

50376
1985
79

N° d'ordre : 7

50376
1985
79

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Abdelhalim GUELZIM



DENSITE DE DEFORMATION EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DANS DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES DE FORMULE GENERALE $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_2\text{R}_2$.

Soutenue le 17 Juin 1985 devant la Commission d'Examen

M. R. FOURET	Professeur à l'Université de Lille I	Président, Rapporteur
M. M. BERNARD	Maître de Recherche CNRS, Université de Strasbourg	Rapporteur
M. F. BAERT	Chargé de Recherche CNRS Université de Lille I	Examineurs
M.F.L. HIRSHFELD	Professeur à l'Institut Weizman (REHOVOT)	

U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

A mes parents.

A mes frères et sœurs.

A Toi.

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I dans l'équipe de Dynamique des Cristaux Moléculaires, associée au C.N.R.S. (U.A. 801) et dirigée par Monsieur le Professeur R. FOURET.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur R. FOURET qui m'a accueilli dans son laboratoire. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Monsieur F. BAERT, Chargé de Recherche, m'a confié le thème de cette étude. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour ses orientations, ses conseils précieux et la part active qu'il a eue dans l'aboutissement de ce travail.

Monsieur M. BENARD, Directeur de Recherche à l'Université de Strasbourg a pris une part active à ce travail, notamment au niveau des calculs ab-initio. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance et le remercie d'avoir accepté de juger ce travail.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur F.L. HIRSHFELD de l'Institut Weizman d'avoir accepté d'examiner ce travail.

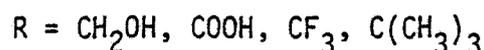
Je remercie chaleureusement G. ODOU qui m'a apporté une collaboration active et efficace dans la recherche des meilleures conditions de mesures de diffraction des Rayons X.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les membres du personnel de l'U.E.R. de Physique Fondamentale dont l'aide efficace a permis l'élaboration de ce mémoire, en particulier à C. PARSY qui en a assuré, avec compétence et bonne humeur, la dactylographie et la mise en page, à Monsieur RAFFAUD qui en a dessiné les figures, à Monsieur GHESTEM qui a préparé avec beaucoup de maîtrise et de patience les photographies et les diapositives et à Messieurs FAUQUEMBERGUE, CAREY et LLORET qui ont assuré avec beaucoup de soin la reproduction et l'assemblage de ce mémoire.

Je tiens enfin à exprimer ma profonde gratitude à tous ceux dont le soutien moral a été déterminant dans les moments difficiles.

INTRODUCTION

Alors que certains composés organométalliques sont connus depuis près d'un siècle (les dérivés alcoylés du Zinc, ceux du Mercure ou de l'Arsenic entre autres), le développement de la chimie organométallique des éléments de transition n'a connu son essor que très récemment. Cette étude a pour objet la détermination de la distribution de la densité électronique dans des organométalliques du type $CO_2 (CO)_6 R_2 C_2$, où



La nature de la liaison dans ces complexes n'a, à notre connaissance, pas été étudiée en détail à ce jour, à l'exception d'un composé du Nickel étudié par P. Coppens (1976). Différentes interprétations ont été données sur la formation de ces complexes : celle de Dewar (1951) et Chatt (1953), la plus communément admise repose sur l'interaction des orbitales moléculaires du ligand et du fragment métallique. Suivant ce schéma, il y aurait donation d'électrons de la part du ligand vers le métal, laquelle serait compensée par un échange électronique entre le fragment métallique et le ligand, mais cette fois, au profit de ce dernier. Cette synergie entre les constituants du complexe serait à l'origine de la formation et de la stabilité de ces composés.

Cette étude a pour but d'apporter des informations supplémentaires sur ce type d'interactions :

- Y-a-t-il accumulation de la densité électronique entre les atomes métalliques et ceux du ligand ?
- S'agit-il au contraire d'un transfert de charge analogue à celui avancé par Chatt et Dewar ?
- Y-a-t-il formation d'une liaison métallique, et dans quelle configuration électronique se trouvent les atomes de Cobalt ?

Des études par diffraction X à basse température permettent actuellement d'atteindre ce genre d'information ; l'expérience permet d'obtenir les

intensités des réflexions, donc les modules des facteurs de structure nécessaires au calcul de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Les précisions sur ces mesures dépendent des conditions expérimentales et du soin pris pour minimiser l'influence des phénomènes tels que l'absorption, l'extinction, etc...

La densité électronique totale étant peu sensible au réarrangement des électrons lors de la formation de la molécule, il est préférable d'utiliser la densité de déformation $\Delta\rho(\vec{r})$. Deux méthodes permettent d'aboutir à $\Delta\rho(\vec{r})$ à partir des données expérimentales de la diffraction des rayons X : la méthode X-N et la méthode de la série différence de Fourier X-XHO.

Les affinements classiques par moindres carrés, à partir des facteurs de structure correspondant à des angles de Bragg relativement petits, donnent des paramètres structuraux qui sont toujours biaisés du fait de la densité électronique répartie dans les liaisons.

Dans la méthode X-N, les facteurs de structure sont calculés à partir des paramètres structuraux déterminés par l'affinement du spectre de diffraction neutronique. La méthode X-XHO utilise au contraire les paramètres provenant d'un affinement où uniquement les réflexions d'ordre élevé sont prises en compte. Avec les modèles de déformation, l'asphéricité de la densité électronique, autour des atomes, est exprimée par un développement multipolaire jusqu'à l'ordre $l = 4$; deux modèles sont particulièrement employés :

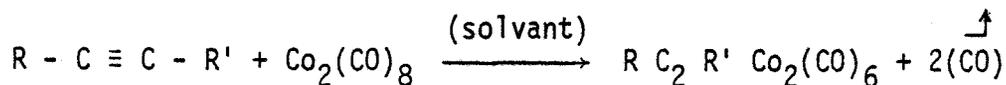
- le modèle de Hirshfeld (1977), où les fonctions de déformation sont exprimées par des fonctions de la forme $\cos^n \theta$;
- celui de Hansen et Coppens (1978) ; ce modèle est basé sur un développement de $\Delta\rho(\vec{r})$ en harmoniques sphériques.

L'étude expérimentale de la densité électronique est généralement complétée par une étude théorique ; à cet effet des calculs ab-initio ont été effectués pour le composé $\text{CO}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2\text{H}_2$, en collaboration avec Monsieur Marc Benard (Laboratoire de Chimie Quantique, Strasbourg).

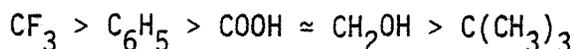
La confrontation des résultats obtenus par la méthode expérimentale de la diffraction des rayons X, et par des calculs de chimie quantique peut conduire à des améliorations de chacune de ces méthodes.

Les composés organométalliques, dans de nombreux cas, s'oxydent facilement au contact de l'air. L'instabilité cinétique à l'oxydation pourrait être associée à la présence soit d'orbitales vides de faibles énergies, soit de doublets électroniques libres. Cette sensibilité vis à vis de l'oxygène est souvent plus grande en solution qu'à l'état solide ; ainsi les réactions, faisant intervenir des composés organométalliques, doivent nécessairement se produire sous vide ou sous atmosphère inerte, les produits de départ doivent être des composés métalliques solubles dans des solvants organiques convenables et faciles à obtenir, soit dans le commerce, soit par des préparations simples.

Le procédé de départ en vue d'obtenir le composé $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}'$ est le suivant : on prépare ce composé par l'action d'un dérivé acétylénique $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}'$ sur le dicobalt-octocarbonyle dans un solvant approprié (généralement un éther) ; ce traitement déplace les groupements pontants, pour conduire à un dérivé contenant un acétylénique :

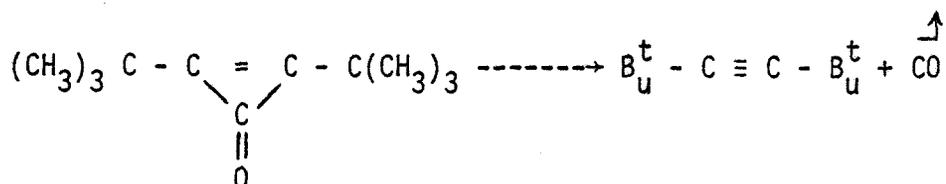


Des études antérieures ont permis de classer les radicaux R, R' suivant leur électronégativité de la manière suivante :

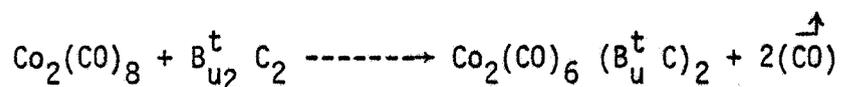


Les résultats de ces études préliminaires, exposées au chapitre III, ont permis d'orienter notre choix vers le composé $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ pour une étude de densité électronique précise.

Le ditertio-butyle-acétylène est préparé en chauffant du 2-3-ditertiobutyle-cyclopropéone pendant quelques jours ; la réaction est la suivante :



Le dérivé acétylénique réagit ensuite, en solution dans le pentane, avec le dicobalt-octocarbonyle pour conduire au composé $\text{Co}_2(\text{CO})_6 (\text{C B}_u^t)_2$:

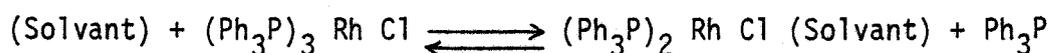


Ce produit est ensuite purifié dans une colonne chromatographique, et l'on obtient des cristaux rouge foncé par évaporation sous vide de la solution.

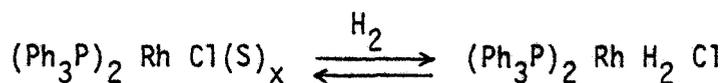
L'étude de la distribution de la densité électronique a pour but d'élucider la nature des interactions entre le ligand acétylénique et l'atome de métal. La détermination de la densité de charge nécessite une collection de données très importante à basse température, ce qui signifie un travail long et coûteux. D'autre part, ce genre d'étude ne peut se faire aisément que sur des composés cristallisant dans des groupes centrés, avec peu d'atomes dans l'unité asymétrique, et pour des structures ordonnées. Ces limitations expliquent les études préliminaires qui ont été menées sur les dérivés acétyléniques du dicobalt, études exposées dans le troisième chapitre.

