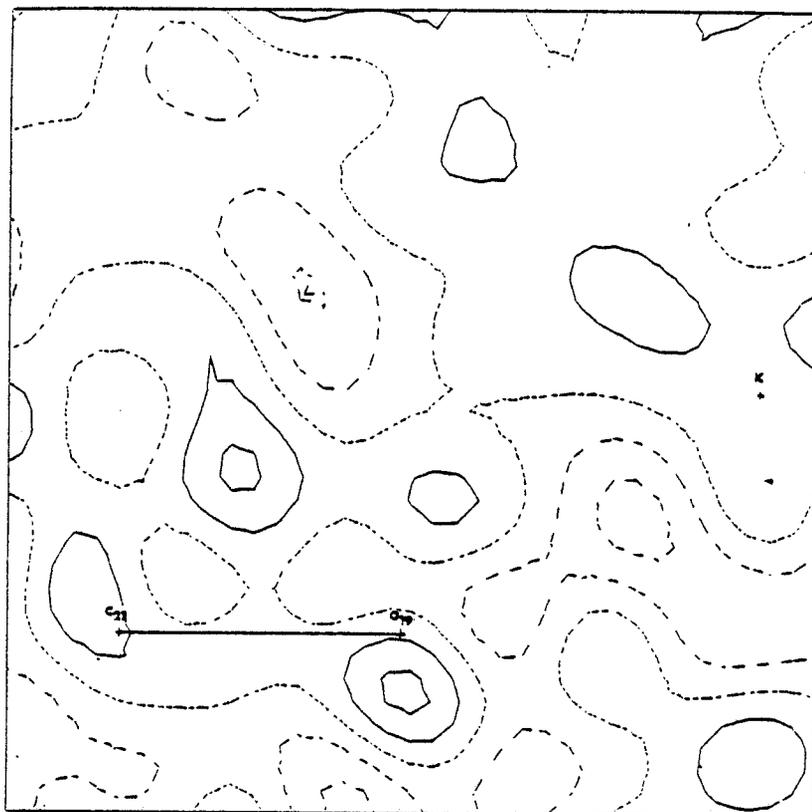
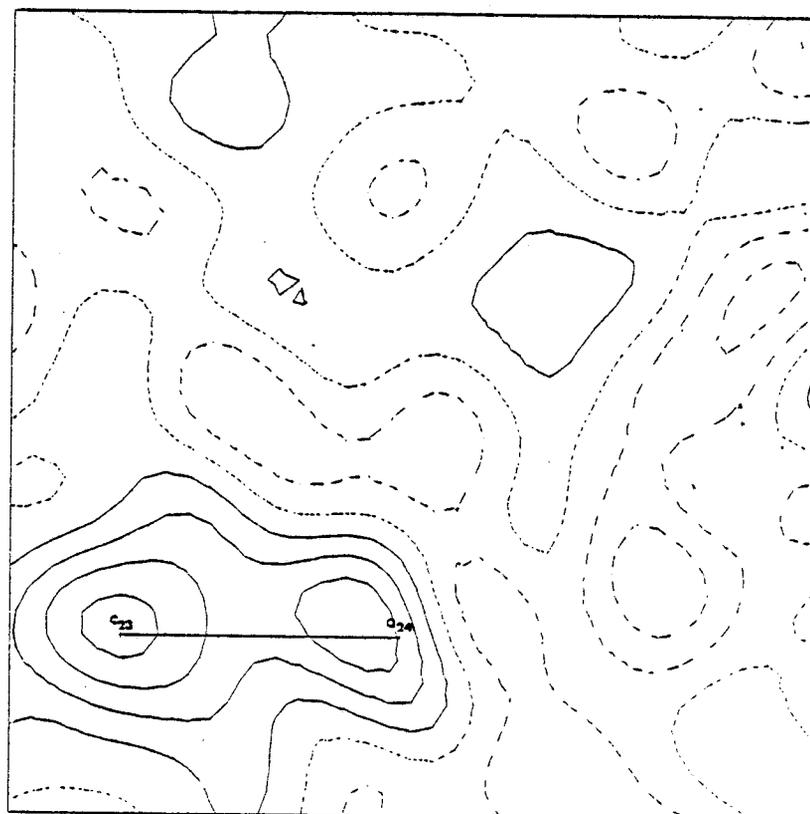
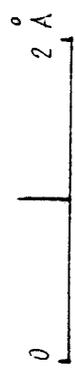


Fig. 32 : densité résiduelle dans le plan de l'anion énolate (plan I) ;
 $\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$, contours à $0.05 \text{ e}^{-}/\text{\AA}^3$; pas de 0.1 \AA





a : plan III



b : plan IV

Fig. 33 : Densité résiduelle dans les plans III et IV ;
 $\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$, contours à $0.05 \text{ e}^{-}/\text{\AA}^3$; pas de 0.1 \AA



Ceci confirme les résultats mis en évidence dans le chapitre B : les liaisons C21 - O19 et C23 - O24 ne sont pas identiques et le modèle de déformation rend mieux compte de l'une que de l'autre. Il se peut aussi que la suppression de certaines réflexions faibles et d'autres d'indices élevés dans le calcul en modèle de déformation perturbe plus la hauteur des pics obtenus dans l'une des liaisons que dans l'autre.

c) Plans II et V (fig. 34)

La densité électronique résiduelle dans le plan II présente les mêmes caractéristiques que celle rencontrée dans les plans I, III et IV autour des atomes O19 et O24 .

Par contre, au coeur de l'ion potassium se présente un pic de densité électronique dont la hauteur, $0,7 \text{ e}^- / \text{Å}^3$ est très excessive. Ce pic est certainement dû au modèle choisi lors des affinements. En effet, nous avons choisi pour tous nos calculs la table de diffusion de l'atome de potassium (19 électrons) à l'état neutre, le premier monopole étant peuplé par 1 électron. Les affinements des charges (I-3-) ont montré que ce monopole ne contenait plus que 0,18 électron et correspondait à l'ion potassium. Il est probable que la charge réelle du potassium soit plus élevée, alors que pour les calculs, le monopole a été fixé à une valeur nulle.

Il serait intéressant d'utiliser plusieurs modèles différents de manière à pouvoir juger, au travers des cartes de densité résiduelle, lequel correspond le mieux à l'ion potassium complexé.

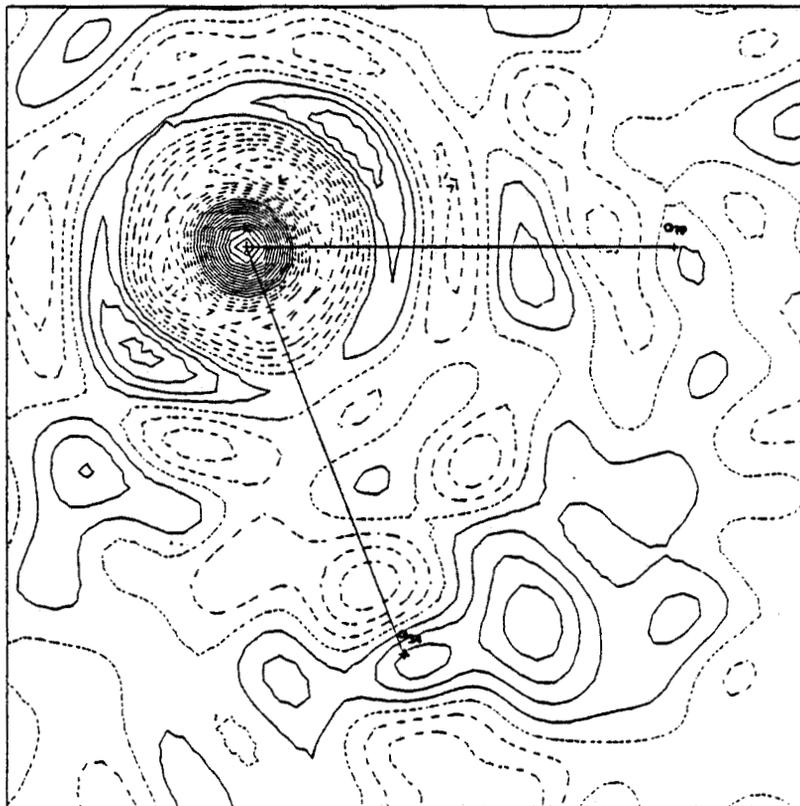
Dans le plan V, ce pic se retrouve sur l'ion potassium, mais on constate également la présence d'un pic de densité résiduelle sur l'atome O1, dont la hauteur, $0,2 \text{ e}^- / \text{Å}^3$ est celle trouvée autour de l'atome O24 et peut avoir la même interprétation.

4) Conclusion

Il semble que les cartes de densité électronique résiduelle soulèvent deux problèmes :

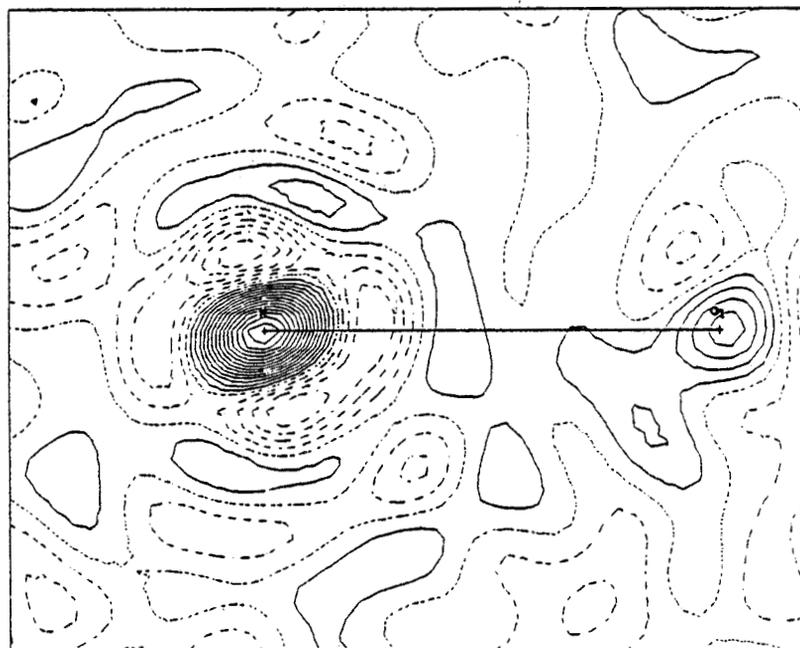
- celui de la fiabilité du modèle de déformation choisi, qui ne peut, peut-être pas rendre compte du type d'interactions mis en jeu dans le complexe décrit ;

2 Å
0



a : plan II

2 Å
0



b : plan V

BUS
LILLE

Fig. 34 : Densité résiduelle dans les plans II et V ;
 $\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$, contours à $0.05 \text{ e}^{-}/\text{\AA}^3$; pas de 0.1 \AA

- et celui des données traitées ; il est évident que la suppression de certaines réflexions faibles et le manque de réflexions de hauts indices entâchent les résultats d'erreurs graves qui se reflètent en particulier au niveau des densités résiduelles.

Il serait intéressant de reprendre les calculs avec un peu de données plus vastes et d'essayer différents modèles.

III - MOMENT DIPOLAIRE [34]

Le moment dipolaire d'une molécule ou d'un fragment de molécule peut être calculé à partir de la distribution des charges atomiques (chapitre C-I-3).

Un modèle, considérant les charges ponctuelles, donc localisées sur le coeur des atomes, est suffisant pour déterminer le moment dipolaire de deux façons différentes :

- dans le système cristallin ou
- dans un système moléculaire choisi en fonction des symétries de la molécule.

1) Moment dipolaire dans le système cristallin

Pour une distribution spatiale et discrète de charges ponctuelles, le moment dipolaire exprimé en $e^- \times \overset{\circ}{\text{Å}}$ est défini par :

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{r}_i q_i \quad (\text{C-III-1})$$

où \vec{r}_i et q_i sont les position et charge de la particule ponctuelle, exprimées en Å et en électrons ; le moment dipolaire exprimé en Debye sera donc :

$$\vec{\mu}_c = 4,803 \vec{\mu} \quad (\text{C-III-2})$$

puisque 1 électron = $4,803 \times 10^{-10}$ ues CGS et 1Debye = 10^{-18} ues CGS

La charge q_i de l'atome est définie comme nous l'avons vu précédemment (chap C-I-3) par :

$$q_i = Z_i - (p_{ic} + p_{iv}) \quad (\text{C-III-3})$$

Les composantes du moment dipolaire dans le système d'axes cristallins sont donc :

$$\begin{aligned} \mu_x &= \sum x_i q_i \\ \mu_y &= \sum y_i q_i \\ \mu_z &= \sum z_i q_i \end{aligned} \quad (\text{C-III-4})$$

et le module du vecteur moment dipolaire est

$$|\vec{\mu}_c| = 4,803 (\vec{\mu}^T G \vec{\mu})^{1/2} \text{ Debye} \quad (\text{C-III-5})$$

où G est la matrice réelle symétrique dont les éléments sont

$$g_{ij} = \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \quad (\text{C-III-6})$$

les vecteurs \vec{a}_i étant les vecteurs de base de la maille.

Dans le système d'axes de la maille, il est difficile de repérer l'orientation du vecteur $\vec{\mu}$ par rapport à l'orientation de la molécule dans la maille.

Il est donc souvent plus aisé de déterminer le vecteur moment dipolaire dans un système d'axes moléculaire qui tient compte des symétries de la molécule.

2) Moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires

Le choix de l'origine et des vecteurs de base du système d'axes moléculaire est arbitraire sauf dans le cas de molécules chargées (ions).

Pour une interprétation pratique des résultats, l'origine est choisie au centre de masse G de l'entité chargée et le système d'axes moléculaire est choisi orthogonal.