L'intérêt de ce type d'étude réside dans le fait que le système métal-acétylène fournit un modèle très utile à la description du mode de formation des liaisons dans les complexes organométalliques. D'autre part, les préoccupations sur ces complexes sont en relation avec l'intérêt considérable de ces substances comme réactifs catalytiques dans les systèmes chimiques et biochimiques.

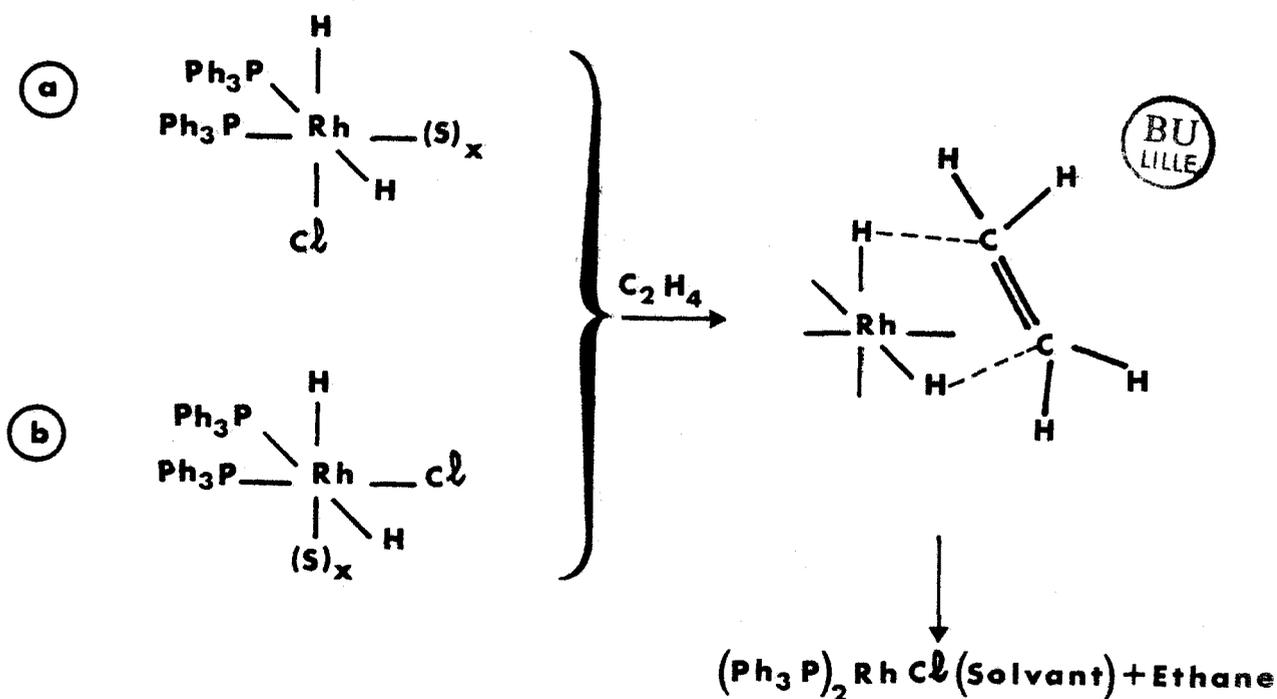
L'étude de la répartition de la distribution de charges dans les liaisons métal-ligand est susceptible de nous renseigner sur les divers stades du cycle catalytique dans les réactions de catalyse homogène ou hétérogène ; considérons par exemple l'hydrogénation homogène des oléfines : beaucoup de complexes de métaux de transition catalysent l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés en phase homogène. L'exemple du complexé $(\text{Ph P})_3 \text{Rh Cl}$ montre que ce composé, préparé sous forme de cristaux violet-foncé par chauffage dans l'éthanol de $\text{Rh Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, avec un excès de triphényl-phosphine, catalyse en solution dans le benzène, l'hydrogénation homogène des oléfines :



En solution, l'espèce qui contient le Rhodium est très probablement une espèce solvatée $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \text{Rh Cl}(\text{S})_x$. Dans le chloroforme, le complexe réagit avec l'hydrogène moléculaire (flux gazeux) par déplacement des ligands qui sont des molécules de solvant faiblement liées, et l'on peut alors, isoler un dihydrure : $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \text{Rh Cl H}_2$



Des études par résonance magnétique du proton montrent que la configuration de ce complexe est soit a, soit b



Des études analogues sur les Clusters (véritables amas métalliques) seraient également intéressantes pour la compréhension des réactions catalytiques au niveau des surfaces.

REFERENCES DE L'INTRODUCTION

M.J.S. DEWAR,

Bull. Soc. Chem. Fr. (1951), 18, C 71.

J. Chatt, DUNCANSON L.A.,

J. Chem. Soc. (1953), 2939.

G.E. COATES, M.L.H. GREEN, P. POWELL, K. WADE

"Principles of organometallic Chemistry" (1968).

L.E. ORGEL,

"An introduction to transition metal. Chemistry Ligand. Field Theory"

H. GREEFLIED, H.W. STERNBERG, R.A. FRIEDEL, J.H. WOTIZ, R. MARKBY, I. WANDER,

"Journal of A. Chem. Society (1955), 78, 120.

E.L. MUETTERTIES,

Science (1977), 196, 839.

Y. WANG, P. COPPENS,

Inorganic Chemistry (1976), 15, 1122.

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

A - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE

A1 - Le système diffractométrique

- a - production des rayons X
- b - détection et comptage
- c - goniomètre à 4 cercles
- d - ordinateur

A2 - Le dispositif cryogénique

Description de la chambre basse température

Performances du système

B - DETERMINATION DE L'INTENSITE INTEGREE - METHODE DE TRAVAIL

B1 - Préliminaires

1. Rappel sur les méthodes d'obtention de l'intensité intégrée
2. Etude de l'homogénéité du faisceau incident
 - a - introduction
 - b - différentes étapes du réglage
3. Correction de temps mort

B2 - Collection et enregistrement des données

1. Données cristallographiques. Conditions expérimentales
2. Enregistrement et conduite de la collection des données
du composé $\text{Co}_2(\text{CO})_6 [\text{C B}_4]_2$

C - CORRECTIONS APPORTEES AUX INTENSITES DES REFLEXIONS

1. Remise à l'échelle des intensités
2. Correction de l'absorption
3. Correction de l'extinction
4. Modèle du cristal mosaïque - Extinction dans un cristal mosaïque

A - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE

A1. Le système diffractométrique

C'est un système entièrement automatique comportant quatre parties :

a) La production des rayons X

Un générateur de haute tension alimente un tube à rayons X d'une puissance maximum de 2000 W. On emploie souvent des anticathodes au Molybdène ou au Cuivre. Le faisceau incident de rayons X, monochromatique est obtenu par réflexion sur une lame de graphite (réflexion 200) ; un collimateur permet de limiter l'ouverture du faisceau.

b) La détection et la comptage

Le rayonnement diffracté par le cristal est détecté par un compteur à scintillation connecté à une baie de comptage ; un jeu de fentes permet de limiter la diffusion parasite à l'entrée du détecteur. La largeur des fentes est telle que tout le faisceau diffracté peut pénétrer dans le compteur.

c) Le goniomètre à quatre cercles (figure I.1)

Ce dispositif mécanique possède 4 rotations autour de son axe : 3 d'entre elles : ω, χ, φ concernent directement le cristal, la dernière : 2θ est relative au détecteur. Ces rotations permettent de placer une famille de plans réticulaires, en position de réflexion sélective selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (I.1)$$

Chaque plan réticulaire est repéré par ses indices de Miller : h, k, l .

On définit un système d'axes orthogonaux tels que lorsque tous les angles sont à zéro, l'axe X est orienté du collimateur vers le détecteur, l'axe Z est vertical, enfin, l'axe Y est orienté de façon à former un trièdre direct $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$.

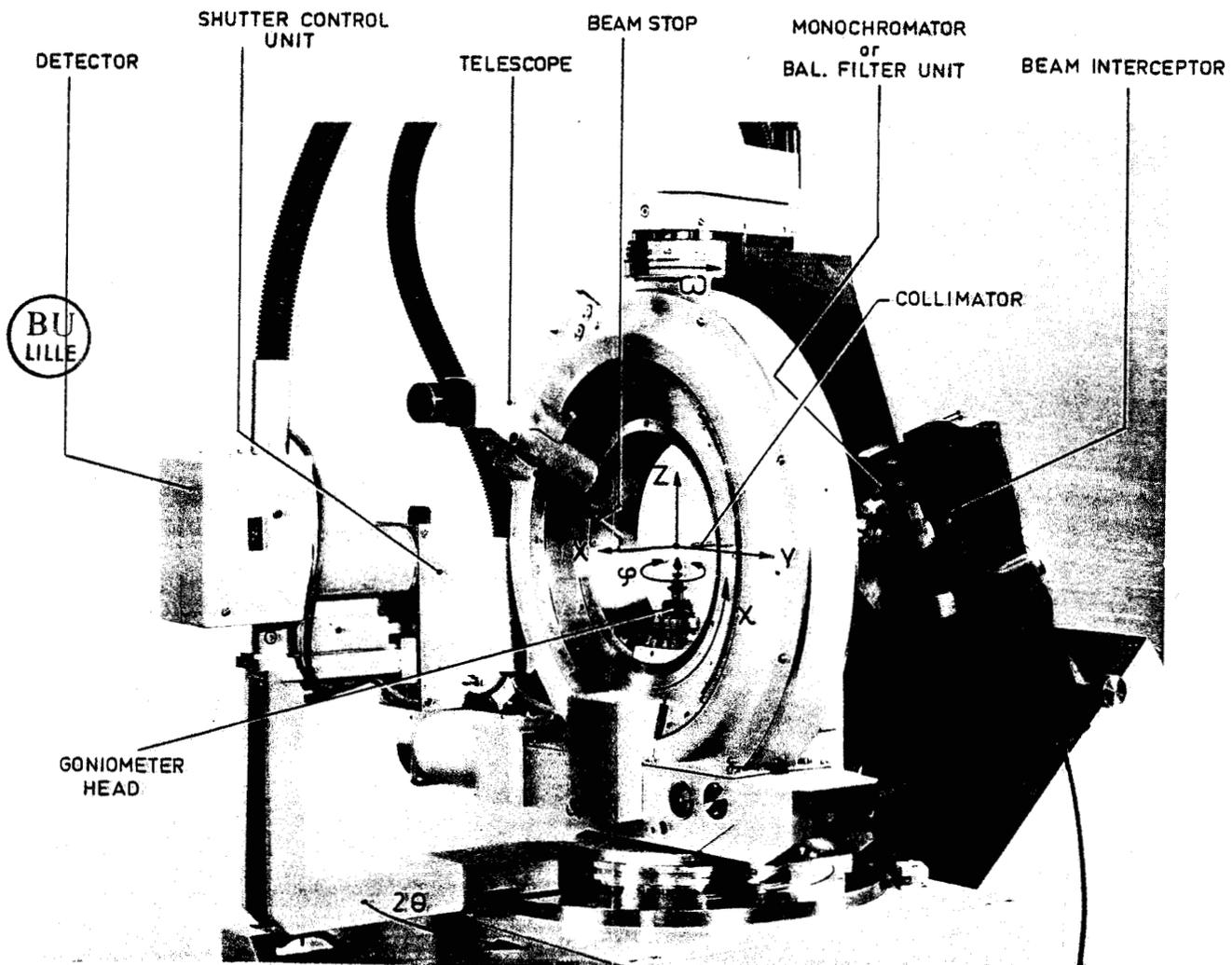


Figure I.1 - Goniometer in zero position
XYZ is coordinate system of reciprocal space

Pour un nombre limité de réflexions, l'ordinateur mesure les coordonnées x,y,z de taches de diffraction.

Les relations :

$$\begin{aligned}x &= 2 \sin\theta \cos\chi \sin\varphi \\y &= 2 \sin\theta \cos\chi \cos\varphi \\z &= -2 \sin\theta \sin\chi\end{aligned}\tag{I-2}$$

permettent alors de bâtir le réseau réciproque du cristal autour de l'origine, en choisissant comme vecteurs réciproques les 3 noeuds les plus proches de l'origine, qui sont linéairement indépendants, soit :

$$\vec{a}^* = \begin{bmatrix} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{bmatrix} \quad \vec{b}^* = \begin{bmatrix} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{bmatrix} \quad \vec{c}^* = \begin{bmatrix} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{bmatrix}\tag{I-3}$$

On peut de la sorte former la matrice (UB) définie par :

$$(UB) = \begin{bmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{bmatrix}\tag{I-4}$$

La connaissance de θ, χ, φ et de la matrice (UB) définit alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions par la relation suivante :

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = (UB) \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}\tag{I-5}$$

d) L'ordinateur

Cet appareil, de faible capacité (8K), sert d'organe de commande de l'automatisme du goniomètre ; une bibliothèque de divers programmes enregistrés sur cassette, permet d'en étendre les possibilités. Les programmes essentiellement utilisés sont :

i. "Peak Hunting", qui permet l'exploration systématique d'une portion d'espace définie par l'opérateur par les limites angulaires de : ω, χ, φ . Le calculateur cherche 25 réflexions sélectives et détermine la matrice d'orientation (UB) ainsi que les paramètres de la maille primitive ; il est alors possible de tester la qualité du cristal étudié : profil et largeur des raies, affinement de la maille...

ii. "Step Scan Data Collection" permet l'enregistrement point par point du profil de chaque réflexion. Pour une réflexion mesurée, ayant un angle de Bragg θ_0 , on fait tourner le cristal à une vitesse angulaire donnée, d'un angle 2ε fixé et qui dépend du type de cristal étudié (mosaïcité). Le profil de la réflexion est enregistré entre $\theta_0 - \varepsilon$ et $\theta_0 + \varepsilon$.

A2. Le dispositif cryogénique

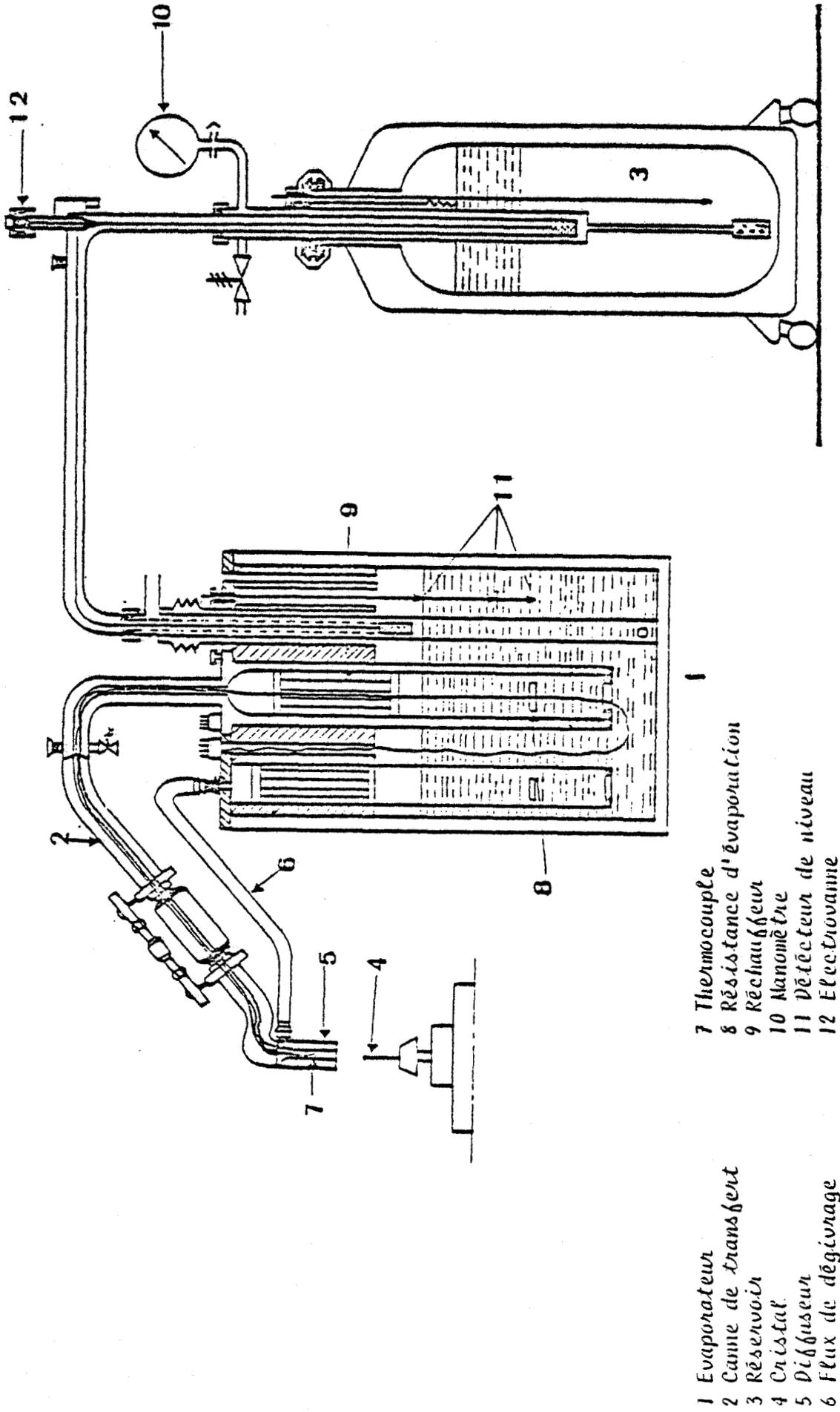
a) La chambre basse température

i. Description (figure I.2)

De l'azote froid et sec est obtenu par ébullition d'azote liquide dans l'évaporateur (1). Ce gaz, s'écoulant dans une canne à double paroi (2) est dirigé sur le cristal (4) par l'intermédiaire du diffuseur (5). Afin d'empêcher la formation de givre sur la tête goniométrique, un jet d'azote, à température légèrement supérieure à 0°C sort du diffuseur coaxialement au gaz précédent (6). Le niveau d'azote liquide est maintenu constant dans l'évaporateur par un dispositif de détection à 3 résistances en platine (11), asservi à la commande de l'électrovanne (12) qui permet la liaison de l'évaporateur aux réservoirs (3). La canne de transfert (2) est reliée par un soufflet métallique souple facilitant le réglage du flux de gaz sur le cristal. La température de la veine gazeuse froide est contrôlée par un thermocouple (7) commandant un régulateur "tout ou rien".

ii. Performances du système

Un bon vide d'isolement dans la canne de transfert (10^{-6} mm Hg), conduit à une consommation d'azote liquide de l'ordre de 65 litres par jour, à 100°K . A une température de 120°K , la consommation est beaucoup moindre ($\approx 481/\text{j}$).



- 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 I.2 : Chambre basse température

B - DETERMINATION DE L'INTENSITE INTEGREE - METHODE DE TRAVAIL

B1. Préliminaires

1. Rappel sur les méthodes d'obtention de l'intensité intégrée

L'intensité intégrée P s'obtient à partir de la courbe de réflexion dont chaque point représente une puissance diffractée, détectée en fonction de la position ω du cristal. Cette puissance se traduit par un nombre N d'impulsions proportionnel au nombre de photons reçus par seconde, par le détecteur. La courbe de réflexion comporte un pic de diffraction de Bragg, et du bruit de fond attribué à l'agitation thermique et aux diffusions parasites (fig. I.3). Deux méthodes de mesure de P sont couramment utilisées :

- la méthode du balayage continue et celle du balayage pas par pas (Step Scanning, fig. I.3) ; ces méthodes ont été décrites dans plusieurs ouvrages. Pour déterminer l'intensité intégrée à partir des profils des raies, nous avons employé le programme "PROFILE" (Blessing, Coppens et Becker (1974)) basé sur l'algorithme de Lehman et Larsen (1974).

2. Etude de l'homogénéité du faisceau incident

a) Introduction

Pour certaines réflexions, l'échantillon peut être éclairé par des zones intenses du faisceau incident, tandis que pour d'autres, une partie du cristal peut se trouver dans des zones d'intensités faibles. Le problème de l'inhomogénéité du faisceau se pose surtout quand on utilise un monochromateur. Dans les montages avec monochromateur, l'intensité varie peu dans la direction Ox parallèle à la lame du monochromateur, par contre, elle varie beaucoup suivant la direction perpendiculaire Oy (Flack et Vincent (1979)). Harkama, Dann, Van Humel et Reuvers (1980) ont supposé que le flux était constant suivant Ox dans la partie occupée par le cristal. Pour une variation suivant Oy , trois formes analytiques sont envisagées par Flack et Vincent (1979) : une Lorentzienne, une Gaussienne et un développement limité au second ordre en y .