Soient \vec{e}_i les vecteurs de base du système moléculaire et \vec{a}_i les vecteurs de base du système cristallin. On peut écrire les relations :

$$\vec{e}_i = B \vec{a}_i \quad (\text{C-III-7})$$

$$\vec{r}_i^M = B^{-1} (\vec{r}_i - \vec{T}_0) \quad (\text{C-III-8})$$

où \vec{r}_i^M et \vec{r}_i représentent les positions atomiques dans les systèmes moléculaire et cristallin, \vec{T}_O la translation de l'origine et B la matrice de transformation des vecteurs de base.

Si G et G^M sont les matrices réelles symétriques dont les éléments sont définis par (C-III-6) pour les systèmes cristallin et moléculaire, on aura alors :

$$G^M = B^T G B \quad (C-III-9)$$

Le moment dipolaire dans le système moléculaire prend la forme :

$$\vec{\mu}^M = \sum_i \vec{r}_i^M q_i \quad (C-III-10)$$

soit, en tenant compte de (C-III-8) :

$$\vec{\mu}^M = B^{-1} \vec{\mu} - B^{-1} \vec{T}_O \sum_i q_i \quad (C-III-11)$$

On retrouve bien le fait que $\vec{\mu}^M$ ne dépend pas du choix de l'origine pour une molécule neutre puisqu'alors $\sum_i q_i = 0$ donc

$$\vec{\mu}^M = B^{-1} \vec{\mu} \quad (C-III-12)$$

et, puisque B est unitaire,

$$|\vec{\mu}^M| = |\vec{\mu}| \quad (C-III-13)$$

Par contre, pour un fragment de molécule chargé, $\sum_i q_i$ n'est pas seul, et $\vec{\mu}^M$ dépend de la translation \vec{T}_O .

3) Orientation du moment dipolaire

Dans le cas général, seule l'orientation du moment dipolaire moléculaire dans le système moléculaire choisi conduit à une interprétation directe.

Soit θ_i l'angle du dipole $\vec{\mu}^M$ avec le vecteur de base \vec{e}_i . On peut définir θ_i par $\cos \theta_i$ tel que

$$\vec{\mu}^M \times \vec{e}_i = |\vec{\mu}^M| \times |\vec{e}_i| \cos \theta_i \quad (\text{C-III-14})$$

Or, $\{\vec{e}_i\}$ est un système normalisé donc

$$\vec{\mu}^M \cdot \vec{e}_i = |\vec{\mu}^M| \cos \theta_i \quad (\text{C-III-15})$$

ou

$$\mu_i^M = |\vec{\mu}^M| \cos \theta_i \quad (\text{C-III-16})$$

ou encore

$$\theta_i = \text{Arc cos} \frac{\mu_i^M}{|\vec{\mu}^M|} \quad (\text{C-III-17})$$

4) Résultats des différents calculs effectués

a) Dans le système cristallin

Le moment dipolaire a été calculé pour l'ensemble, électriquement neutre, formé par l'ion énolate et l'ion potassium. Il prend la valeur $|\vec{\mu}_1| = 8,874 \text{ D}$.

Les composantes du vecteur $\vec{\mu}_1$ sur les axes cristallins \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , sont respectivement :

$$\mu_{1a} = 1,323 \text{ D}$$

$$\mu_{1b} = 5,746 \text{ D}$$

$$\mu_{1c} = 7,055 \text{ D}$$

Pour l'ensemble de la molécule, couronne comprise, le module du moment dipolaire prend la valeur :

$$|\vec{\mu}_2| = 6,4618$$

et les composantes de $\vec{\mu}_2$ dans le système d'axes cristallographique sont

$$\begin{aligned}\mu_{2a} &= - 0.009 \text{ D} \\ \mu_{2b} &= 4.795 \text{ D} \\ \mu_{2c} &= 4.328 \text{ D}\end{aligned}$$

Le module du vecteur moment dipolaire de la molécule entière est inférieur au module du moment dipolaire calculé pour la paire d'ions E^- , K^+ , ce qui est en accord avec le fait que les atomes d'oxygène de la couronne apportent une contribution de charge négative du côté de la charge positive représentée par l'ion K^+ .

La direction des vecteurs $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ par rapport à la molécule est schématisée fig. 35 et 36. L'origine de ces vecteurs a été choisie au centre de masse G' de la paire d'ions.

On peut remarquer que la direction du vecteur $\vec{\mu}_2$ est plus proche de l'ion K^+ que celle du vecteur $\vec{\mu}_1$. Ceci est dû à contribution de la charge négative de la couronne dont la répartition à symétrie axiale tend à diminuer l'effet de dissymétrie répartition de la charge négative au niveau des atomes 019 et 024 de l'anion énolate.

b) Dans le système moléculaire

Le fragment de molécule le plus intéressant à étudier est l'ion énolate. Le système moléculaire choisi a donc été centré au centre de masse de cette partie de molécule qui a pour coordonnées dans le système cristallin

$$\begin{aligned}x_G &= - 0.01865 \\ y_G &= 1.11246 \\ z_G &= 0.20814\end{aligned}$$

Les vecteurs de base du système sont définis à partir des vecteurs :

$$\vec{V}_1 = 024 - 019 \text{ et } \vec{V}'_2 = 024 - C22$$

Le vecteur \vec{V}_3 produit vectoriel de \vec{V}_1 par \vec{V}'_2 permet de définir $\vec{V}_2 = \vec{V}_3 \wedge \vec{V}_1$; le système $(\vec{V}_1, \vec{V}_2, \vec{V}_3)$ est alors orthogonal.

Dans le système normé, déterminé à partir du système précédent, le module du vecteur moment dipolaire prend la valeur

$$|\vec{\mu}^M| = 3,85 \text{ Debye}$$

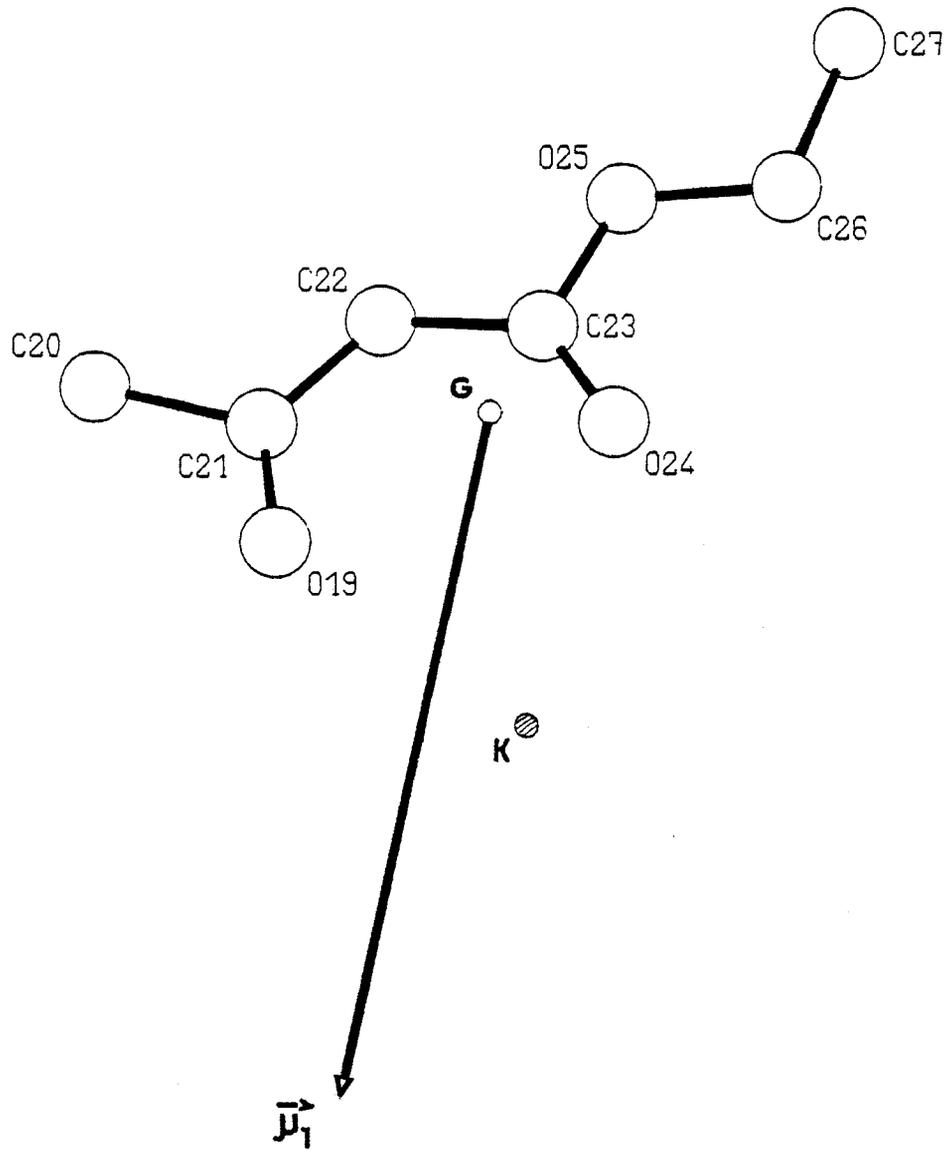


Fig. 35 : Moment dipolaire cristallin $\vec{\mu}_1$ calculé pour l'ensemble neutre formé par l'anion énolate et le cation K^+

RUS
LILLE

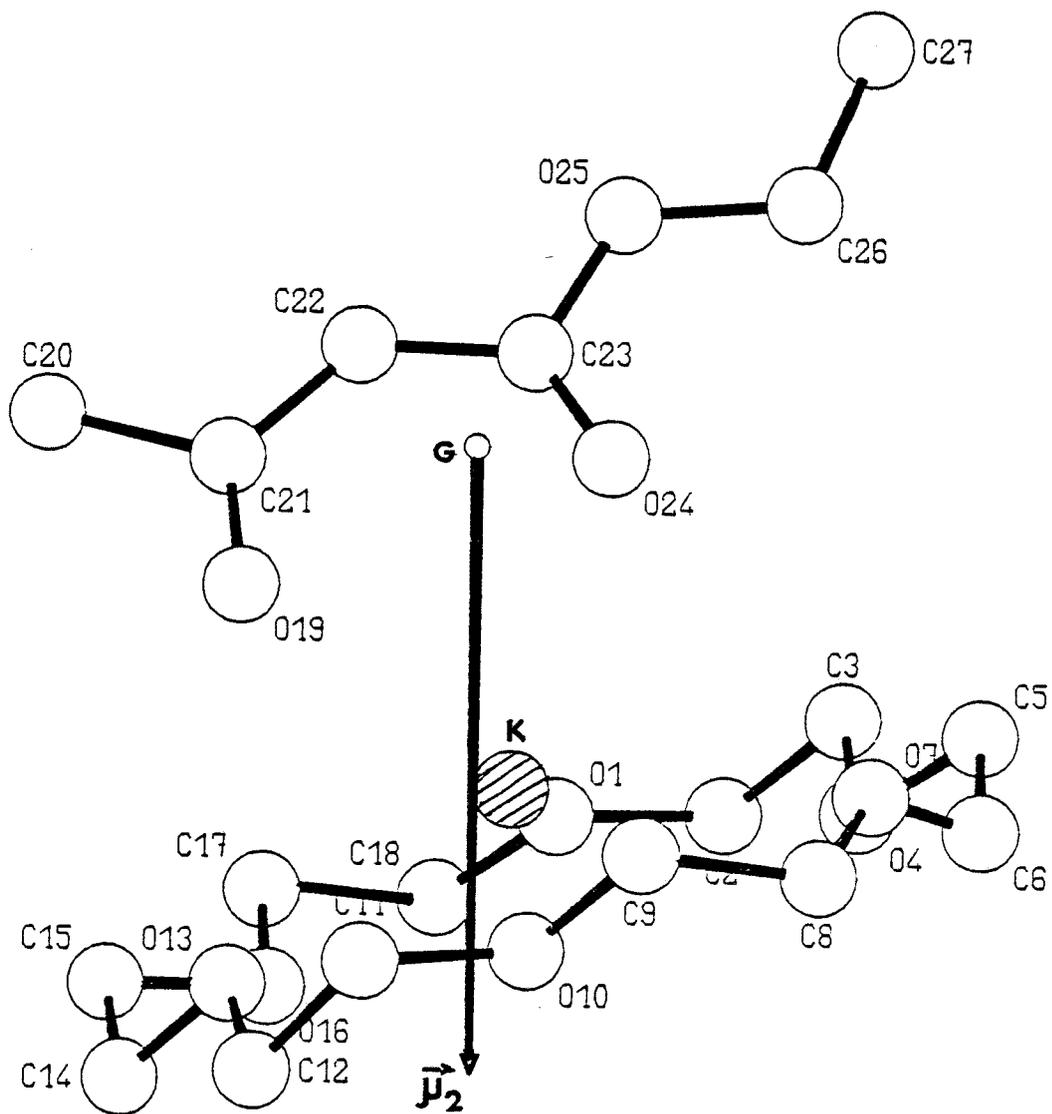


Fig. 36 : Moment dipolaire cristallin $\vec{\mu}_2$ calculé pour l'ensemble de la molécule