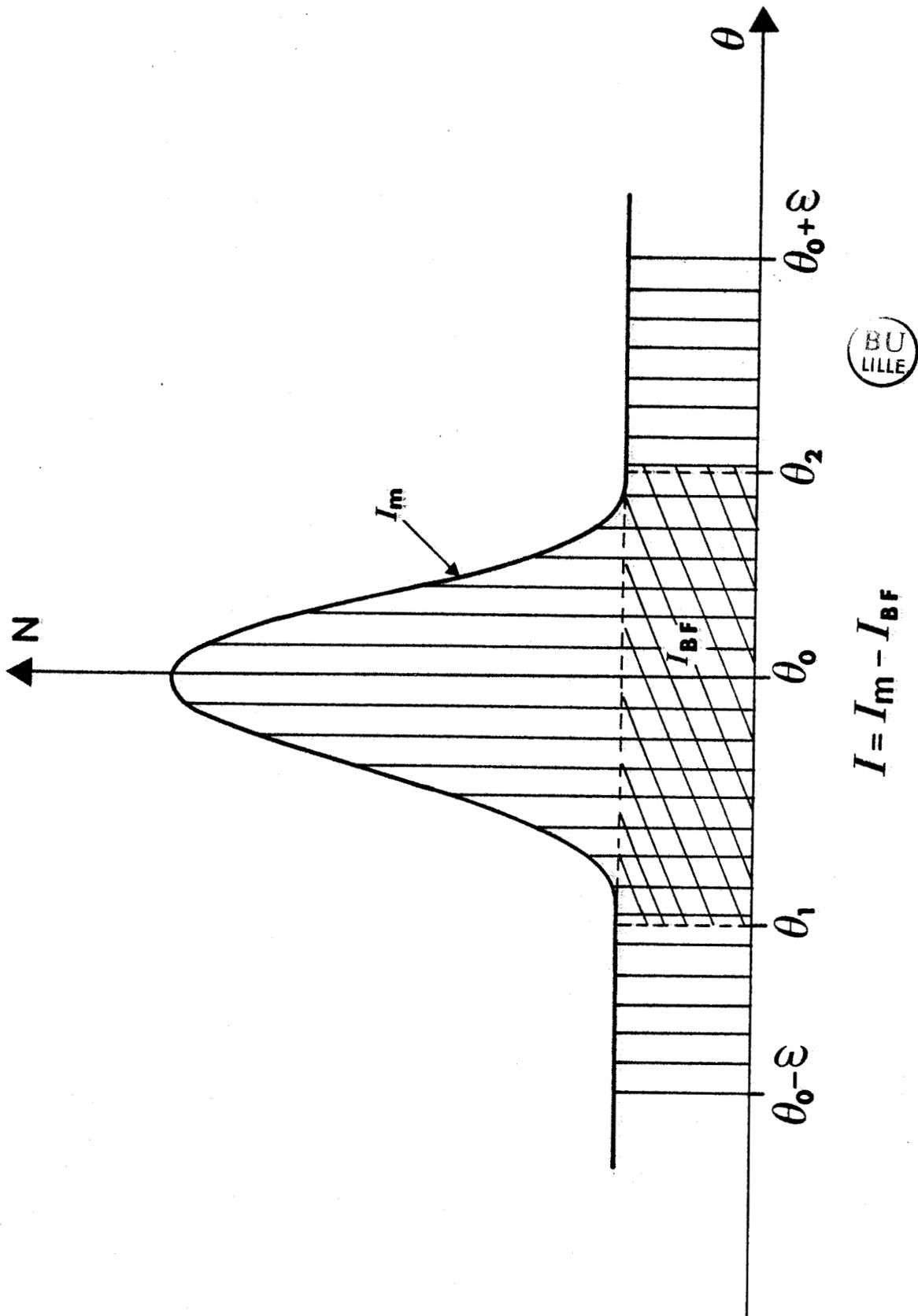


Figure I.3 : Intensité d'une raie mesurée en balayage pas à pas

La distribution de l'intensité du faisceau incident a été déterminée au voisinage du centre du goniomètre, sur le diffractomètre PW 1100 du Laboratoire (raie $K_{\alpha} M_o$, monochromateur plan en graphite, 50 kV, 30 mA).

b) Différentes étapes du réglage

Dans une section droite du faisceau, contenant le centre du goniomètre, on déplace un trou de petit diamètre ; nous avons employé un diaphragme de 20 μ . La pastille est montée sur une tête goniométrique pour pouvoir régler le diaphragme perpendiculairement au faisceau incident.

Le réglage comporte les opérations suivantes :

i. le centrage optique du trou de 20 μ pour que ce dernier reste invariant par la rotation χ .

ii. un réglage de la perpendicularité du diaphragme

Pour $\chi = 0$, on détermine l'angle φ_0 pour lequel le flux transmis est maximum ; la direction du faisceau est alors bien perpendiculaire à l'axe de rotation vertical de la pastille.

Pour $\chi = 90^\circ$ et $\varphi = \varphi_0$, on cherche l'angle ω_0 pour lequel le flux transmis est maximum ; cette opération permet de régler la perpendicularité par rapport à l'axe horizontal du diaphragme.

On règle ensuite la tête goniométrique pour que $\omega_0 = 0$, de sorte que le plan du diaphragme coïncide avec le plan ω .

Pour balayer le faisceau incident et déterminer sa structure, nous avons utilisé la translation y de la tête goniométrique afin d'écartier le centre du trou de l'axe du goniomètre ; pour chaque excentrement, nous avons effectué un tour entier de l'angle χ , avec un pas de 45° ; nous avons mesuré l'intensité transmise pour chacune des valeurs χ .

La figure I.4 représente la carte du faisceau utilisée pour nos mesures ; on remarque que le faisceau est bien symétrique, indiquant ainsi que notre réglage est correct.

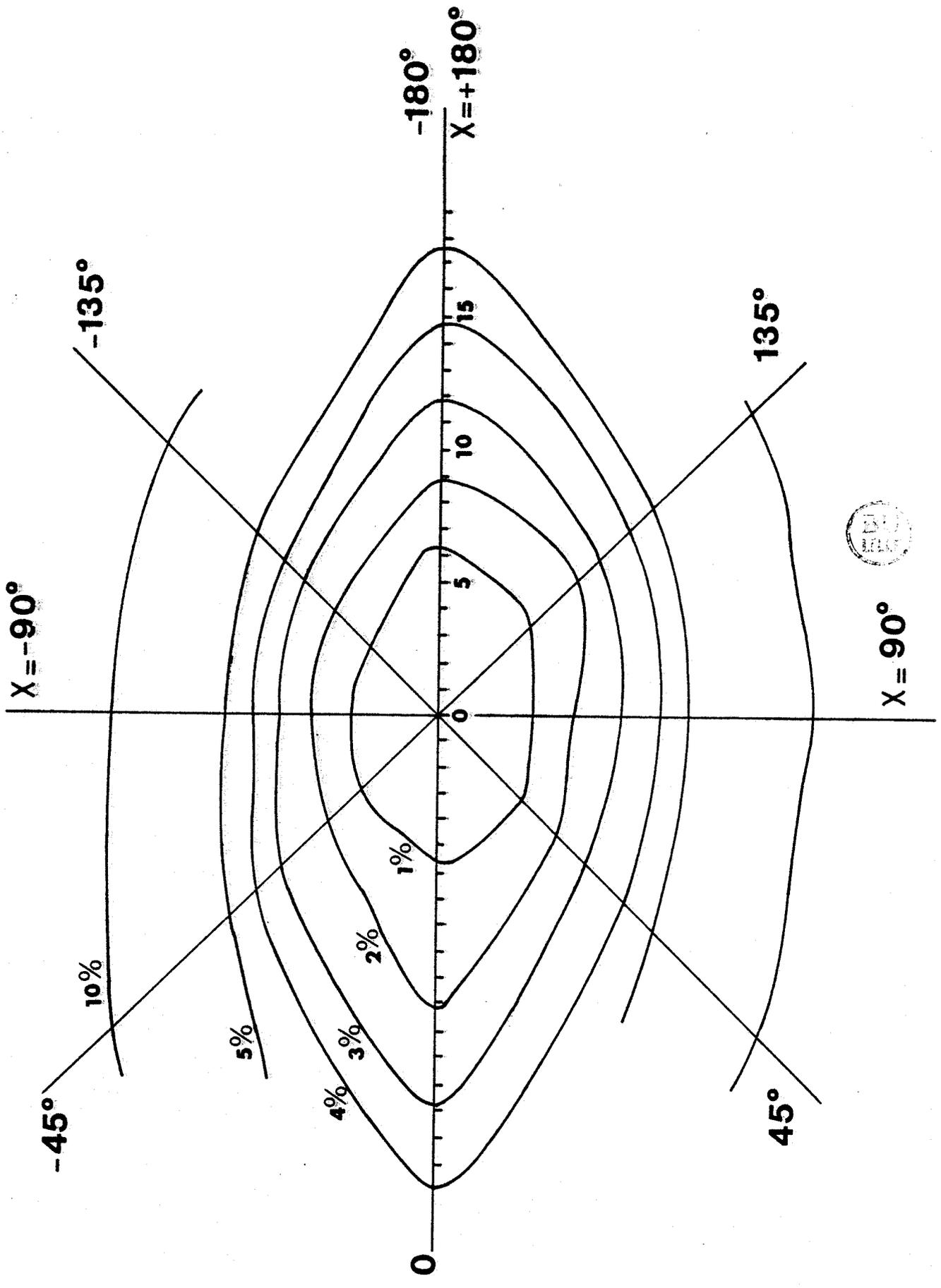


Figure I.4 : Structure du faisceau incident au centre du goniomètre

3. Correction de temps mort

La détection et le comptage des impulsions produites par les photons X nécessitent une correction de temps mort τ ; τ est le temps moyen nécessaire au système pour distinguer deux événements successifs. La perte d'impulsions due à cet effet sera d'autant plus importante que le nombre d'impulsions par seconde sera plus grand.

On utilise couramment la relation entre le taux de comptage vrai n_v et le taux mesuré n :

$$n_v = \frac{n}{1 - \tau n} \quad (I-6)$$

Cette relation n'est en fait qu'une première approximation ; en effet, Tojo (1978) a montré que τ dépendait de la valeur n ; toutefois, la relation (I.6) sera utilisée dans la mesure où il s'agit d'une correction.

Pour déterminer la valeur de τ , on utilise la méthode de l'atténuateur qui fournit également le facteur d'atténuation R .

Pour différents taux de comptage, on mesure le rapport R suivant :

$$R = \frac{n_s \text{ (taux de comptage sans atténuateur)}}{n_a \text{ (taux avec atténuateur)}}$$

si $\tau = 0$, alors $R = R_v =$ facteur d'atténuation vrai.

En fait τ n'est pas nul et l'on a la relation suivante :

$$R = R_v - n_s \tau (R_v - 1) \quad (I-7)$$

Dans cette relation, n_s est le taux de comptage observé et par conséquent biaisé par le phénomène de temps mort. L'équation I-7 caractérise une droite de pente $-\tau(R_v-1)$ et d'ordonnée à l'origine R_v , ce qui permet d'aboutir à τ et R_v .

B2. Collection et enregistrement des données

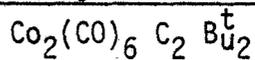
1. Données cristallographiques et conditions expérimentales

Le cristal $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{B}_{12}^t$ a une maille triclinique, le groupe

d'espace étant P_1 . L'expérience a eu lieu à basse température : 122°K (0.5) ; cette température, déterminée par la mesure de la force électromotrice du thermocouple lequel est logé dans le diffuseur (voir fig. I.2), est celle de la transition de phase du KDP (Potassium Dihydrogen Phosphate). L'expérience en diffraction neutronique sur la même structure, a été réalisée, à cette même température par D. Gregson (I.L.L.).

Les paramètres de la maille, reportés dans le tableau I.1, ont été déterminés au diffractomètre à 4 cercles PW 1100, à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions (Tableau I.2).

2. Enregistrement et conduite de la collection de donnée du composé



L'enregistrement des données de cette structure a été effectué sur le diffractomètre automatique à 4 cercles PW 1100, pour la raie K_{α} du Molybdène ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). La méthode de balayage pas à pas, puis l'algorithme de Lehman-Larsen ont été employés ; cet algorithme est utilisé pour déterminer les limites angulaires θ_1 et θ_2 entre la raie proprement dite et le bruit de fond (fig. I.3). Ces limites fournissent la valeur minimale de l'incertitude relative $\sigma(I)/I$ sur l'intensité intégrée.

L'expérience a été menée jusqu'à un domaine de la sphère d'Ewald de rayon $2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$, où θ prend la valeur 50° ; 12290 réflexions indépendantes ont ainsi été collectées.

L'indexation des faces a été confirmée par un dessin en perspective du cristal (fig. I.5) ; les coordonnées des sommets de l'échantillon sont calculées à partir des équations des plans délimitant les faces. Les distances des faces à partir de l'origine sont reportées dans le tableau I.3.

C - CORRECTIONS APORTEES AUX INTENSITES DES REFLEXIONS

Au cours de notre expérience, nous avons tenu compte de la correction de temps mort ; de plus, il a été nécessaire d'effectuer une remise à l'échelle, des intensités des réflexions afin de les corriger de leur décroissance au cours du temps, puis de les corriger du phénomène de l'absorption.

Tableau I.1 : Paramètres cristallins et conditions expérimentales

	Rayons X	Neutrons
 a(Å)	8.289 (1)	8.272 (2)
b(Å)	8.400 (2)	8.374 (2)
c(Å)	13.552 (3)	13.518 (3)
α (deg)	88.67 (2)	88.79 (2)
β (deg)	94.45 (2)	94.28 (2)
γ (deg)	106.75 (2)	106.80 (2)
$V(\text{Å}^3)$	900.5	894.1
groupe d'espace	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
T(°K)	122 (0.5)	122 (0.5)
technique de balayage	$\theta/2\theta$	$\theta/2\theta$
$\lambda(\text{Å})$	$M_o K_{\alpha}^- ; 0.71069$	$C_u(2,2,0) ; 0.8949$
Z	2	2
θ_{\max}	50°	50°

Tableau I.2 : Coordonnées angulaires des 25 réflexions sélectives

h	k	l	Theta	Chi	Phi
- 8	12	8	35.269	30.72	55.38
8	-12	- 8	35.268	-30.76	235.29
11	- 2	12	36.167	-69.49	84.51
-11	2	-12	36.186	69.61	264.42
11	2	19	36.192	-60.92	43.23
-11	- 2	-19	36.227	60.94	223.11
7	-14	4	38.336	-35.38	197.49
- 7	14	- 4	38.355	35.46	17.59
- 5	- 9	13	37.151	6.61	161.75
5	9	-13	37.152	-6.55	341.74
- 5	14	4	36.896	20.67	36.29
5	-14	- 4	36.882	-20.60	216.27
- 3	10	15	34.816	2.70	65.81
3	-10	-15	34.827	-2.64	245.79
8	-14	3	38.869	-38.61	201.56
- 8	14	- 3	38.885	38.71	21.66
- 6	- 2	19	34.657	8.17	128.31
6	2	-19	34.660	-8.10	308.29
4	5	18	35.624	-30.64	74.84
- 4	- 5	-18	35.637	30.78	254.78
-12	- 2	4	34.938	51.82	161.14
12	2	- 4	34.907	-51.83	341.26
- 4	14	3	36.556	17.55	32.43
4	-14	- 3	36.545	-17.49	212.44
- 9	12	9	37.040	32.94	59.65

BU
LILLE

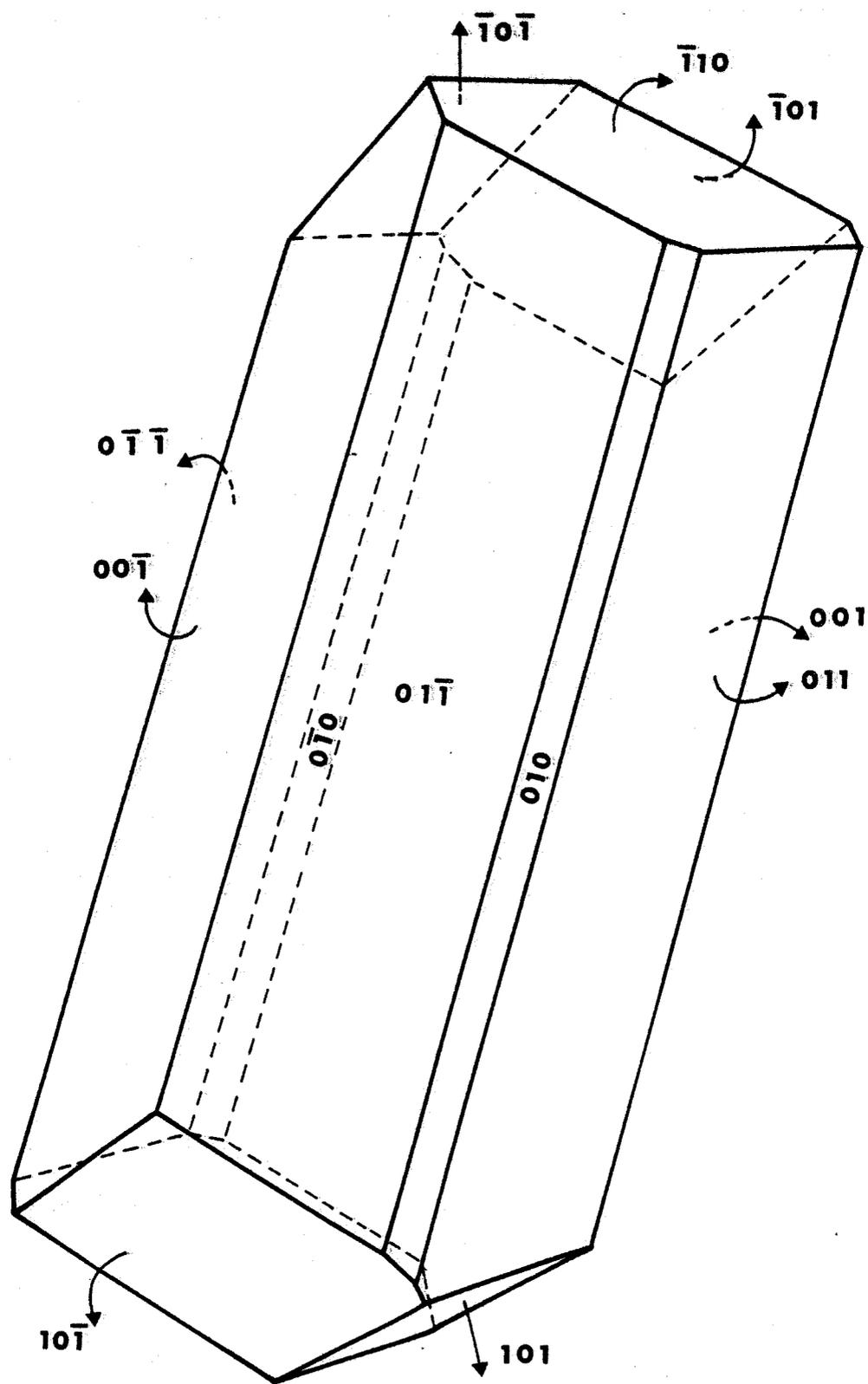


Figure I.5 - Habitus du cristal $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C Bu}^t)_2$
(programme ORTEP)

Tableau I.3 : Distances des faces cristallines à l'origine

faces	d(cm)
0 0 $\bar{1}$	0.006
0 0 1	0.006
0 $\bar{1}$ 0	0.009
0 1 0	0.009
0 $\bar{1}$ $\bar{1}$	0.008
0 1 1	0.008
0 1 $\bar{1}$	0.008
0 $\bar{1}$ 1	0.008
$\bar{1}$ 0 $\bar{1}$	0.015
1 0 1	0.015
$\bar{1}$ 1 0	0.015
1 $\bar{1}$ 0	0.015
1 0 $\bar{1}$	0.015
$\bar{1}$ 0 1	0.015



1. Remise à l'échelle des intensités des réflexions

Le programme "FSCALE" a permis de corriger les intensités des réflexions de référence de leur décroissance au cours du temps ; on peut ainsi connaître la valeur de l'intensité d'une réflexion mesurée à un instant t s'il n'y avait pas eu de décroissance.

Durant la période d'irradiation du cristal, l'intensité $I(i)$ d'une réflexion de référence i varie et peut être approximée par une fonction $f_i(t)$ dépendant du temps et qui prend la valeur approchée $I(i,t)$ au temps t .