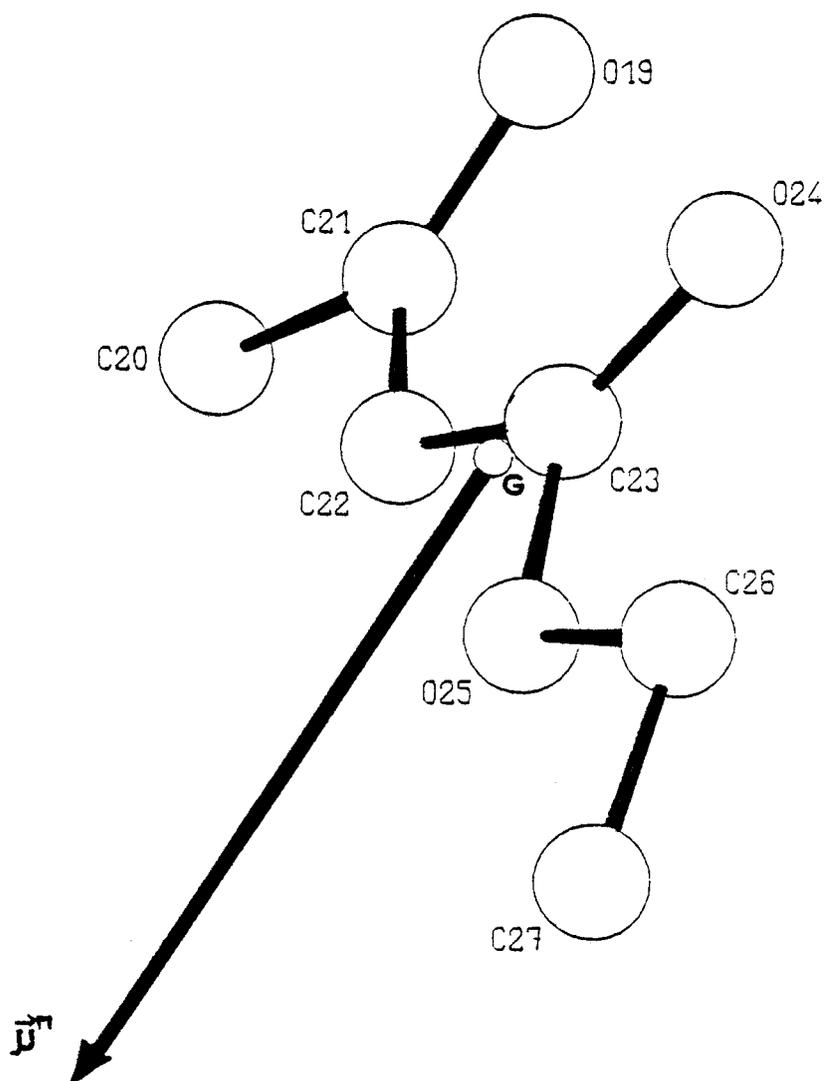


Fig. 37 : Moment dipolaire dans le système moléculaire

et le vecteur $\vec{\mu}^M$ a pour composantes

$$\mu_1^M = - 0.487 \text{ D}$$

$$\mu_2^M = - 2.109 \text{ D}$$

$$\mu_3^M = - 3.192$$

qui correspondent aux angles

$$(\vec{\mu}^M, \vec{V}_1) = 97,50^\circ$$

$$(\vec{\mu}^M, \vec{V}_2) = 124,50^\circ$$

$$(\vec{\mu}^M, \vec{V}_3) = 149^\circ$$

Le vecteur moment dipolaire moléculaire est donc pratiquement perpendiculaire au vecteur 024 - 019, légèrement incliné vers l'atome 024 et dans le plan de l'ion énolate (fig. 37).

Il faut cependant noter que ces résultats ne sont qu'approximatifs dans la mesure où les atomes d'hydrogène, dont les positions sont mal définies et les charges non affinées, n'ont pas été introduits dans le calcul des moments dipolaires cristallin ou moléculaire. Or, les neuf atomes d'hydrogène de l'ion énolate et les 24 atomes d'hydrogène de la couronne apportent probablement une contribution non négligeable aux calculs effectués ; il serait donc intéressant de tenter de positionner les atomes d'hydrogène et d'affiner leur charge pour poursuivre nos calculs.

*N'admettez rien a priori
si vous pouvez le vérifier.*

(R. Kipling)

Annexe 1

Modèle des atomes sphériques rigides et modèles de déformation
de Hansen-Coppens [16] , [7] .

Programme Molly.

Différentes techniques multipolaires ont été décrites par différents auteurs pour expliciter la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Stewart, Coppens et Hansen utilisent un modèle basé sur des harmoniques sphériques, alors qu'Hirshfeld choisit un ensemble de fonctions de la forme $\cos^n \theta$ où l'angle θ est défini à partir d'un axe polaire centré sur l'atome et le rayon vecteur associé à tout point de l'espace.

Une difficulté possible de l'approche multipolaire est que ces fonctions, relatives à un atome et qui dépendent de (r^n) peuvent en fait s'étendre et représenter une partie de la densité électronique de l'atome voisin ; ceci conduit à des recouvrements lors de la sommation sur tous les atomes.

Hirshfeld propose alors une interprétation simple de la répartition électronique en définissant :

1) la promolécule :

superposition des atomes isolés de répartition électronique sphérique et ne tenant pas compte des liaisons [17] .

La densité électronique de la promolécule s'exprime alors par

$$\rho^{\text{PRO}}(\vec{r}) = \sum_j \rho_j(\vec{r}) \quad (\text{Ax-1-1})$$

2) le "stockholder partitioning"

dans lequel la contribution d'un atome lié donné à la densité électronique de déformation est directement proportionnelle à la contribution apportée par la densité de l'atome sphérique correspondant, divisée par la densité totale de la promolécule :

$$\delta\rho_j(\vec{r}) = \frac{\rho_j(\vec{r})}{\rho^{\text{PRO}}(\vec{r})} \delta\rho_{\text{totale}}(\vec{r}) \quad (\text{Ax-1-2})$$

La fonction de répartition

$$\omega_j(\vec{r}) = \frac{\rho_j(\vec{r})}{\rho^{\text{PRO}}(\vec{r})} \quad (\text{Ax-1-3})$$

spécifie quelle fraction de la densité de déformation en un point quelconque appartient à un atome donné.

De la définition, on déduit :

$$\sum_j \omega_j(\vec{r}) = 1 \quad (\text{Ax-1-4})$$

La densité de déformation totale représente la différence entre la densité électronique vraie $\rho(\vec{r})$ et la densité électronique de la promolécule.

$$\delta\rho_{\text{totale}}(\vec{r}) = \sum \delta\rho_j(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho^{\text{PRO}}(\vec{r}) \quad (\text{Ax-1-5})$$

On peut remarquer que les doublets libres de certains atomes (N, O, ...) engagés dans des liaisons sp^3 , sp^2 ou sp sont représentés dans $\delta\rho(\vec{r})$ puisque l'atome sphérique ne rend pas compte de ces doublets qui ne sont donc pas inclus dans $\rho^{\text{PRO}}(\vec{r})$. La densité électronique de déformation $\delta\rho(\vec{r})$ prend des valeurs faibles devant $\rho(\vec{r})$; ces valeurs sont obtenues par série différence de Fourier à partir du modèle des atomes isolés déterminé par les affinements utilisant les réflexions d'ordre élevé.

En effet, le facteur de structure vrai s'écrit :

$$F_H = |F_H| e^{i\varphi_H} = F_{\text{obs}} e^{i\varphi_H} \quad (\text{Ax-1-7})$$

donc

$$\rho_{\text{obs}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F_{\text{obs}} e^{i\varphi_H} e^{-2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad (\text{Ax-1-8})$$

et le facteur de structure de la promolécule s'écrit (cf. Annexe 3)

$$F_{\text{PRO}} = |F_{\text{PRO}}| e^{i\varphi_{\text{PRO}}} = \sum_j f_j T_j e^{-2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{Ax-1-9})$$

et

$$\rho_{\text{PRO}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} |F_{\text{PRO}}| e^{i\varphi_{\text{PRO}}} e^{2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{Ax-1-10})$$

Dans l'hypothèse où $\varphi_H = \varphi_{\text{PRO}}$, hypothèse très souvent vérifiée dans le cas de structures centrosymétriques pour lesquelles $\varphi_H = \varphi_{\text{PRO}} = 0$ ou Π ,

on peut calculer $\Delta\rho(\vec{r})$:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} [F_{\text{obs}} - F_{\text{PRO}}] e^{i\varphi_{\text{PRO}}} e^{-2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad (\text{Ax-1-11})$$

Le modèle de Hansen-Coppens consiste à mettre la densité électronique de l'atome centré sur le noyau j sous la forme :

$$\rho_j = P_{jc} \rho_j \text{ coeur}(r) + P_{jv} \kappa_j'^3 \rho_j \text{ valence}(\kappa_j' r) + \sum_{\ell=0}^4 \kappa_j''^3 R_{j\ell}(\kappa_j'' r) \sum_{m=-\ell}^{\ell} (P_{j\ell m \pm}) [Y_{j\ell m \pm}(\theta_j, \varphi_j)] \quad (\text{Ax-1-12})$$

Dans cette expression, les densités $\rho_j \text{ coeur}$ et $\rho_j \text{ valence}$ sont obtenues par la méthode SCF de Hartree-Fock (Annexe 2), normalisées à 1 électron. Les coefficients P_{jc} et P_{jv} sont les coefficients de population, en nombre d'électrons, de ces fonctions.

Le terme κ_j' , qui peut être commun à plusieurs atomes de même type ayant un même environnement électronique, est le coefficient de dilatation-contraction. Il permet de faire varier radialement la fonction de valence $\rho_j \text{ valence}$ pour tenir compte de la nouvelle répartition des électrons de valence autour des atomes liés dans la molécule.

Les fonctions radiales $R_{j\ell}(r)$ sont définies par :

$$R_{j\ell}(r) = \frac{\zeta_{\ell}^{n_{\ell}+3}}{(n_{\ell}+2)!} r^{n_{\ell}} e^{-\zeta_{\ell} r} \quad (\text{Ax-1-13})$$

De même qu'on avait défini κ_j' , terme de dilatation-contraction relatif à la fonction $\rho_j \text{ valence}$, on définit le coefficient κ_j'' variable tel que

$$\zeta_j' = \kappa_j'' \zeta \quad (\text{Ax-1-14})$$

où ζ est constant pour une valeur de ℓ .

Ce terme rend compte de la dilatation-contraction de la fonction radiale à laquelle il est associé.

Les fonctions radiales sont telles que :

$$\int_0^{\infty} R_{j\ell}(r) r^2 dr = 1 \quad (\text{Ax-1-15})$$

et sont modulées par les harmoniques sphériques $Y_{j\ell m \pm}$ définies par rapport à un système local de coordonnées centré sur l'atome j .

Ces harmoniques sphériques d'ordre 0 à 4 sont affectées de coefficients de normalisation données dans le tableau 11.

La normalisation des fonctions multipolaires est telle que le lobe positif du multipole contienne un électron. En posant

$$\rho_{j\ell m}(r) = R_{j\ell}(r) Y_{j\ell m \pm}(\theta_j, \varphi_j) \quad (\text{Ax-1-16})$$

cette normalisation se traduit par :

$$\int_{\rho_{j\ell m} > 0} \rho_{j\ell m}(r) d^3r = 1 \quad (\text{Ax-1-17})$$

et en tenant compte de la normalisation des fonctions radiales $R_{j\ell}$, on obtient :

$$\iint_{Y_{j\ell m}(\theta, \varphi) > 0} Y_{j\ell m \pm}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 1 \quad (\text{Ax-1-18})$$

En fait, la condition (Ax-1-17) peut s'écrire :

$$\int \rho_{j\ell m}(r) d^3r = \begin{cases} 1 & \text{pour } \ell = 0 \\ 0 & \text{pour } \ell \neq 0 \end{cases} \quad (\text{Ax-1-19})$$

ce qui signifie que les multipoles d'ordre $\ell > 0$ ont un contenu total de zéro électron.

Harmoniques sphériques et coefficients de normalisation associés

ℓ	symbole	fonction angulaire	facteur de normalisation
0	00	1	$1/4\pi$
1	11+	x	$1/\pi$
	11-	y	
	10	z	
2	20	$2z^2 - (x^2 + y^2)$	$3\sqrt{3}/8\pi$
	21+	z x	$3/4$
	21-	z y	
	22+	x y	
	22-	$(x^2 - y^2)/2$	
3	30	$2z^3 - 3z(x^2 + y^2)$	$10/13\pi$
	31+	$x(4z^2 - (x^2 + y^2))$	$[(2) + 14/5 - \pi/4]^{-1}$
	31-	$y(4z^2 - (x^2 + y^2))$	
	32+	$z(x^2 - y^2)$	1
	32-	$2x y z$	
	33+	$x^3 - 3x y^2$	$4/3\pi$
33-	$y^3 - 3y x^2$		
4	40	$8z^4 - 24z^2(x^2 + y^2) + 3(x^2 + y^2)^2$	$(N_{ang})^*$
	41+	$x [4z^3 - 3z(x^2 + y^2)]$	$\frac{735}{512\sqrt{7} - 196}$
	41-	$y [4z^3 - 3z(x^2 + y^2)]$	
	42+	$(x^2 - y^2) [6z^2 - (x^2 + y^2)]$	$\frac{105\sqrt{7}}{4(136 + 28\sqrt{7})}$
	42-	$2x y [6z^2 - (x^2 + y^2)]$	
	43+	$z(x^3 - 3xy^2)$	$5/4$
	43-	$z(y^3 - 3yx^2)$	
44+	$x^4 - 6x^2y^2 + y^4$	$15/32$	
44-	$4x^3y - 4xy^3$		



* $N_{ang}^{-1} = (14A_-^5 - 14A_+^5 - 20A_-^3 + 20A_+^3 + 6A_- - 6A_+) 2\pi$ où $A_{\pm} = \left(\frac{30 \pm \sqrt{480}}{70} \right)^{1/2}$

Cette normalisation permet, à partir des valeurs initiales des coefficients de population, de déterminer dans quel sens se fait la migration des électrons : un coefficient de population égal à 1 correspond à un transfert d'un électron d'une région de l'espace à une autre si le pôle est d'ordre $\neq 0$. Pour l'ordre 0, il ajoute P_{j00} électrons à l'atome.