La fonction $f_i(t)$ donne une valeur estimée $I(i,0)$ à $t = 0$; la fonction choisie est un polynôme du second degré :

$$f_i(t) = C + Bt + At^2 \quad (I-8)$$

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

$$k_i(t) = \frac{I(i,0)}{f_i(t)} \quad (I-9)$$

Au cours de l'expérience, 3 réflexions de référence ont été mesurées toutes les 60 minutes ; leur évolution dans le temps a permis de remarquer une lente décroissance. Pour en tenir compte, une correction a été effectuée : chaque intensité observée a été multipliée par un facteur $k(t)$ moyenne des $k_i(t)$

$$I = I_{\text{obs}} \times k(t) \quad (I-10)$$

2. Correction de l'absorption

Un faisceau de rayon X est absorbé par la matière. Dans l'approximation des interactions faibles, la variation d'intensité du faisceau sur une distance dI parcourue dans le cristal, se traduit par la relation suivante :

$$dI = - \mu I dI \quad (I-11a)$$

où μ représente le coefficient linéaire d'absorption.

En intégrant cette expression, nous obtenons :

$$I = I_0 \exp (-\mu l) \quad (I-11b)$$

Cette dernière relation indique que l'intensité du faisceau incident décroît en fonction du trajet l parcouru dans le cristal.

Pour un échantillon cristallin de volume V , à chaque élément de volume dV correspond un chemin l_1 suivi par le faisceau entre le point d'entrée dans le cristal et la position \vec{r} de dV , et un chemin l_2 suivi par le faisceau réfléchi entre dV et le point de sortie.

On définit le facteur de transmission d'un cristal par :

$$A(\mu) = \frac{1}{V} \int_V \exp \{-\mu(l_1 + l_2)\} dV \quad (I-12)$$

L'intensité corrigée du phénomène d'absorption est alors :

$$I_{\text{obs,corr}} = A(\mu) \cdot I_{\text{obs}} \quad (I-13)$$

Deux méthodes sont actuellement employées pour le calcul du facteur de transmission.

i. La méthode analytique (De Meulenaer et Tompa (1965))

Elle est basée sur la décomposition de l'échantillon en tétraèdres ; une expression analytique A^t est alors associée à chaque tétraèdre et l'on obtient ainsi le facteur de transmission en sommant sur tous les tétraèdres :

$$A(\mu) = \sum_t A^t(\mu) \quad (I-14)$$

ii. La méthode numérique (Busing et Levy (1957) ; Coppens, Leiserowitz et Rabinovich (1965))

Elle est basée sur la méthode d'intégration de Gauss ; on somme sur une grille de points non équidistants. L'espacement entre ces points est plus petit près des faces et des coins de l'échantillon car les trajets varient beaucoup dans ces régions. Une pondération W_G est affectée à chaque point G représentatif d'un élément de volume. Le facteur de transmission est alors défini par l'expression suivante :

$$A(\mu) = \frac{\sum_G W_G \exp -\mu(l_1+l_2)_G}{\sum_G W_G} \quad (I-15)$$

Nous avons utilisé cette dernière méthode pour la correction d'absorption des intensités. Utilisant le programme "DATAP", nous avons travaillé avec une grille non isométrique afin de diminuer le temps de calcul.

3. Correction du phénomène d'extinction

a) Extinction primaire

C'est un phénomène lié au pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, pour qui, la théorie dynamique doit être appliquée. Selon cette théorie, il s'établit un état d'interférence entre les ondes incidentes et les ondes diffusées, formant ainsi un système couplé ; par contre, pour la théorie cinématique, seules interfèrent les ondes diffusées par le cristal.

Si P est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et P_k celle correspondant à la théorie cinématique, on définit alors un facteur d'extinction primaire y_p :

$$y_p = \frac{P}{P_k}$$

ce facteur ne diffère de la valeur unité que pour des réflexions très fortes.

b) Extinction secondaire

Le couplage entre rayonnements incidents et diffractés existe aussi pour la théorie cinématique. Alors que pour la théorie dynamique, ce couplage se fait entre les amplitudes des ondes, il se produit entre les intensités dans la théorie cinématique, ceci conduit au phénomène d'extinction secondaire caractérisé par un facteur d'extinction secondaire y_s .

Dans la géométrie expérimentale schématisée par la figure I.6, \vec{U}_I et \vec{U}_D définissent des vecteurs unitaires suivant les faisceaux incidents et diffractés.

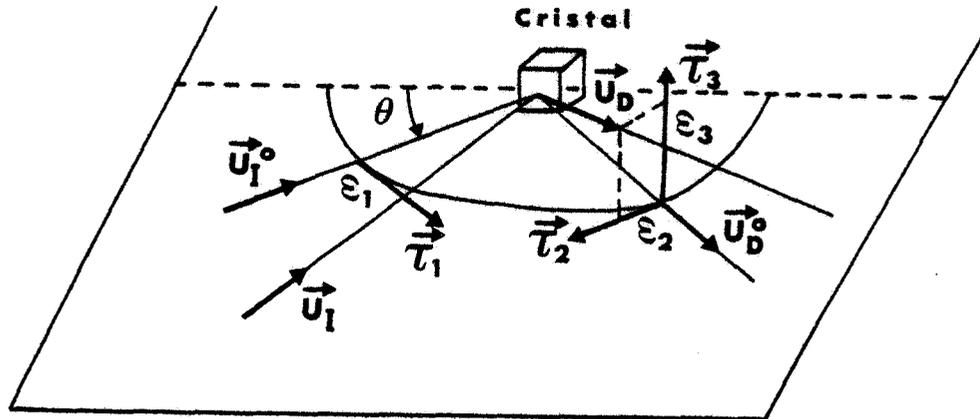


Figure I.6 - Schéma de la géométrie expérimentale

\vec{U}_I° et \vec{U}_D° sont les vecteurs correspondant à \vec{U}_I et \vec{U}_D quand la condition de Bragg est satisfaite ; les vecteurs unitaires $\vec{\tau}_1$ et $\vec{\tau}_2$ sont dans le plan de diffraction et sont orthogonaux à \vec{U}_I° et \vec{U}_D° ; $\vec{\tau}_3$ est un vecteur unitaire orthogonal au plan de diffraction.

Le vecteur de diffraction \vec{S} sera défini par :

$$\vec{S} = \vec{H} + \frac{\sum \epsilon_i \vec{\tau}_i}{\lambda} = \vec{H} + \frac{\vec{\epsilon}}{\lambda}$$

où \vec{H} est le vecteur du réseau réciproque correspondant à une réflexion donnée.

Si l'intensité diffractée dans la direction \vec{U}_D est $I_k(\vec{\epsilon})$, le détecteur reçoit une puissance $P_k(\epsilon_1)$ définie par :

$$P_k(\epsilon_1) = R_0^2 \int \int I_k(\vec{\epsilon}) d\epsilon_2 d\epsilon_3$$

où R_0 est la distance entre le cristal et le détecteur.

Considérons une section du cristal, parallèle au plan défini par \vec{U}_I° et \vec{U}_D° (fig. I.7)

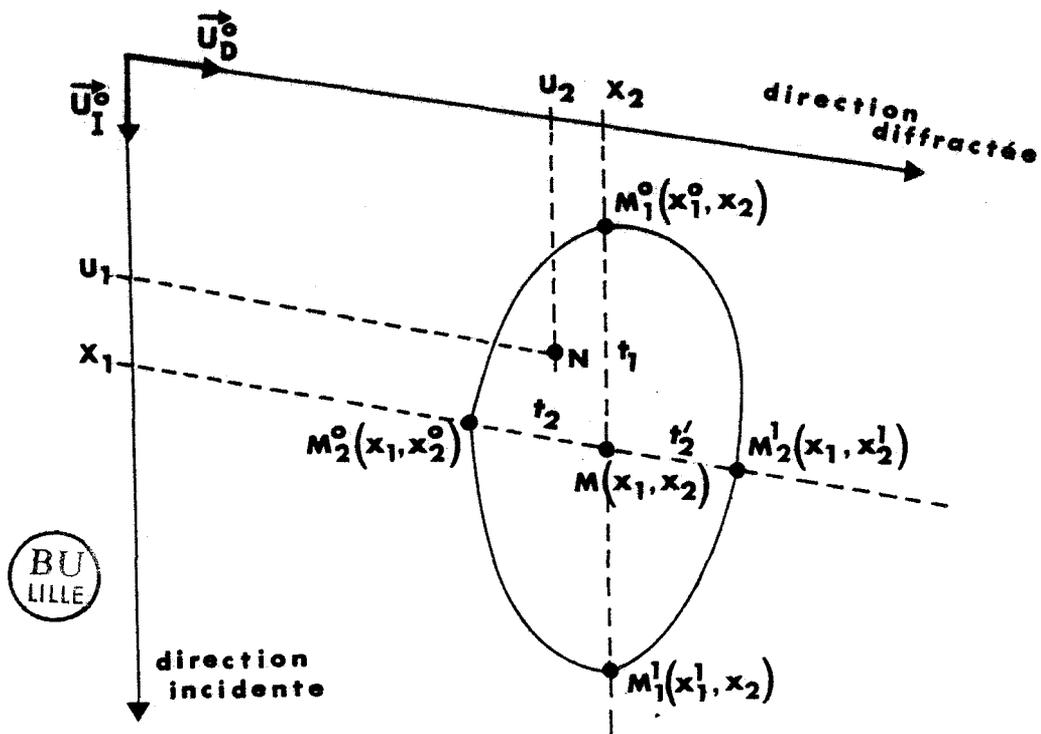


Figure I.7 - Section du cristal parallèle au plan de diffraction

Dans cette section, un point M quelconque est repéré par ses coordonnées x_1 et x_2 par rapport à \vec{U}_1^0 et \vec{U}_2^0 . Soit I_0 , l'intensité du faisceau incident en M et I celle du faisceau réfléchi, les équations de transfert pour les intensités sont alors :

$$\frac{\partial I_0}{\partial x_1} = -\sigma (I_0 - I) \quad (\text{I-17a})$$

$$\frac{\partial I}{\partial x_2} = -\sigma (I - I_0) \quad (\text{I-17b})$$

L'équation I.17.a exprime le taux de variation de l'intensité du faisceau incident au cours de sa propagation suivant \vec{U}_1^0 ; cette variation est due à une perte $-\sigma I_0$ récupérée par le faisceau réfléchi et à un gain σI , diffracté par le faisceau réfléchi dans la direction du faisceau incident.