Les harmoniques sphériques sont définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \\ Y_{\ell m \pm}(\theta, \varphi) = N_{\ell m} \left(\frac{4\pi}{2\ell+1} \times \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \right)^{-1/2} P_{\ell}^m(\cos \theta) \times \begin{cases} \cos m \varphi \\ \text{ou} \\ \sin m \varphi \end{cases} \end{array} \right. \quad (\text{Ax-1-20})$$

où P_{ℓ}^m est un polynôme de Legendre,

$$P_{\ell}^m(x) = \frac{\sqrt{(1-x^2)}^m}{2^{\ell} \ell!} \times \frac{d^{m+\ell}}{dx^{m+\ell}} (x^2-1)^{\ell} \quad \text{pour } 0 \leq m \leq \ell \quad (\text{Ax-1-21})$$

dont la propriété la plus importante ici est que

$$\int_{-1}^1 P_{\ell}^m(x) P_{\ell'}^m(x) dx = \delta_{\ell\ell'} \times \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \quad (\text{Ax-1-22})$$

Or, ce qui nous permet d'atteindre l'expérience, ce sont les facteurs de structure (annexe 3) de la forme :

$$\begin{aligned} F(\vec{H}) &= \int \rho(\vec{r}) \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) d^3r \\ &= \sum_j \int \rho_j(\vec{r}-\vec{r}_j) \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) d^3r \int t_j(u) \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{u}) du \\ &= \sum_j f_j(\vec{H}) \times T_j(\vec{H}) \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \end{aligned} \quad (\text{Ax-1-23})$$

Pour obtenir, à partir du modèle de Hansen-Coppens, le facteur de structure en terme de développement multipolaire, on peut utiliser (Flammer) l'expression :

$$\begin{aligned} \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) &= \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\ell} (i)^{\ell} (2 - \delta_{0m}) (2\ell+1) \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_{\ell}^m(\cos \theta_H) \\ &\times P_{\ell}^m(\cos \theta_r) J_{\ell}(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) \cos [m(\varphi_r - \varphi_H)] \end{aligned} \quad (\text{Ax-1-24})$$

dans laquelle (θ_r, φ_r) sont les coordonnées polaires de \vec{r}
 (θ_H, φ_H) sont les coordonnées polaires de \vec{H}
 J_ℓ est une fonction de Bessel d'ordre ℓ .

L'expression (Ax-1-23) devient donc en tenant compte de (Ax-1-20) :

$$\int \rho_{j\ell m}(r) \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) d^3r = 4\pi(i)^\ell \int_0^\infty R_{j\ell}(r) J_\ell(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) r^2 dr Y_{j\ell m \pm}(\theta_H, \varphi_H) \quad (\text{Ax-1-25})$$

Or, l'intégrale

$$\Phi_{j\ell} = 4\pi(i)^\ell \int_0^\infty R_{j\ell}(r) J_\ell(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) r^2 dr \quad (\text{Ax-1-26})$$

est la transformée de Fourier-Bessel de $R_{j\ell}$ et peut être calculée (Watson) ;
 le facteur de diffusion atomique f_j de l'atome j s'écrit alors :

$$f_j(\vec{H}) = P_{jc} f_{j,\text{coeur}}^{(H)} + P_{jv} f_{j,\text{valence}}^{(H/\kappa'_j)} + \sum_{\ell} \sum_{m=-\ell}^{\ell} P_{j\ell m \pm} \Phi_{-j\ell}^{(H/\kappa''_j)} Y_{j\ell m \pm}(\theta_H, \varphi_H) \quad (\text{Ax-1-27})$$

et le facteur de structure calculé que l'on pourra comparer à F_{obs} , prend la forme :

$$F(\vec{H}) = \sum_j \left\{ P_{jc} f_{j,\text{coeur}}^{(H)} + P_{jv} f_{j,\text{valence}}^{(h/\kappa'_j)} + \sum_{\ell} \Phi_{j\ell}^{(H/\kappa''_j)} P_{j\ell m \pm} Y_{j\ell m \pm}(\vec{H}/H) \right\} \times T_j(H) \exp 2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r} \quad (\text{Ax-1-28})$$

On remarque que si $\kappa' = 1$ et $P_{j m} = 0$, on retrouve le modèle de l'atome isolé.

Les facteurs de diffusion atomique f_{valence} et les transformées de Fourier-Bessel $\Phi_{j\ell}$ sont représentées par des tables dans le programme, les dérivées de $F(\vec{H})$ par rapport à κ' et κ'' sont donc obtenues par interpolation.

L'expression de $\Phi_{j\ell}$ sous forme d'intégrale nous permet en effet d'écrire :

$$\Phi_{j\ell}(\kappa\zeta, H) = \Phi_{j\ell}(\zeta, H/\kappa) \quad (\text{Ax-1-29})$$

Or, ce sont les fonctions

$$t_{j\ell}(\zeta, H) = (H)^{-\ell} \phi_{j\ell}(\zeta, H) \tag{Ax-1-30}$$

qui sont tabulées dans le programme; on peut en déduire les valeurs

$$t_{j\ell}(\kappa\zeta, H) = (\kappa)^{-\ell} t_{j\ell}(\kappa, H/\kappa) \tag{Ax-1-31}$$

et les dérivées par rapport à κ seront alors

$$\left(\frac{\partial t_{j\ell}(\kappa\zeta, H)}{\partial \kappa} \right)_{\kappa=\kappa_0} = -(\kappa_0)^{-(\ell+1)} \left[\ell t_{j\ell}(\zeta, H') + H' \frac{\partial t_{j\ell}(\zeta, H')}{\partial H'} \right]_{H'=H/\kappa_0} \tag{Ax-1-32}$$

La dérivée par rapport à H' est déterminée par interpolation des valeurs des tables en fonction de H , ce qui détermine $\frac{\partial F(H)}{\partial \kappa}$.

Le facteur de structure peut s'écrire, en tenant compte des opérations de symétrie :

$$F(\vec{H}) = \sum_j \sum_\lambda \sum_k \exp [2\pi i (\vec{H} \cdot \vec{O}_k + \vec{r}_j \cdot \vec{d}_k)] T_j(H \cdot \vec{O}_k) \left[\begin{array}{l} P_{j,\lambda} \text{ pour } \lambda = 1, 2 \\ \text{ou} \\ \sum_{m=-\ell}^{\ell} P_{j\ell m \pm} Y_{j\ell m \pm} (\vec{H} \cdot \vec{O}_k / H) \end{array} \right] \phi_{j,\lambda}(H/\kappa) \tag{Ax-1-33}$$

pour $\lambda > 2$

Dans cette expression, la sommation sur j s'étend à tous les atomes de l'unité asymétrique, la sommation sur λ correspond au coeur ($\lambda=1$), à la valence ($\lambda=2$) et aux multipôles ($\lambda>2$ et $\ell = \lambda-3 \leq 4$), et la sommation sur k s'effectue sur les opérations de symétrie de la forme $\vec{H} \cdot \vec{O}_k$ dans le réseau réciproque ; le facteur de diffusion atomique de coeur : $f_{\text{core}} = \phi_{j,1}$, contient la diffusion anormale indépendante de la déformation de l'atome lié. En effet, la diffusion anormale provient principalement de l'effet de résonance entre le champ électromagnétique X et les électrons fortement liés aux noyaux [20].

L'affinement par moindres carrés nécessite le calcul des dérivées de $F(\vec{H})$ par exemple :

- par rapport à κ' ou κ'' :

$$\frac{\partial F(\vec{H})}{\partial \kappa} = \sum_j \sum_{\ell=0}^L \sum_k \exp [(2\pi i (\vec{H} \cdot \vec{O}_k \vec{r}_j + \vec{H} \cdot \vec{d}_k))] T_j (\vec{H} \cdot \vec{O}_k) \left[\begin{array}{l} P_{j,v}^{(L=0)} \\ \text{ou} \\ \sum_{m=-\ell}^{\ell} P_{j\ell m \pm} Y_{j\ell m \pm} (\vec{H} \cdot \vec{O}_k / H) \end{array} \right] \times (H)^\ell \frac{\partial t_{j\ell}(H)}{\partial \kappa} \quad (\text{Ax-1-34})$$

la sommation sur j s'étend ici aux atomes ayant même type de déformation donc même ensemble de valeurs (κ' , κ'')

- par rapport aux coefficients de population :

$$\frac{\partial F(\vec{H})}{\partial P_{j\ell m \pm}} = \phi_{j\ell}(\kappa'' \zeta, H) \sum_k Y_{j\ell m \pm} (\vec{H} \cdot \vec{O}_k / H) \exp [2\pi i (\vec{H} \cdot \vec{O}_k \vec{r}_j + \vec{H} \cdot \vec{d}_k)] T_j (\vec{H} \cdot \vec{O}_k) \quad (\text{Ax-1-35})$$

Tous les termes de ces expressions sont soit tabulés soit pourvus d'une forme analytique précisée dans le programme.

Les paramètres affinables dans le programme sont donc :

- les paramètres de position et thermiques
- les coefficients de population jusqu'aux hexadécapoles
- les paramètres de dilatation-contraction (κ' et κ'')
- le facteur d'échelle: k
- l'extinction [21]: $\text{ext}(F(\vec{H}))$

Ces deux derniers paramètres permettent d'écrire le facteur de structure calculé sous la forme :

$$F_c = k \times \text{ext}(F(\vec{H})) F_{\text{obs}}(\vec{H}) \quad (\text{Ax-1-36})$$

Pour juger de l'évolution des paramètres variables donc de l'affinement, on définit les facteurs de reliabilité suivants :

- affinement à partir des F_{obs} :

$$R = \frac{\sum |F_{\text{obs}} - k|F_c||}{\sum F_{\text{obs}}}$$

$$R_{\omega} = \left[\frac{\sum \omega (F_{\text{obs}} - k|F_c|)^2}{\sum \omega F_{\text{obs}}^2} \right]^{1/2}$$

- Affinement en $(F_{\text{obs}})^2$ donc à partir des intensités :

$$R_2 = \frac{\sum |F_{\text{obs}}^2 - k^2 F_c^2|}{\sum F_{\text{obs}}^2}$$

$$R_{2\omega} = \left[\frac{\sum \omega |F_{\text{obs}}^2 - k^2 F_c^2|}{\sum \omega F_{\text{obs}}^4} \right]^{1/2}$$

et un facteur G (goodness of fit) :

$$G = \left\{ \frac{\sum \omega |F_{\text{obs}}^2 - k^2 F_c^2|^2}{N_0 - N_V} \right\}^{1/2}$$

où N_0 est le nombre de réflexions observées

N_V est le nombre de variables

(donc $N_0 - N_V$ représente le nombre de degrés de liberté du système) et

$\omega = 1/\sigma[(F_{\text{obs}})^2]$ est le facteur de la pondération.

Lorsque le modèle fourni par les affinements rend compte de la réalité, F_c tend vers F_{obs} au facteur d'échelle près et R tend vers 0, alors que G tend vers 1.

*Ne me dites pas que ce problème est difficile ,
s'il n'était pas difficile,
ce ne serait pas un problème.*

(Foch)

Annexe 2

Facteurs de diffusion atomique

- 1) Equation de Schrödinger
- 2) Méthode de Hartree-Fock et développement de Clémenti [23]
- 3) Calculs de Fukamachi [24]

La connaissance des facteurs de diffusion atomique f_j coeur et f_j valence nécessite celle des fonctions d'onde atomiques.

En effet, le facteur de diffusion atomique de l'atome j est de la forme :

$$f_j(\vec{s}) = \int \Psi_f^*(\vec{r}) \exp(2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) dv \quad (\text{Ax-2-1})$$

où i et f représentent les états initial et final et $\vec{s} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{2\pi}$

La méthode de Hartree-Fock-Roothaan et le développement de Clémenti permettent de déterminer les fonctions d'onde du système stationnaire constitué de noyaux et d'électrons, donc d'accéder à f_j .

1) Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}\phi = \mathcal{E}\phi \quad (\text{Ax-2-2})$$

indépendante du temps, décrit le mouvement d'un système stationnaire constitué de noyaux et d'électrons.

L'hypothèse de Born-Oppenheimer permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons en considérant que les noyaux, dont la masse est importante devant celle des électrons, sont fixes par rapport à ceux-ci.

L'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit donc :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{Ax-2-3})$$

où H est l'Hamiltonien du système, constitué d'un terme d'énergie cinétique E_c auquel s'ajoute un terme d'énergie potentielle V ,

$$H = E_c + V \quad (\text{Ax-2-4})$$

L'énergie cinétique s'écrit en fonction des impulsions \vec{P}_i des électrons i :

$$E_i = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2m} \quad (\text{Ax-2-5})$$

où
$$\vec{P}_i = -j \hbar \vec{\nabla}_i \quad (\text{Ax-2-6})$$

L'énergie potentielle du système comporte un terme de répulsion électron-électron et un terme d'attraction électron-noyau.

$$V = \sum_{i=1}^n \sum_{k>i}^n \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} \quad (\text{Ax-2-7})$$

où

- r_{ik} est la distance entre les électrons i et k
- r_{ia} est la distance entre l'électron i et le noyau a de numéro atomique Z_a
- N est le nombre d'atomes donc de noyaux.

L'Hamiltonien du système devient donc :

$$H = - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{a=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{k>i}^n \frac{e^2}{r_{ik}} \quad (\text{Ax-2-8})$$

Le terme entre parenthèses constitue le terme monoélectronique.

Le second terme est biélectronique et exclut toute résolution de l'équation par la méthode de séparation des variables.

2) Méthode de Hartree-Fock-Roothaan. Développement de Clémenti

Dans l'hypothèse de Hartree, la fonction d'onde se met sous la forme d'un produit de fonctions d'onde, ou orbitales, monoélectroniques orthonormées $\phi_i(i)$ qui dépendent des coordonnées \vec{r}_i et du spin σ_i de l'électron i :

$$\phi_i(i) = \varphi_i(i) f_i(\sigma_i) \quad (\text{Ax-2-9})$$

avec

$$\begin{aligned} f_i(\sigma_i) &= \alpha_i(\sigma_i) \text{ pour le spin } +1/2 \\ &= \beta_i(\sigma_i) \text{ pour le spin } -1/2 \end{aligned}$$

En ne considérant que les systèmes à couches complètes, la fonction d'onde du système s'écrit :

$$\Psi = \prod_{i=1}^n \phi_i(i) = \varphi_1(1) \alpha_1(\sigma_1) \varphi_1(1) \beta_1(\sigma_1) \dots \varphi_n(n) \alpha_n(\sigma_n) \varphi_n(n) \beta_n(\sigma_n) \quad (\text{Ax-2-10})$$

Le principe d'exclusion de Pauli précise que la fonction d'onde d'un système d'électrons doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons. On peut donc écrire :

$$\Psi = A(n) \phi_1(1) \dots \phi_n(n) \quad (\text{Ax-2-11})$$

où $A(n)$ est l'antisymétriseur pour n électrons

L'équation Ax-2-11 peut se mettre sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{Ax-2-12})$$

Chaque déterminant Ψ est constitué à partir d'un ensemble de spin-orbitales qui correspond à une configuration, c'est à dire à une façon de répartir les électrons dans les orbitales.

La fonction d'onde électronique totale Φ sera donc une combinaison linéaire de ces configurations g représentées par des déterminants de Slater Ψ_g :

$$\Phi = \sum_g L_g \Psi_g \quad (\text{Ax-2-13})$$

L'énergie du système sera alors donnée par :

$$E = \frac{\int \Phi^* H \Phi d\zeta}{\int \Phi^* \Phi d\zeta} \quad (\text{Ax-2-14})$$

Dans chaque déterminant Ψ_g , les orbitales sont caractérisées par les indices :

- λ qui correspond au type de symétrie de l'orbitale (s,p,d...) donc lié au nombre quantique ℓ ;
- α qui indique l'élément de l'ensemble des fonctions qui se transforme dans le type de symétrie λ ;
- i qui correspond à l'orbitale i de symétrie λ .

Dans cet ordre d'idée, Clémenti propose de développer les fonctions (ou orbitales) $\phi_{\lambda i \alpha}$ contenues dans Ψ_g , sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions $\chi_{\lambda p \alpha}$ de type Slater, où p est l'indice de la p -ième fonction de base de symétrie λ .

La fonction $\phi_{\lambda i \alpha}$ pourra alors s'écrire :

$$\phi_{\lambda i \alpha} = \sum_p \chi_{\lambda p \alpha} C_{\lambda i p} = \sum_p R_{\lambda p}(r) Y_{\lambda \alpha}(\theta, \varphi) C_{\lambda i p} \quad (\text{Ax-2-15})$$

puisque $\chi_{\lambda p \alpha}$ est une fonction de type Slater donc de la forme :

$$\chi_{\lambda p \alpha}(r, \theta, \varphi) = R_{\lambda p}(r) Y_{\lambda \alpha}(\theta, \varphi) \quad (\text{Ax-2-16})$$

Les valeurs (r, θ, φ) sont les coordonnées sphériques de l'électron et les fonctions $R_{\lambda p}(r)$ sont définies par :

$$R_p(r) = \frac{(2 \zeta_{\lambda p})^{n_{\lambda p} - 1/2}}{[(2n_{\lambda p})!]^{1/2}} \times r^{n_{\lambda p} - 1} e^{-\zeta_{\lambda p} r} \quad (\text{Ax-2-17})$$

où

$$\zeta_{\lambda p} = \frac{Z - s}{n_{\lambda p}} \quad (\text{Ax-2-18})$$

est la charge effective du noyau, Z la charge du noyau, s la constante d'écran et $n_{\lambda p}$ le nombre quantique effectif (qui dépend du nombre quantique principal).

Afin de calculer l'énergie E à partir de ce développement, Clémenti sépare l'énergie en un terme E_1 relatif à la partie monoélectronique de H et E_2 relatif à la partie biélectronique (Cf. 1).

Si on note h_j la partie monoélectronique de H relative à l'électron j , on aura :

$$h_j = - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \sum_{a=1}^N Z_a \frac{e^2}{r_{ja}} \right) \quad (\text{Ax-2-19})$$

et dans le développement de E_1 , vont intervenir des termes de la forme :

$$\begin{aligned} \langle \chi_{\lambda p \alpha} | h_j | \chi_{\lambda q \alpha} \rangle &= - \left[\frac{\hbar^2}{2m} \langle \chi_{\lambda p \alpha} | \nabla_j^2 | \chi_{\lambda q \alpha} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sum_{a=1}^N Z_a e^2 \langle \chi_{\lambda p \alpha} | \frac{1}{r_{ja}} | \chi_{\lambda q \alpha} \rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{Ax-2-20})$$

Soit $N_{k\lambda}$ le nombre d'électrons occupant l'orbitale de symétrie λ et $H_{\lambda pq}$ l'élément de matrice défini par

$$H_{\lambda pq} = \int \chi_{\lambda p \alpha}^* h \chi_{\lambda q \alpha} dv \quad (\text{Ax-2-21})$$

où

$$h = \sum_h h_j \quad (\text{Ax-2-22})$$

L'expression de E_1 devient

$$E_1 = \langle \Phi | R | \Phi \rangle = \sum_{\lambda} \left[\sum_k N_k \times \sum_{pq} H_{\lambda pq} C_{\lambda jq} C_{\lambda jp} + \sum_{m\lambda} N_{m\lambda} \sum_{pq} H_{\lambda pq} C_{\lambda mp} C_{\lambda mq} \right] \quad (\text{Ax-2-23})$$

où $N_{k\lambda}$ et $N_{m\lambda}$ sont respectivement les nombres d'électrons des couches saturées et non saturées.

Les coefficients $C_{\lambda ip}$ peuvent être considérés comme les p composantes d'un vecteur $C_{\lambda i}$ et la condition d'orthonormalisation des orbitales $\phi_{\lambda i \alpha}$ s'exprime par :

$$\int \phi_{\lambda i \alpha}^* \phi_{\lambda j \alpha} dv = C_{\lambda i}^+ S_{\lambda} C_{\lambda j} = \delta_{ij} \quad (\text{Ax-2-24})$$

ou S_{λ} est la matrice dont les éléments $S_{\lambda pq}$ sont de la forme :

$$S_{\lambda pq} = \int \chi_{\lambda p \alpha}^* \chi_{\lambda q \alpha} dv \quad (\text{Ax-2-25})$$

On peut alors définir les matrices :

$$- \quad D_{\lambda i} = N_{k\lambda} C_{\lambda i} C_{\lambda i}^+$$

relatives à une couche quelconque

$$- \quad P_{\lambda c} = \sum_k D_{\lambda k}$$

relatives à une couche saturée

$$- \quad D_{\lambda o} = \sum D_{\lambda m}$$

relative à une couche incomplète.

Dans cette notation, l'énergie E_1 s'écrit :

$$E_1 = \sum_{\lambda} H_{\lambda}^+ D_{\lambda c} + \sum_{\lambda} H_{\lambda}^+ D_{\lambda o} = \sum_{\lambda} H_{\lambda}^+ (D_{\lambda c} + D_{\lambda o}) \quad (\text{Ax-2-26})$$

ou

$$E_1 = \sum_{\lambda} H_{\lambda}^+ D_{T\lambda} = H^+ D_T \quad (\text{Ax-2-27})$$

Pour expliciter E_2 , on peut considérer que les couches non saturées sont formées de couches de coeur saturées auxquelles s'ajoutent des couches incomplètes.

L'énergie E_2 provient donc des interactions entre couches saturées, couches non saturées et couches saturées - couches non saturées ; elle s'écrit :

$$E_2 = E_{c2} + E_{o2} + E_{co2} \quad (\text{Ax-2-28})$$

En se plaçant dans l'hypothèse des couches complètes, Roothaan met E_{c2} sous la forme :

$$E_{c2} = 2 \sum_{k\ell} \left(J_{k\ell} - \frac{1}{2} K_{k\ell} \right) \quad (\text{Ax-2-29})$$

où

$$J_{k\ell} = \iint \phi_k^*(a) \phi_\ell^*(b) \frac{e^2}{r_{ab}} \phi_k(a) \phi_\ell(b) dv_a dv_b \quad (\text{Ax-2-30})$$

est l'intégrale de Coulomb et

$$K_{k\ell} = \iint \phi_k^*(a) \phi_\ell^*(b) \frac{e^2}{r_{ab}} \phi_k(b) \phi_\ell(a) dv_a dv_b \quad (\text{Ax-2-31})$$

est l'intégrale d'échange.

Le calcul de E_{c2} nécessite donc celui d'intégrales du type

$$\sum_{pq} \sum_{rs} C_{\lambda\ell p} C_{\lambda\ell q} C_{\mu k r} C_{\mu k s} \left\{ \iint \chi_{\lambda p \alpha}^* \chi_{\mu r \beta}^* \frac{e^2}{r_{ab}} \chi_{\lambda q \alpha}^b \chi_{\mu s \beta}^a dv_a dv_b - \frac{1}{2} \iint \chi_{\lambda p \alpha}^* \chi_{\mu r \beta}^* \frac{e^2}{r_{ab}} \chi_{\lambda q \alpha}^a \chi_{\mu s \beta}^b dv_a dv_b \right\} \quad (\text{Ax-2-32})$$

Soit $P_{\lambda p q, \mu r s}$ l'élément de matrice contenu dans les parenthèses, E_{c2} devient :

$$E_{c2} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda k} \sum_{\mu \ell} (D_{\lambda k})_{pq} (D_{\mu \ell})_{rs} P_{\lambda p q, \mu r s} \quad (\text{Ax-2-33})$$

ou

$$E_{c2} = \frac{1}{2} D_c^+ P D_c \quad (\text{Ax-2-34})$$

Clémenti [23] montre que l'énergie E_{CO2} prend une forme similaire à condition d'ôter les interactions déjà contenues dans P ; il définit alors les matrices P et Q dont les éléments sont donnés par :

$$P_{\lambda p q, \mu r s} = J_{\lambda p q, \mu r s}^o - \frac{1}{2} \sum_{\nu=|\lambda-\mu|}^{|\lambda+\mu|} A_{\lambda \mu \nu} K_{\lambda, q, \mu r s}^{\alpha \nu} \quad (\text{Ax-2-35})$$

$$Q_{\lambda\rho q, \mu rs} = \sum_{\nu=0}^{2(\lambda, \mu)} J_{\lambda\mu\nu} \mathcal{J}_{\lambda\rho q, \mu rs}^{\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\nu=|\lambda-\mu|}^{|\lambda+\mu|} K_{\lambda\mu\nu} K_{\lambda\rho q, \mu rs}^{\nu} \quad (\text{Ax-2-36})$$

et qui permettent de mettre E_2 sous la forme :

$$E_2 = \frac{1}{2} D_T^+ P D_T - \frac{1}{2} D_O^+ Q D_O \quad (\text{Ax-2-37})$$

L'énergie totale est alors :

$$E = H^+ D_T + \frac{1}{2} D_T^+ P D_T - \frac{1}{2} D_O^+ Q D_O \quad (\text{Ax-2-38})$$

Afin de déterminer les fonctions Hartree-Fock, il est intéressant d'utiliser le principe variationnel et de chercher à minimiser E en exprimant δE en fonction des variations infinitésimales des fonctions $\phi_{\lambda i \alpha}$.

Or, les fonctions de base sont fixées, ce sont donc les coefficients $C_{\lambda ip}$ qui vont subir une variation $\delta C_{\lambda ip}$.

La condition d'orthogonalité des fonctions $\phi_{\lambda i \alpha}$ au cours de la variation $\delta \phi_{\lambda i \alpha}$ s'exprime par :

$$\int \delta \phi_{\lambda i \alpha}^* \phi_{\lambda j \alpha} dv = \int \phi_{\lambda i \alpha}^* \delta \phi_{\lambda j \alpha} dv = 0 \quad (\text{Ax-2-39})$$

Puisque ce sont les coefficients $C_{\lambda ip}$ qui varient en restant liés par la relation Ax-2-24, on aura :

$$\delta C_{\lambda i}^+ S_{\lambda} C_{\lambda j} = C_{\lambda i}^+ S_{\lambda} \delta C_{\lambda j} = \delta_{ij} \quad (\text{Ax-2-40})$$

En sommant sur toutes les orbitales possibles et toutes les symétries λ et en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange $\theta_{\lambda ji}$, on obtient :

$$\delta E + 2 \sum_{\lambda ij pq} |\delta C_{\lambda ip}| \delta_{\lambda pq} C_{\lambda iq} \theta_{\lambda ji} = 0 \quad (\text{Ax-2-41})$$

Dans ces équations vont apparaître des multiplicateurs de Lagrange pour :

- des orbitales des couches saturées
- des orbitales des couches non saturées
- des orbitales des couches couplées.

Ces derniers vont être éliminés en introduisant les opérateurs R de couplage pour les couches saturées (R_c) et non saturées (R_o), définis par les éléments :

$$R_{c,\lambda pq} = [N_{c\lambda} (N_{c\lambda} - N_{o\lambda})] \sum_{\ell} \{ \sum_{u\omega} S_{\lambda pu} C_{\lambda\ell u} Q_{\lambda\omega q} C_{\lambda\ell\omega} + \sum_{u\omega} Q_{\lambda pu} C_{\lambda\ell u} S_{\lambda\omega q} C_{\lambda\ell\omega} \} \quad (Ax-2-42)$$

$$R_{o,\lambda pq} = [N_{o\lambda} (N_{c\lambda} - N_{o\lambda})] \sum_m \{ \sum_{u\omega} S_{\lambda pu} C_{\lambda mu} Q_{\lambda\omega q} C_{\lambda m\omega} + \sum_{u\omega} Q_{\lambda pu} C_{\lambda mu} S_{\lambda\omega q} C_{\lambda m\omega} \} \quad (Ax-2-43)$$

Ces opérateurs sont hermétiques.