Les conditions aux limites sont :

$$I_0 = J_0 \text{ en } M_1^0(x_1^0, x_2) \quad (\text{I-18})$$

et $I = 0 \text{ en } M_2^0(x_1, x_2^0)$

Dans les équations I.17, σ définit le pouvoir réflecteur à travers la section par unité de volume et d'intensité, donné par l'expression suivante :

$$\sigma(\epsilon_1) = \frac{1}{vJ_0} P_k(\epsilon_1) \quad (I-19)$$

L'intensité intégrée obtenue par la théorie cinématique est alors :

$$P_k = \int P_k(\epsilon_1) d\epsilon_1 \quad (I-20)$$

Par ailleurs, dans le cristal, les variations de $\sigma(\epsilon_1)$ peuvent être différentes d'un point à l'autre selon l'état local de la structure, ainsi on peut écrire :

$$P_k = \int_v \int_{\epsilon_1} J_0 \sigma(\epsilon_1) d\epsilon_1 dv \quad (I-21)$$

ou bien, en posant :

$$v \sigma_m = \int_v \sigma(\epsilon_1) dv, \text{ on aboutit à l'expression :}$$

$$P_k = v J_0 \int_{\epsilon_1} \sigma_m(\epsilon_1) d\epsilon_1 = v J_0 Q \quad (I-22)$$

On définit ainsi le pouvoir réflecteur Q , par unité de volume :

$$Q = \int_{\epsilon_1} \sigma_m(\epsilon_1) d\epsilon_1 = \frac{P_k}{vJ_0} \quad (I-23)$$

Cette équation établit la relation entre les pouvoirs réflecteurs en absence d'extinction.

Envisageons le cas où l'extinction secondaire existe.

La résolution des équations I.17 permet d'obtenir la puissance reçue par le détecteur, soit :

$$P(\epsilon_1) = \sigma(\epsilon_1) \int_v I_0(x_1, x_2) e^{-\sigma t_2'} dv \quad (I-24)$$

avec

$$I_0(x_1, x_2) = J_0 e^{-\sigma t_1} + \sigma^2 \{ e^{-\sigma(x_1+x_2)} \int_{x_1^0}^{x_1} du_1 \int_{x_2^0}^{x_2} du_2 [I_0(u_1, u_2) \cdot \exp \sigma(u_1+u_2)] \} \quad (I-25)$$

(les trajets t_1 et t_2' sont définis dans la figure I.7).

En réalité, le processus de rediffraction se produit plusieurs fois et l'équation I.25 doit être appliquée de manière itérative pour obtenir $I_0(x_1, x_2)$. Si $I_0(x_1, x_2)$ est connue, on peut alors calculer $P(\varepsilon_1)$ (eq. I.24).

Toutefois, à cause du phénomène d'extinction secondaire, $P(\varepsilon_1)$ est différent de la puissance cinématique $P_k(\varepsilon_1)$; on est alors amené à définir un facteur $\varphi(\sigma(\varepsilon_1))$, qui joue un rôle analogue à celui du facteur d'extinction y relatif aux intensités intégrées :

$$\varphi(\sigma(\varepsilon_1)) = \frac{P(\varepsilon_1)}{P_k(\varepsilon_1)} = \frac{P(\varepsilon_1)}{v \int_0^{\varepsilon_1} \sigma(\varepsilon_1)} \quad (I-26)$$

y et $\varphi(\sigma)$ sont reliés par :

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

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

4. Modèle du cristal mosaïque - Extinction dans un cristal mosaïque

Ce modèle décrit le cristal comme un ensemble de petits blocs cristallins. Ces blocs appelés cristallites présentent les uns par rapport aux autres des petites désorientations se traduisant par des écarts à l'angle d'incidence ε_1 . Ces écarts peuvent être caractérisés par une fonction de distribution $W(\eta)$, ainsi dans les équations I.17, σ est remplacée par $\bar{\sigma}$ laquelle est donnée par :

$$\bar{\sigma}(\varepsilon_1) = \sigma * W = \int \sigma(\varepsilon_1 + \eta) W(\eta) d\eta \quad (I-28)$$

La fonction de distribution peut être soit une Gaussienne, soit une Lorentzienne.

Pour une distribution Gaussienne, nous avons :

$$W_G(\eta) = g \sqrt{2} \exp(-2\pi^2 g^2 \eta^2) \quad (I-29)$$

Pour une Lorentzienne, on écrira :

$$W_L(\eta) = \frac{2g}{1 + 4\pi^2 \eta^2 g^2} \quad (I-30)$$

Ceci conduit à deux formes possibles de $\bar{\sigma}(\epsilon_1)$

i. Une forme Gaussienne

$$\bar{\sigma}_G(\epsilon_1) = Q \alpha_G e^{-\pi^2 \alpha_G^2 \epsilon_1^2} \quad (I-31)$$

avec
$$\alpha_G = \frac{\langle \alpha \rangle}{\sqrt{1 + \frac{\langle \alpha \rangle^2}{2g^2}}} \quad (I-32)$$

Dans l'expression I-32, $\langle \alpha \rangle = \langle l \rangle \frac{\sin 2\theta}{\lambda}$

où $\langle l \rangle$ représente la valeur moyenne de l sur tous les diamètres du cristal parallèles au faisceau réfléchi.

ii. Une forme Lorentzienne

$$\bar{\sigma}_L(\epsilon_1) = \frac{\frac{4}{3} Q \alpha_L}{1 + \left(\frac{4}{3} \pi \alpha_L \epsilon_1\right)^2} \quad (I-33)$$

où
$$\alpha_L = \frac{\langle \alpha \rangle}{1 + \frac{2\langle \alpha \rangle}{3g}} \quad (I-34)$$

Afin d'aboutir à y (eq. I-27), il nous faut calculer $\varphi(\bar{\sigma})$; Becker et Coppens (1974) proposent l'approximation suivante (Abramowitz et Segun (1965)) :

$$\varphi(\bar{\sigma}) = \frac{1}{V} \int_V e^{-\bar{\sigma}(t_1+t_2')} \cdot J_0(2i \bar{\sigma} \sqrt{t_1 t_2'}) \cdot dv \quad (I-35)$$

et effectuent l'intégration numériquement avec une grille de Gauss.

Une recherche analytique sur la forme de y_s donne alors l'expression :

$$y_s = \left[1 + 2 x_{G,L} + \frac{A_{G,L}(\theta) x_{G,L}^2}{1 + B_{G,L}(\theta) x_{G,L}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (I-36)$$

Ce résultat montre la dépendance de y_s en θ et x , x étant donné par :

$$x_{G,L} = \frac{2}{3} Q \alpha_{G,L} \langle T \rangle \quad (I-37)$$

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

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 premier ou second degré en $\cos 2\theta$.

En tenant compte de l'absorption, les équations I-17 deviennent :

$$\frac{\partial I_0}{\partial x_1} = - (\bar{\sigma} + \mu) I_0 + \bar{\sigma} I \quad (I-38a)$$

$$\frac{\partial I_0}{\partial x_2} = - (\bar{\sigma} + \mu) I + \bar{\sigma} I_0 \quad (I-38b)$$

L'inclusion du facteur y_s dans le calcul d'affinement par moindres carrés permet de déterminer les quantités g et $y_s(h,k,l)$.

REFERENCES DU CHAPITRE I

M. MULLER,

Mémoire CNAM (1981).

R.H. BLESSING, P. COPPENS, P. BECKER,

J. Appl. Cryst. (1974) 7, 488.

M.S. LEHMANN, F.K. LARSEN,

Acta Cryst. (1974), A 30, 580.

H.D. FLACK, M.G. VINCENT,

Acta Cryst (1979), A 35, 795.

S. HARKEMA, J. DAM, G.J. VAN HUMMEL, A.J. REUVERS,

Acta Cryst (1980) A 36, 433.

T. TOJO,

Nuclear Instruments and Methods (1978) 154-369.

L. DEVOS,

Thèse d'Etat (1982), n° d'ordre 546, Lille.

J. DE MEULENAER, H. TOMPA,

Acta Cryst. (1965), 19, 1014.

W.R. BUSING, H.A. LEVY,

Acta Cryst. (1957), 10, 180.

P. COPPENS, L. LEISEROWITZ, D. RABINOVICH,

Acta Cryst. (1965), 18, 1035.

W.H. ZACHARIASEN,

Acta Cryst. (1967), 23, 558.



P.J. BECKER, P. COPPENS,

Acta Cryst. (1974), A 30, 129 ; A 30, 148.

M. ABRAMOWITZ, I.A. SEGUN,

Handbook of Mathematical functions (1965).

P. COPPENS, W.C. HAMILTON,

Acta Cryst. (1970), A 26, 71.

CHAPITRE II

DIFFRACTION DES RAYONS X
DETERMINATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE
MODELES DE DEFORMATION - MODELES THEORIQUES

A - RAPPELS THEORIQUES

1. Intensité diffusée élastiquement - Facteur de structure
2. Approximation des pseudo-atomes rigides
3. Modèle de groupe rigide (TLS)

B - MODELES DE PSEUDO-ATOMES RIGIDES

1. Modèle des atomes sphériques
2. Modèle de déformation de N.K. Hansen et P. Coppens

C - THEORIES LCAO-SCF-MO-CI

1. Théorie de Hartree-Fock
2. Méthode LCAO-SCF-MO
3. Energie de corrélation - Amélioration de la méthode de Hartree-Fock
4. Analyse de population de Mulliken

A - RAPPELS THEORIQUES

L'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière se caractérise particulièrement par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde dû à ce que les électrons des atomes vibrent sous l'action du champ électrique du rayonnement incident (diffusion élastique). Les noeuds du réseau cristallin constituent ainsi des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent pour donner des pics de diffraction suivant des directions privilégiées.