En définissant, à partir des éléments $R_{c,\lambda pq}$ et $R_{o,\lambda pq}$ les quantités :

$$F_{c,\lambda pq} = H_{\lambda pq} + P_{\lambda pq} + R_{o,\lambda pq} \quad (Ax-2-44)$$

$$F_{o,\lambda pq} = H_{\lambda pq} + P_{\lambda pq} - Q_{\lambda pq} + R_{c,\lambda pq} \quad (Ax-2-45)$$

les équations (Ax-2-41) deviennent :

$$F_{c,\lambda pq} C_{\lambda kq} = \sum_{\ell q} S_{\lambda pq} C_{\lambda q\ell} \theta_{\lambda\ell k} \quad (Ax-2-46a)$$

$$F_{o,\lambda pq} C_{\lambda mq} = \sum_{mq} S_{\lambda pq} C_{\lambda qn} \theta_{\lambda mn} \quad (Ax-2-46b)$$

A l'aide d'une transformation unitaire sur les couches saturées d'une part et non saturées d'autre part, on peut diagonaliser la matrice θ dont les éléments sont $\theta_{\lambda ji}$. Soient $\varepsilon_{\lambda m}$ les éléments diagonaux, on pourra écrire :

$$\sum_q F_{c,\lambda pq} C_{k\lambda q} = \sum_{\lambda k} \sum_q S_{\lambda pq} C_{\lambda kq} \quad (Ax-2-48)$$

et
$$\sum_q F_{o,\lambda pq} C_{\lambda mq} = \sum_{\lambda m} \sum_q S_{\lambda pq} C_{\lambda mq} \quad (\text{Ax-2-49})$$

$\epsilon_{\lambda k}$ et $\epsilon_{\lambda m}$ représentent les énergies des orbitales k ou m de symétrie λ .

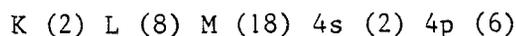
Ce sont les équations de Hartree-Fock. On remarque que ce sont des équations aux pseudo valeurs propres puisque F_c et F_o dépendent de la solution C.

La résolution des équations de Hartree-Fock se fait par itération du principe variationnel à partir d'un ensemble $\{\chi\}$ d'orbitales d'essai, jusqu'à l'obtention d'un ensemble de coefficients $C_{\lambda kq}$ et $C_{\lambda mq}$, donnés par les équations Ax-2-46 (a et b), qui soient solution de Ax-2-48.

Un critère de validité de l'ensemble de fonctions choisi est de calculer le rapport de l'énergie potentielle à l'énergie totale : PE/TE à partir de ces fonctions et de le comparer à la valeur théorique exacte calculable pour chaque atome.

Un exemple de calcul, pour le krypton (Kr), concrétise la théorie développée ci-dessus.

Le krypton dans l'état 1S peut être représenté par les couches :



où figure entre parenthèses le nombre d'électrons contenus dans chaque couche.

L'état 1S correspond à la symétrie s donc à $\lambda = 0$ et l'ensemble de base est constitué de dix fonctions χ_{op} où $p = 1, \dots, 10$, que l'on peut noter 1s, 1s, 2s, 2s, 3s, 3s, 3s, 4s, 4s, 4s.

Cette notation fournit la valeur de n_{op} nécessaire au calcul de χ_{op} (équation Ax-2-17) et la fonction d'onde relative à la couche 1s s'écrit :

$$\begin{aligned} \varphi_{01} = \varphi_{1s} = & 0.73837 \chi_{01} + 0.25202 \chi_{02} \\ & + 0.02023 \chi_{03} - 0.00881 \chi_{04} \\ & + 0.00593 \chi_{05} - 0.00379 \chi_{06} \\ & + 0.00191 \chi_{07} - 0.00064 \chi_{08} \\ & + 0.00044 \chi_{09} - 0.00015 \chi_{010} \end{aligned}$$

avec $\epsilon_{1s} = - 520,16444$ a.u. (unités atomiques).

De la même façon, on obtient la fonction d'onde relative à la couche 2s :

$$\begin{aligned} \varphi_{02} = \varphi_{2s} = & - 0.41690 \chi_{01} + 0.06490 \chi_{02} \\ & - 0.12848 \chi_{03} + 1.08043 \chi_{04} \\ & + 0.18819 \chi_{05} + 0.00226 \chi_{06} \\ & + 0.00214 \chi_{07} - 0.00052 \chi_{08} \\ & + 0.00028 \chi_{09} - 0.000 \chi_{010} \end{aligned}$$

avec $\varepsilon_{2s} = - 69.90297$ a.u.

Le calcul des énergies potentielle et totale à partir de l'ensemble de fonctions ainsi constitué fournit le rapport :

$$\frac{\text{énergie potentielle}}{\text{énergie totale}} = - 2.0000003$$

alors que la valeur théorique de ce rapport est -2.

Le traitement des orbitales de symétrie p est identique.

Pour le krypton, l'ensemble de base est constitué de 9 fonctions : 2 de type 2p, 3 de type 3p, 4 de type 4p.

Connaissant les coefficients des fonctions de base choisies, il devient facile de déterminer le facteur de diffusion atomique f_j à partir de l'expression Ax-2-1 et de la forme de $\chi_{\lambda p \alpha}$.

En effet, dans le cas d'une distribution d'électrons à symétrie sphérique, ce qui est le cas des atomes isolés, on montre que :

$$\sum_{\alpha=-\lambda}^{+\lambda} \left| Y_{\lambda \alpha}(\theta, \varphi) \right|^2 = \frac{2\lambda+1}{4\pi} \quad (\text{Ax-2-50})$$

En prenant l'axe polaire nécessaire aux calculs, parallèle à la direction $\vec{k} - \vec{k}_0$ et en posant $|\vec{k} - \vec{k}_0| = s = \frac{4\pi \sin \alpha}{\lambda}$, le facteur de diffusion atomique devient :

$$\begin{aligned}
 f_j &= M_\lambda \sum_i \sum_\lambda \frac{2\lambda+1}{4\pi} \int_0^\infty |\varphi_{\lambda i \alpha}(r)|^2 r^2 dr \\
 &\quad \times \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(i s r \cos \theta) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (\text{Ax-2-51}) \\
 &= M_\lambda \sum_i \sum_\lambda (2\ell+1) \int_0^\infty |\varphi_{\lambda i \alpha}(r)|^2 \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr
 \end{aligned}$$

ou encore

$$f_j = M_\lambda \sum_i \sum_\lambda (2\ell+1) \langle j_o(sr) \rangle_{\lambda i} \quad (\text{Ax-2-52})$$

où

$$\langle j_o(sr) \rangle_{\lambda i} = \int_0^\infty |\varphi_{\lambda i \alpha}(r)|^2 \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (\text{Ax-2-53})$$

Pour une couche complète, $M_\lambda = 2$ alors que pour une couche incomplète, $M_\lambda = 1$.

Mac Weeny et Freeman ([26], [27]) montrent que f_j s'écrit, pour un atome à couches non saturées :

$$f_j = M_\lambda \sum_i \sum_\lambda (2\ell+1) \langle j_o(sr) \rangle_{\lambda i} + N \langle j_o(sr) \rangle_{\lambda', i} \quad (\text{Ax-2-54})$$

le premier terme correspondant aux couches internes complètes, et le second à la couche externe incomplète, contenant N électrons.

Comme $\varphi_{i\lambda\alpha} = \sum_{p=1}^q C_{\lambda ip} R_{\lambda p}(r)$ d'après Ax-2-15, où $R_{\lambda p}(r)$ est représenté par l'expression Ax-2-17, on peut déterminer :

$$\begin{aligned}
 |\varphi_{\lambda i \alpha}|^2 &= \sum_{p=1}^q C_{\lambda ip} [(2n_{\lambda p})!]^{-1} (2\zeta_{\lambda p})^{2n_{\lambda p}+1} r^{(2n_{\lambda p}-2)} e^{(-2\zeta_p r)} \\
 &\quad + 2 \sum_{p \neq p'}^{q-1} \sum_{q-p}^{q-p} [(2n_{\lambda p})! \times (2n_{\lambda p'})!]^{-1/2} (2\zeta_{\lambda p})^{n_{\lambda p}+1/2} \\
 &\quad \times (2\zeta_{\lambda p'})^{n_{\lambda p'}+1/2} r^{n_{\lambda p}+n_{\lambda p'}-2} e^{-(\zeta_{\lambda p} + \zeta_{\lambda p'})r} \quad (\text{Ax-2-55})
 \end{aligned}$$

Ces deux termes sont de la forme $\sum_j k_j r^{m_j-2} e^{-\zeta_j r}$, on peut donc réduire cette équation et calculer $\langle j_0(sr) \rangle_{\lambda i}$:

$$\begin{aligned} \langle j_0(sr) \rangle_{\lambda i} &= \sum_j \frac{k_j}{s} \int_0^\infty r^{m_j-1} e^{-\zeta_j r} \sin(sr) dr \\ &+ \sum_i \frac{k_j}{s} \frac{(m_j-1)!}{(\zeta_j^2 + s^2)^{m_j/2}} \sin(m_j \varphi_j) \end{aligned} \quad (\text{Ax-2-56})$$

où

$$\varphi_j = \text{Arctang}(s/\zeta_j) \quad (\text{Ax-2-57})$$

Les valeurs k_j , m_j , ζ_j sont calculées à partir des coefficients $n_{\lambda p}$, $\zeta_{\lambda p}$, $C_{\lambda p}$ obtenus par le développement de Clémenti ; les facteurs de diffusion atomique sont alors parfaitement définis par la relation (Ax-2-52).

La brièveté est soeur du talent.

(Tchekhov)

Annexe 3

- I - Accès à la densité électronique $\rho(r)$ à partir des expériences de diffraction X [19] .

- II - Modèle de molécules rigides [33] .

I - Accès à la densité électronique $\rho(\vec{r})$ à partir des expériences de diffraction X

La probabilité pour qu'un photon incident de vecteur d'onde \vec{k}_0 soit diffusé élastiquement avec un vecteur d'onde \vec{k} est donnée par :

$$P(\vec{S}) = |\langle \psi_0 | D | \psi_0 \rangle|^2 \quad (\text{Ax-3-1})$$

où

$$\vec{S} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad \text{et} \quad |\vec{k}| = \frac{1}{\lambda} \quad ,$$

$$D = \sum_j e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j} = \sum_j D_j \quad (\text{Ax-3-2})$$

\vec{r}_j étant le vecteur position de l'électron j , et D_j l'opérateur de diffusion, la sommation s'étend à tous les électrons du système diffusant supposé dans l'état fondamental décrit par la fonction d'état $|\psi_0\rangle$.

Soit \vec{Q} le vecteur représentatif de l'ensemble des coordonnées instantanées des électrons. La densité électronique $\rho(\vec{r}, \vec{Q})$ en un point extrêmité du vecteur \vec{r} est liée à $P(\vec{S})$ par :

$$\int \rho(\vec{r}, \vec{Q}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} dv = \langle \psi_0 | D | \psi_0 \rangle = A(\vec{S}, \vec{Q}) \quad (\text{Ax-3-3})$$

La densité électronique réelle, accessible par l'expérience, donc directement liée au facteur de structure est en fait :

$$\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) = \langle \rho(\vec{r}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{Q}} \quad (\text{Ax-3-4})$$

Ce terme exprimant la densité électronique en un point du cristal, moyennée par rapport à l'agitation thermique, est périodique et peut s'écrire en fonction des vecteurs \vec{H} du réseau réciproque :

$$\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{H}} K(\vec{H}) e^{-2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad (\text{Ax-3-5})$$

Si V est le volume de la maille, on peut écrire :

$$K(\vec{H}) = \frac{1}{V} \int \rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} dv \quad (\text{Ax-3-6})$$

l'intégration se faisant sur la maille.

Soit :

$$F(\vec{H}) = \int_{\text{maille}} \rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} dv = K(\vec{H}) \times V, \quad (\text{Ax-3-7})$$

on pourra écrire d'après (Ax-3-3) :

$$\langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{Q}} = \int \langle \rho(\vec{r}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{Q}} e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} dv = \int \rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} dv \quad (\text{Ax-3-8})$$

ou encore

$$\langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{Q}} = \sum_{\vec{H}} K(\vec{H}) \int e^{2i\pi (\vec{S}-\vec{H}) \cdot \vec{r}} dv = \sum_{\vec{H}} K(\vec{H}) \delta(\vec{S}-\vec{H}) \quad (\text{Ax-3-9})$$

L'intensité diffractée par le cristal est de la forme :

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{S}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 P |\langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{Q}}|^2 \quad (\text{Ax-3-10})$$

où

- $\left(\frac{r_e}{R}\right) = \frac{e^2}{m_c^2}$ est le rayon de l'électron de JJ-Thomson

- $P = \sin^2 \varphi$ est le facteur de polarisation qui dépend de l'angle φ entre le vecteur champ électrique \vec{E}_0 du faisceau X incident polarisé rectilignement et le vecteur unitaire du faisceau réfléchi.

En tenant compte de (Ax-3-9), on peut écrire alors

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{S}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 P |K(\vec{H}) \delta(\vec{S}-\vec{H})|^2 \quad (\text{Ax-3-11})$$

et déterminer

$$\delta(\vec{S}-\vec{H}) = \int e^{2i\pi (\vec{S}-\vec{H}) \cdot \vec{r}} dv \quad (\text{Ax-3-12})$$

En effet, le vecteur $\vec{S}-\vec{H}$ est un vecteur de l'espace réciproque donc

$$\vec{S}-\vec{H} = \sum_i \alpha_i \vec{a}_i^* \quad (\text{Ax-3-13})$$

et \vec{r} est un vecteur de l'espace direct donc

$$\vec{r} = \sum_i x_i \vec{a}_i \quad (\text{Ax-3-14})$$

$\{\vec{a}_i\}$ et $\{\vec{a}_i^*\}$ étant les vecteurs de base du réseau direct et du réseau réciproque.

Dans ces conditions,

$$(\vec{S}-\vec{H})\vec{r} = \sum_i \alpha_i \vec{a}_i^* \sum_j x_j \vec{a}_j \quad (\text{Ax-3-15})$$

Si on a $2n_i$ mailles dans la direction \vec{a}_i , l'intégration de l'expression (Ax-3-12) détermine $\delta(\vec{S}-\vec{H})$:

$$\delta(\vec{S}-\vec{H}) = V \prod_i \frac{\sin 2\pi \alpha_i n_i}{\pi \alpha_i} \quad (\text{Ax-3-16})$$

A la diffraction, $\vec{S} = \vec{H}$, on en déduit :

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{H}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 P |K(\vec{H}) \delta(\vec{O})|^2 \quad (\text{Ax-3-17})$$

donc

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{H}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 P |K(\vec{H})|^2 \left(V \prod_i 2n_i\right)^2 \quad (\text{Ax-3-18})$$

et avec $\prod_i 2n_i = N$, N étant le nombre de mailles,

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{H}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 PN^2 |F(\vec{H})|^2 \quad (\text{Ax-3-20})$$

$F(\vec{H})$ est le facteur de structure habituel égal, au facteur $\frac{1}{V}$ près, à la transformée de Fourier de la densité dynamique définie par Ax-3-5. Réciproquement, la densité ρ_{dyn} est égale à la série de Fourier :

$$\rho_{\text{dyn}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) e^{-2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad (\text{Ax-3-21})$$

Dans l'approximation du pseudo-atome constitué par le développement multipolaire de la densité autour de chaque noyau, la densité électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}, \vec{Q}) = \sum_{j, \ell} \rho_j(\vec{r}, \vec{Q}_{j\ell}) \quad (\text{Ax-3-22})$$

où $\vec{Q}_{j\ell}$ désigne la position du noyau j dans la maille ℓ .

L'expression (Ax-3-3) devient alors :

$$A(\vec{S}, \vec{Q}) = \int \sum_{j, \ell} \rho_j(\vec{r}-\vec{Q}_{j\ell}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} dv \quad (\text{Ax-3-23})$$

Soit

$$\vec{r}_{j\ell}' = \vec{r} - \vec{Q}_{j\ell} \quad \text{alors}$$

$$A(\vec{S}, \vec{Q}) = \int \sum_{j,\ell} \rho_j(\vec{r}_{j\ell}') e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{j\ell}'} e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{Q}_{j\ell}} dv' \quad (\text{Ax-3-24})$$

$$= \sum_{j,\ell} e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{Q}_{j\ell}} \int \rho_j(r_{j\ell}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{j\ell}} dv \quad (\text{Ax-3-25})$$

On définit le terme

$$f_j(\vec{S}) = \int \rho_j(\vec{r}_{j\ell}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{j\ell}} dv \quad (\text{Ax-3-26})$$

comme étant le facteur de diffusion généralisé relatif au pseudo atome j (Annexe 2); dans ces conditions, $A(\vec{S}, \vec{Q})$ s'écrit :

$$A(\vec{S}, \vec{Q}) = \sum_{j,\ell} f_j(\vec{S}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{Q}_{j\ell}} \quad (\text{Ax-3-27})$$

Le vecteur $\vec{Q}_{j\ell}$ peut se décomposer de la façon suivante :

$$\vec{Q}_{j\ell} = \vec{\ell} + \vec{R}_j + \vec{u}_{j\ell}$$

- où
- \vec{R}_j est le vecteur position moyen du noyau j dans la maille ℓ (donc \vec{R}_j est le même dans toutes les mailles)
 - $\vec{u}_{j\ell}$ est le déplacement instantané du noyau j par rapport à sa position moyenne

On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{Q}} &= \sum_{j,\ell} f_j(\vec{S}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j} e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{\ell}} \langle e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{u}_{j\ell}} \rangle \\ &= \sum_j \left[f_j(\vec{S}) \langle e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{u}_{j\ell}} \rangle e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j} \sum_{\ell} e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{\ell}} \right] \quad (\text{Ax-3-28}) \end{aligned}$$

La valeur moyenne $\langle e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{u}_{j\ell}} \rangle$ supposée indépendante de ℓ définit le facteur de température T_j .

D'autre part,

$$\sum_{\ell} e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{\ell}} = N \Delta(\vec{S} - \vec{H}) \quad (\text{Ax-3-29})$$

où N est le nombre de mailles, donc

$$\langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{a}} = N \sum_j [f_j(\vec{S}) T_j e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j}] \Delta(\vec{S}-\vec{H}) \quad (\text{Ax-3-30})$$

En définissant la fonction F(\vec{S}) par

$$F(\vec{S}) = \sum_j [f_j(\vec{S}) T_j e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j}] \quad (\text{Ax-3-31})$$

l'intensité diffractée s'écrit :

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{S}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 PN^2 |F(\vec{S}) \Delta(\vec{S}-\vec{H})|^2 \quad (\text{Ax-3-32})$$

et à la diffraction, puisque $\vec{S} = \vec{H}$,

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{H}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 PN^2 |F(\vec{H})|^2 \quad (\text{Ax-3-33})$$

A partir du modèle du pseudo-atome, on retrouve bien l'expression de l'intensité diffractée calculée précédemment.

Le facteur de structure

$$F_{\text{Bragg}}(\vec{H}) = \int_{\text{maille}} \rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} dv \quad (\text{Ax-3-34})$$

s'écrit ici

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j(\vec{H}) T_j \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{R}_j)$$

Le facteur de température T_j peut se calculer dans l'hypothèse harmonique du mouvement des noyaux (déplacements faibles) ;

en effet,

$$T_j = e^{-1/2 \langle (2\pi \vec{H} \cdot \vec{u}_{j\ell})^2 \rangle} \quad (\text{Ax-3-35})$$

et dans le repère direct,

$$\vec{u}_{j\ell} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (\text{Ax-3-36})$$

Dans le repère normé réciproque défini par

$$\vec{i}^* = \frac{\vec{a}_1^*}{|\vec{a}_1^*|}, \quad \vec{j}^* = \frac{\vec{a}_2^*}{|\vec{a}_2^*|}, \quad \vec{k}^* = \frac{\vec{a}_3^*}{|\vec{a}_3^*|}, \quad (\text{Ax-3-37})$$

le vecteur \vec{H} s'écrit

$$\vec{H} = h_1 \vec{i}^* + h_2 \vec{j}^* + h_3 \vec{k}^* \quad (\text{Ax-3-38})$$

On peut donc calculer

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{u}_{j\ell})^2 \rangle = \sum_i \sum_i h_i U_{ij} h_j \quad (\text{Ax-3-39})$$

où

$$U_{ij} = \frac{\langle u_i u_j \rangle}{a_i^* a_j^*} \quad (\text{Ax-3-40})$$

et expliciter T_j :

$$T_j = \exp \left\{ -2^2 (h_1^2 a_1^{*2} U_{11} + h_2^2 a_2^{*2} U_{22} + h_3^2 a_3^{*2} U_{33} + 2 h_1 h_2 a_1^* a_2^* U_{12} + 2 h_2 h_3 a_2^* a_3^* U_{23} + 2 h_1 h_3 a_1^* a_3^* U_{13}) \right\} \quad (\text{Ax-3-41})$$

Ces équations ne sont valables que dans le cas de l'hypothèse harmonique donc dans le cas où les mouvements des noyaux se font dans un potentiel parabolique.

Les effets anharmoniques ne sont pas toujours négligeables. Même si ces effets sont faibles à basse température, Becker [13] a montré qu'ils peuvent conduire à des pics de déformation artificiels.

Dans cette hypothèse harmonique, l'expression du facteur de température est parfaitement définie et on peut introduire la notion de molécule rigide.

II - Modèle de molécules rigides

Ce modèle suppose que les distances entre les noyaux des atomes de la molécule sont constantes au cours du temps, ce qui revient à négliger les vibrations internes.

Dans ces conditions, le mouvement d'une molécule rigide par rapport à une position moyenne peut se décomposer en une rotation autour d'un point O' de la molécule déplacée suivie d'une translation $\overrightarrow{O'O}$ amenant O' au point O qui correspond à la molécule initiale.

Le théorème d'Euler nous permet de ramener la rotation autour de O' à une rotation $\vec{\lambda}$ autour d'un axe passant par le point fixe. La translation peut se décomposer en une composante \vec{t} parallèle à cet axe (composante longitudinale) et une composante perpendiculaire à cet axe (composante transversale).

La composante longitudinale et la rotation ne dépendent que du point O et celui-ci peut donc être choisi de manière à annuler la composante transversale. Ce point O sera alors pris comme origine d'un système d'axes orthonormé moléculaire.

Dans ce système, la position d'un atome sera repérée par un vecteur \vec{r} et tout déplacement de l'atome pourra s'écrire sous la forme :

$$\vec{u} = \underset{\sim}{D} \vec{r} + \vec{t} \quad (\text{Ax-3-42})$$

où $\underset{\sim}{D}$ est un tenseur qui dépend de la rotation λ et dont les éléments auront donc la forme

$$D_{ij} = \sum_k e_{ijk} \lambda_k \quad (\text{Ax-3-43})$$

avec $e_{ijk} = 1$ si i, j, k est une permutation cyclique de 1, 2, 3
 $= -1$ pour une permutation non cyclique
 $= 0$ dans les autres cas

Le déplacement quadratique moyen de l'atome défini par

$$B_{ij} = \langle u_i u_j \rangle \quad (\text{Ax-3-44})$$

s'écrit alors

$$\begin{aligned} B_{ij} &= \langle \sum_{k\ell mn} (e_{imk} \lambda_k r_m + t_i) (e_{jnl} \lambda_\ell r_n + t_j) \rangle \\ &= \sum_{k\ell mn} (e_{imk} e_{jnl} r_m r_n \langle \lambda_k \lambda_\ell \rangle + e_{imk} r_m \langle \lambda_k t_j \rangle \\ &\quad + e_{jnl} r_n \langle \lambda_\ell t_i \rangle + \langle t_i t_j \rangle) \end{aligned} \quad (\text{Ax-3-45})$$

On définit les tenseurs $\underset{\sim}{T}$, $\underset{\sim}{L}$ et $\underset{\sim}{S}$ par :

$$T_{ij} = \langle t_i \ t_j \rangle \quad (\text{Ax-3-46})$$

$$L_{ij} = \langle \lambda_i \ \lambda_j \rangle \quad (\text{Ax-3-47})$$

$$S_{ij} = \langle \lambda_i \ t_j \rangle \quad (\text{Ax-3-48})$$

et l'on remarque que $\underset{\sim}{T}$ et $\underset{\sim}{S}$ sont des tenseurs qui dépendent du choix de O (choix qui permet l'annulation de la composante transversale de la translation) alors que les tenseurs $\underset{\sim}{L}$ et $\underset{\sim}{B}$ (ou $\underset{\sim}{U}$ défini par Ax-3-40) en sont indépendants.

Les tenseurs $\underset{\sim}{T}$, $\underset{\sim}{L}$ et $\underset{\sim}{S}$ sont réductibles par les opérations de symétrie du site moléculaire et peuvent être ajustés par moindres carrés en minimisant l'expression :

$$\sum_k [B_{ij}^{\text{calc}}(k) - B_{ij}^{\text{obs}}(k)]^2 \quad (\text{Ax-3-49})$$

dans laquelle :

- $B_{ij}^{\text{calc}}(k)$ est le tenseur des déplacements quadratiques moyens calculé par l'équation (Ax-3-45) pour le noyau k ,
- $B_{ij}^{\text{obs}}(k)$ est le tenseur observé, obtenu après affinement de structure.

Le calcul des expressions (Ax-3-49) peut servir de critère de validité du modèle des molécules rigides pour les molécules étudiées.

La culture est ce qui subsiste
quand on a oublié
ce qu'on avait appris.

(Selma Lagerlof)

CONCLUSION

Ce travail dont le but était la détermination précise de la densité électronique de l'énolate de potassium de l'acétyl-acétate d'éthyle 18-couronne-6, nous a permis de mettre en évidence les différentes interactions mises en jeu dans le complexe à partir des données expérimentales (diffraction X), et de vérifier que des méthodes de calcul telles que le modèle de déformation de Hansen-Coppens, peuvent rendre compte en partie de ces interactions.

La méthode d'affinement utilisant les facteurs de structure de hauts indices nous a montré l'importance du choix de la valeur limite inférieure de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ dans la localisation du cœur des atomes, et les difficultés rencontrées pour positionner les atomes d'hydrogène. Pour ceux-ci, il est évident que la meilleure méthode consiste à utiliser la diffraction neutronique, bien qu'il subsiste un problème de cohérence entre les facteurs de température obtenus aux neutrons et ceux obtenus aux Rayons X.

Les résultats optimums correspondant à des valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ supérieures à $0,75 \text{ \AA}^{-1}$ font apparaître les pics de densité électronique représentatifs des paires d'électrons libres des atomes d'oxygène, ainsi que des pics de densité électronique autour de l'ion potassium. Ceux-ci sont probablement liés au phénomène d'anharmonicité dont l'étude n'a pas été envisagée dans ce travail.

Les cartes de densité électronique expérimentale ne font pas apparaître de pics de densité dans les liaisons K-O, mais il est difficile de conclure à leur inexistence puisque nous avons vu que ces résultats expérimentaux sont basés sur la détermination des facteurs de structure observés et sont donc fonctions des facteurs d'agitation thermique.

On peut alors supposer que la délocalisation de la densité électronique autour des atomes d'oxygène vers le potassium assure en partie la cohésion de la molécule. On remarque cependant que cette délocalisation est plus importante autour de l'atome d'oxygène O24 vers l'ion potassium puisqu'elle s'étend au-delà de la demi-longueur de la liaison.

Le modèle de déformation introduit au chapitre C apporte des informations quantitatives sur la délocalisation de la densité électronique et des densités dans les liaisons et fait apparaître un pic de densité dans la

liaison $K^+ - 024$; cependant, les résultats obtenus par cette méthode sont nettement entâchés d'erreurs dues aux limites de calcul de l'ordinateur qui nous ont obligés à supprimer certaines réflexions de hauts indices et des réflexions faibles indispensables aux calculs. Ces suppressions ont par conséquent entraîné des fluctuations importantes sur les résultats, voir même des problèmes de divergence lors des affinements.

Il est donc difficile d'affirmer que ce pic de densité électronique existe réellement bien que les résultats expérimentaux tendent à confirmer cette existence.

Le choix du modèle peut également conduire à des résultats quantitatifs peu exploitables.

En effet, les cartes de densité expérimentale nous permettent de constater que les atomes d'oxygène engagés dans les liaisons complexes en particulier, n'ont pas le même environnement électronique, ni la même capacité à diffuser plus ou moins loin dans l'espace. Or tous les calculs ont été effectués avec les mêmes tables de diffusion des multipôles, et les mêmes valeurs des coefficients ζ_ℓ des fonctions radiales pour un même type d'atome (oxygène par exemple), ce qui ne correspond pas à la réalité.

D'autre part, l'expression de la fonction radiale

$$R_{j\ell}(\kappa_j'' r) = \frac{\zeta_\ell^{n_\ell+3}}{(n_\ell + 2)!} \kappa_j''^{n_\ell} r^{n_\ell} - \zeta_\ell \kappa_j'' r$$

nous permet de déterminer la portée de cette fonction pour chaque multipôle par

$$r_{\max} = \frac{n_\ell}{\kappa_j'' \zeta_\ell}$$

et fournit les valeurs

- * $r_{\max} = 1,57 \overset{\circ}{\text{Å}}$ pour les monopoles, dipôles et quadrupoles
- * $r_{\max} = 2,36 \overset{\circ}{\text{Å}}$ pour les octopoles
- * $r_{\max} = 3,14 \overset{\circ}{\text{Å}}$ pour les hexadécapoles.

Ces valeurs ne sont probablement pas suffisantes pour permettre au modèle de décrire la densité électronique dans des zones relativement éloignées des atomes, alors que dans les liaisons complexes, ces zones sont particulièrement intéressantes à étudier.

D'autres modèles contenant donc d'autres valeurs de ζ_ℓ et des tables de diffusion des multipôles devraient être étudiés et donneraient peut-être des renseignements plus précis concernant les liaisons complexes ; il serait alors envisageable, connaissant charges et coefficients de population des multipôles, de calculer l'énergie de liaison de la molécule et de la comparer à l'énergie ΔE des liaisons hydrogène auxquelles s'apparentent ces liaisons complexes.

Les résultats montrent en effet que la cohésion du complexe est assurée par plusieurs types d'interactions électrostatiques dont les plus importantes sont celles entre ion-ion, ion dipole et dipole-dipole. Les liaisons complexes sont donc dues aux forces électrostatiques créées entre la paire d'ions et le ligand et peuvent s'assimiler de ce fait aux liaisons hydrogène dont l'énergie d'interaction intermoléculaire est due à plusieurs contributions [29] :

a) une contribution électrostatique relative à la différence d'énergie qui existe entre les entités prises à l'état libre et les entités amenées dans les positions correspondant au complexe lié, mais dans lequel la déformation de la distribution de charge et les transferts d'électrons ne sont pas pris en compte,

b) une contribution due à la polarisation donc à la différence d'énergie entre l'état précédent et l'état final dans lequel il y a déformation de la distribution de charge sans transfert de charge,

c) une contribution due au transfert de charge donc à une délocalisation et une accumulation de charges dans des régions déterminées des entités en présence,

d) une contribution de dispersion correspondant à l'attraction des systèmes en présence due aux mouvements coordonnés de ceux-ci (forces de dispersion de London, en général très faibles car fonctions de $\frac{1}{r^6}$).

e) une contribution de type répulsif (énergie d'échange) correspondant au fait que les électrons répartis dans un volume relativement restreint ont tendance à se repousser.

L'énergie d'interaction ΔE , somme de ces contributions, peut être calculé à partir de la théorie SCF-MO en utilisant les fonctions de Hartree-Fock (annexe 2) relatives à chaque type de contribution [30].

L'étude de la redistribution de la densité électronique associée à cette analyse de ΔE est réalisable [31], mais ne représente qu'un aspect purement artificiel et mathématique de ce type de liaison qui est pourtant mis en évidence par la représentation graphique de la densité électronique de déformation $\Delta\rho(\vec{r})$ autour des atomes d'oxygène engagés dans ces liaisons.

Les calculs effectués sur d'autres molécules montrent en effet que l'énergie varie de façon considérable suivant la base de fonctions HF utilisée et prouvent de plus que la théorie n'est applicable que dans le cas où la géométrie des entités en présence n'est pas modifiée au cours du passage des monomères au complexe, et dans le cas d'interactions faibles. Il semble donc difficile d'approcher la valeur ΔE dans notre cas par cette méthode.

Il est par contre intéressant d'étudier l'énergie potentielle d'interaction intramoléculaire.

Celle-ci peut provenir de plusieurs types d'interactions : interactions ion-ion, ion-dipole, voir même dipole-dipole [32].

La plus importante est probablement l'interaction ion-ion car l'énergie potentielle E_1 mise en jeu est alors fonction de $\frac{1}{r}$ où r est la distance entre charges, alors que l'énergie potentielle d'interaction ion-dipole est fonction de $\frac{1}{r^2}$:

$$E_2 = - \frac{|Z| |\vec{\mu}^M|}{4\pi \epsilon_0 r^2}$$

où Z est la charge de l'ion, r la distance entre l'ion et le moment dipolaire moléculaire $\vec{\mu}^M$ [35].

L'interaction dipole-dipole entre le dipole $\vec{\mu}$ constitué par l'ensemble ion énolate et ion potassium et le dipole $\vec{\mu}_c$ constitué par les atomes polarisés de la couronne est la plus faible puisque fonction de $\frac{1}{r^3}$:

$$E_3 = - \frac{2 \vec{\mu}_1 \vec{\mu}_c}{4\pi \epsilon_0 r^3}$$

Ces deux derniers types d'interaction sont importants dans les liquides et responsables des associations des entités en présence en solution. Or, nous avons vu (introduction) que la structure de la molécule en solution est identique à la structure de la molécule dans le cristal. Ces interactions ne sont donc pas négligeables et le calcul des énergies E_1 , E_2 , E_3 serait à envisager. Ce calcul nécessitant des données numériques (charges atomiques et moments dipolaires) précises n'a pu être réalisé à partir des résultats du chapitre C qui, comme nous l'avons constaté, sont fortement entâchés d'erreurs.

Notre étude nous a donc permis de dégager les caractéristiques essentielles des types de liaison intermoléculaires mises en jeu dans la molécule et nous a confronté à des problèmes techniques difficiles à résoudre qui ont induit des résultats numériques peu fiables voir même des contradictions avec la théorie.

Par contre, l'expérience acquise et les réflexions suscitées par ces problèmes laissent supposer que notre étude pourra être approfondie et fournira des résultats dont l'interprétation facilitera la compréhension de la liaison chimique.

Un beau livre c'est celui qui sème
à foison les points d'interrogation.

(?)

Bibliographie

- [1] J.M. LEHN : 1a Recherche (Nov. 1981).
- [2] C. CAMBILLAU et G. BRAM : Tétrahédron, Vol. 34, p. 2675-2685.
- [3] C. RICHE et C. PASCARD BILLY : J.C.S. Chem. Comm. (1977), p. 183-184.
- [4] S.C. ABRAHAMS : Acta Cryst. (1973), A 29, p. 111-116.
- [5] BUSING W.A. et LEVY H.A. : J. of Chem. Phys. 26, p. 563-568.
- [6] PETERSON S.W. et LEY H.A. : Acta Cryst. 10 (1977), p. 70-76.
- [7] COPPENS Ph. : Combining X-Ray and Neutron diffraction. The study of charge density distributions in solids, p. 105.
- [8] T. OTTERSON et H. HOPE : ACA Programms and Abstracts series 2, 4, 54 (1976).
- [9] H. HOPE et T. OTTERSON : Acta Cryst. (1978), B 34, p. 3623-3626.
- [10] F. BAERT, Structure du dicobalt hexacarbonyle tertio-butyle acétylène (à publier).
- [11] Tables internationales X-Ray n° IV.
- [12] J.D. DUNITZ, M. DOBLER, P. SEILER, R.P. PHIZACKERLEY : Acta Cryst. (1974), B 30, p. 2733.
- [13] P. BECKER : Physica Scripta 15, 119.
- [14] COPPENS Ph. : Acta Cryst. (1974), B 30, p. 255.

- [15] Ph. COPPENS, GRIFFIN : Journal of the American Chemical Society, June 11, (1975), p. 3496.
- [16] N.K. HANSEN, Ph. COPPENS : Acta Cryst. (1978), A 34, p. 909-921.
- [17] F.L. HIRSHFELD : Theoret. Chem. Acta, 44, p. 129.
- [18] N.K. HANSEN : Thèse.
- [19] L. DEVOS, Thèse d'Etat (1982).
- [20] WAGENFELD : "Anomalous Scattering", (1974), édité par Ramasesham et Abrahams, Munkgaard (1975).
- [21] P. BECKER et Ph. COPPENS, Acta Cryst. (1975), A 31, p. 417-425.
- [22] E.U. CONDON et G.H. SHORTLY, Theory of Atomic Spectra (1957), p. 178-179.
- [23] E. CLEMENTI : Tables of Atomic Functions, IBM Journal Res. Develop. ; Suppl., 9, 2, (1965).
- [24] T. FU KAMACHI : Mean X-Ray Scattering factors calculated from Analytical Roothaan-Hartree-Fock Wave functions by Clémenti.
- [25] F.L. HIRSHFELD : Acta Cryst. (1976), A 32, p. 239-244.
- [26] Acta Cryst. 4, (1951), p. 513.
- [27] Acta Cryst. 12, (1959), p. 261.
- [28] Ph. COPPENS, P.J. BECKER : Acta Cryst. 23, 1967, 558-563.
- [29] Crystal Forces and Hydrogen Bonding. Effect on charge density ; Ivar OLOVSSON - Institute of Chemistry - Uppsala (SUEDE) - Rapport réalisé au Laboratoire de cristallographie de Grenoble (1978).

- [30] K. MOROKUMA, J. Chem. Phys. (1971), 55, 1236.
- [31] S. YAMABE et K. MOROKUMA, J. Amer. Chem. Soc. (1975), 97, 4458.
- [32] Inorganic Chemistry Principles of structure and Reactivity
Inter nuclear Distances and Atomic radii, chap. 6 : Chemical forces.
- [33] SHOMAKER et TRUEBLOOD, Acta Cryst. (1968), B 24, p. 63.
- [34] Peter CHUN-WING LEUNG, Thèse : Application of X-Ray Diffraction Chap. 4.
Calculation of Molecular Dipole Moments, September 1982.



Résumé

L'étude présentée a pour objet la détermination précise de la distribution électronique d'un énolate alcalin de l'acétylacétate d'éthyle complexé à une couronne 18-C-6.

L'intérêt de cette étude réside dans le fait que la nature de la liaison dans ce type de complexe n'a, à notre connaissance, pas été détaillée à ce jour, bien qu'il s'agisse d'un complexe d'intérêt biologique. En effet, l'énolate d'acétylacétate d'éthyle de potassium 18-couronne-6 est un exemple de supermolécule dont les particularités sont d'être soluble dans les graisses, sélectif vis à vis du cation alcalin logé dans la cavité créée entre les entités formant la molécule et aussi d'avoir même conformation en solution que dans le cristal.

Les interactions mises en jeu entre le ligand et le cation étant certainement de type électrostatique sont déterminées par la charge, la polarité et la polarisabilité du site. Les grandeurs sont actuellement accessibles par des études par diffraction X à basse température et sur monocristal. Les méthodes de la série différence $X - X_{HO}$ et des modèles de déformation (modèle de Hansen-Coppens) à partir des données obtenues aux rayons X permettent de révéler la densité de déformation dans l'édifice moléculaire et apportent de ce fait les renseignements nécessaires pour comprendre la stabilité et la formation de la molécule. La détermination des charges et moments dipolaires apportent un complément à l'interprétation des interactions intramoléculaires.

MOTS CLES : ANALYSE DIFFRACTION X ; DISTRIBUTION CHARGE ELECTRONIQUE ; COMPOSE CROWN ; PAIRE ION ; CRYPTAND ; CRYPTATE ; SUPERMOLECULE ; ENOLATE ; COMPLEXE METALLIQUE ; POTASSIUM COMPLEXE ; (THEORIE HARTREE - FOCK) ; (FONCTION ONDE) ; (METHODE ROOTHAAN) ; STRUCTURE CRISTAL LINE MOLECULAIRE ; 18 - CROWN - 6 ; MOMENT DIPOLAIRE ; CHARGE ATOMIQUE ; FACTEUR DIFFUSION ATOMIQUE ; MODELE DEFORMATION CHARGE.