1. Intensité diffusée élastiquement - Facteur de structure

Si \vec{s} et \vec{s}_0 sont des vecteurs unitaires pris le long des directions des faisceaux diffusés et incidents, l'intensité diffusée suivant \vec{s} par un cristal de petites dimensions est donnée par l'expression suivante (A. Guinier, 1956).

$$I(\vec{S}) = E \cdot \omega = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot |F(\vec{S})|^2 \int |G(\vec{S})|^2 dv \quad (\text{II-1a})$$

où l'intégrale est étendue au domaine de réflexion,

E = l'énergie reçue par le détecteur,

ω = la vitesse de rotation du cristal,

I_0 = l'intensité de l'onde incidente,

a_e = la longueur de diffusion de l'électron,

LP = le facteur de Lorentz-Polarisation,

$F(\vec{S})$ = le facteur de structure,

\vec{S} = le vecteur de diffusion ; $|\vec{S}| = \left| \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$

G est la fonction d'interférence qui n'a de valeurs différentes de zéro qu'à l'intérieur d'un domaine centré sur un noeud du réseau réciproque tel que $\vec{S} = \vec{H}$. On montre que

$$\int |G(\vec{H})|^2 dv = \frac{V}{v_m} = N^2$$

où V est le volume du cristal et v_m celui de la maille du réseau cristallin, N représente le nombre total de mailles.

L'intensité diffusée s'écrit donc de façon générale :

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{H}) = I_0 a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 \cdot |F(\vec{H})|^2 \quad (\text{II-1b})$$

A partir des facteurs de structure dont le module peut être déterminé expérimentalement, on obtient la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en un point \vec{r} du cristal, moyennée par rapport à l'agitation thermique. La fonction de répartition électronique $\rho(\vec{r})$ décrit la structure cristalline et ses maxima repèrent les positions atomiques.

A cause du caractère périodique du réseau cristallin, $\rho(\vec{r})$ peut être exprimée sous forme d'une série de Fourier tridimensionnelle :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) e^{-i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-2})$$

où $F(\vec{H})$ est le facteur de structure habituel qui, au facteur V près est égal à la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

$$F(\vec{H}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} dV \quad (\text{II-3})$$

2. Approximation des pseudo-atomes rigides

2.1. Facteur de diffusion et facteur de structure

L'idée consiste à décomposer $\rho(\vec{r})$ en une superposition de densités électroniques partielles relatives chacune à un noyau. On définit ainsi le pseudo-atome composé du noyau et son nuage électronique.

Bien que dans une molécule les atomes ne sont pas isolés, l'approximation des pseudo-atomes rigides permet de se rapprocher de la réalité physique. On supposera, pour chaque pseudo-atome, que la distribution électronique associée suit sans déformation le mouvement du noyau. Dans ce cas, on peut écrire :

$$\rho(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{k,1} \rho_k(\vec{r} - \vec{R}_{k1}) \quad (\text{II-4})$$

où \vec{R} symbolise l'ensemble des coordonnées instantanées des noyaux, $\vec{R}_{k,1}$, le vecteur de position du noyau k dans la maille 1 ,

$\rho(\vec{r}, \vec{R})$ représente la densité électronique, au point \vec{r} , pour une position donnée des noyaux du système diffusant.

On définit alors, le facteur de diffusion relatif au pseudo-atome k par :

$$\begin{aligned} f_k(\vec{H}) &= \int \rho_k(\vec{r}_{k1}) e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_{k1}} dV \\ &= \int \rho_k(\vec{r}_k) e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_k} dV \end{aligned} \quad (\text{II-5})$$

avec $\vec{r}_k = \vec{r}_{k1} = \vec{r} - \vec{R}_{k1}$



Posons $\vec{R}_{k1} = \vec{R}_k + \vec{R}_1 + \vec{u}_{k1}$, dans cette égalité, \vec{R}_k est le vecteur de position moyen du noyau k, que l'on supposera le même dans toutes les mailles ; le vecteur \vec{u}_{k1} définit le déplacement instantané du noyau k dans la maille l (\vec{R}_1), par rapport à sa position moyenne.

Compte tenu des équations II-3, II-4 et II-5, le facteur de structure peut se mettre sous la forme suivante :

$$F(\vec{H}) = \sum_k f_k(\vec{H}) \langle e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{u}_{k1}} \rangle e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{R}_k} \quad (\text{II-6})$$

En supposant que le terme $\langle e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{u}_{k1}} \rangle$ ne dépend pas de la maille l, on définit le facteur de température T_k :

$$T_k = \langle e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{u}_k} \rangle \quad (\text{II-7})$$

ainsi, on a :

$$F(\vec{H}) = \sum_k f_k(\vec{H}) T_k e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{R}_k} \quad (\text{II-8})$$

2.2. Facteur de température - Hypothèse harmonique

Le facteur de température joue un rôle essentiel dans la détermination de la densité électronique à partir des données de la diffraction des rayons X ; en effet, tout cristal réel, présente à une température T, un désordre dû à l'agitation thermique des atomes du cristal. Les vibrations

de ces atomes autour de leurs positions d'équilibre au sein de la maille, ont pour effet de diminuer le facteur de structure. Dans l'hypothèse de mouvements de faibles amplitudes des noyaux, le facteur de température s'écrit :

$$T_k = \exp \left\{ - \frac{1}{2} \langle (2\pi \vec{H} \cdot \vec{u}_{k1})^2 \rangle \right\} \quad (\text{II-9})$$

Le déplacement instantané \vec{u}_{k1} , de l'atome k dans la maille 1 provient des différents modes de vibration des molécules.

Considérons dans un repère orthonormé $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ le produit scalaire $\vec{H} \cdot \vec{u}_{k1}$; si H_i et u_j sont les composantes de \vec{H} et \vec{u}_{k1} dans ce repère, on écrira :

$$\vec{H} \cdot \vec{u}_{k1} = H_1 u_1 + H_2 u_2 + H_3 u_3$$

d'où

$$\begin{aligned} \langle |\vec{H} \cdot \vec{u}_{k1}|^2 \rangle &= \sum_{ij} H_i \langle u_i u_j \rangle H_j \\ &= \sum_{ij} H_i B_{ij} H_j \end{aligned} \quad (\text{II-10})$$

les termes B_{ij} définissent le tenseur des déplacements quadratiques.

En mettant les H_i sous la forme d'un vecteur colonne $\underset{\sim}{H}$, et les B_{ij} sous une forme matricielle (3x3) $\underset{\sim}{B}_k$, le facteur de température devient :

$$T_k = \exp - 2\pi^2 \underset{\sim}{H}^t \underset{\sim}{B}_k \underset{\sim}{H} \quad (\text{II-11})$$

Dans le cas isotrope, $\underset{\sim}{B}_k$ s'écrit :

$$\underset{\sim}{B}_k = B_k \underset{\sim}{I}, \text{ où } \underset{\sim}{I} \text{ est la matrice unité } 3 \times 3 ;$$

l'atome k a alors un déplacement quadratique moyen isotrope et T_k s'écrit :

$$T_k = \exp \left\{ -2\pi^2 B_k \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right\} \quad (\text{II-12})$$

Si B_k a la même valeur pour tous les noyaux, l'agitation thermique sera alors représentée par un facteur de température globale.

Exprimons maintenant \vec{H} et \vec{u}_{k1} respectivement dans les repères réciproque et direct :

$$\vec{H} = H_1' \vec{a}_1^* + H_2' \vec{a}_2^* + H_3' \vec{a}_3^*$$

où (H_1', H_2', H_3') représentent les indices de Miller (h, k, l) .

$$\vec{u}_{k1} = u_1' \vec{a}_1 + u_2' \vec{a}_2 + u_3' \vec{a}_3$$

Nous en déduisons :

$$\vec{H} \cdot \vec{u}_{k1} = H_1' u_1' + H_2' u_2' + H_3' u_3'$$

et

$$\begin{aligned} 2\pi^2 \langle (\vec{H} \cdot \vec{u}_{k1})^2 \rangle &= \sum_{ij} H_i' 2\pi^2 \langle u_i' u_j' \rangle H_j' \\ &= \sum_{ij} H_i' B_{ij}' H_j' \end{aligned} \quad (\text{II-13})$$

d'où l'expression du facteur de température

$$T_k = \exp - [h^2 B_{11}' + k^2 B_{22}' + l^2 B_{33}' + 2hk B_{12}' + 2kl B_{23}' + 2hl B_{13}'] \quad (\text{II-14a})$$

Une expression analogue à l'équation II-14 est obtenue en exprimant \vec{H} dans le repère normé du réseau réciproque, ainsi on montre que :

$$\begin{aligned} T_k = \exp \{ -2\pi^2 (h^2 a_1^{*2} U_{11} + k^2 a_2^{*2} U_{22} + l^2 a_3^{*2} U_{33} + 2hk a_1^* a_2^* U_{12} \\ + 2kl a_2^* a_3^* U_{23} + 2hl a_1^* a_3^* U_{13}) \} \end{aligned} \quad (\text{II-14b})$$

avec
$$U_{ij} = \frac{\langle u_i' u_j' \rangle}{a_i^* a_j^*}$$

3. Modèle de groupe rigide (TLS)

Dans un cristal contenant des groupes moléculaires, les vibrations peuvent être séparées en modes internes et modes externes. Les modes externes

correspondent aux oscillations des molécules comme des unités rigides ; par contre, les modes internes impliquent une variation au cours du temps des distances entre les noyaux. Le modèle des groupes rigides suppose l'absence de modes de vibrations internes et essaie de donner une interprétation des facteurs d'agitation thermique.

Tout déplacement du groupe rigide par rapport à sa position moyenne peut se décomposer en une simple rotation $\vec{\lambda}$ suivie d'une translation $\vec{\xi}$. La translation a, en général, une composante suivant l'axe de la rotation $\vec{\lambda}(\vec{\xi}_{//})$ et une composante perpendiculaire ($\vec{\xi}_{\perp}$).

Définissons un repère moléculaire par le choix d'une origine et d'un système d'axes attachés à la molécule ; pour tout déplacement de la molécule, un choix judicieux du point 0 permet d'annuler la composante transversale $\vec{\xi}_{\perp}$ de la translation $\vec{\xi}$.

Si \vec{r} définit la position d'un atome dans le repère moléculaire, le déplacement de l'atome s'écrit : (Schomaker et Trueblood (1968)).

$$\vec{u} = \hat{D} \cdot \vec{r} + \vec{\xi} \quad (\text{II-15})$$

où \hat{D} représente un tenseur dépendant de la rotation λ .

Les éléments du tenseur rotation \hat{D} sont définis par :

$$D_{ij} = \sum_k e_{ijk} \lambda_k \quad (\text{II-16})$$

où e_{ijk} représente le symbole de permutation défini par :

$$\begin{aligned} e_{ijk} &= 1 && \text{si } i,j,k \text{ sont des permutations cycliques de } 1,2,3 \\ &= -1 && \text{si les permutations sont non cycliques} \\ &= 0 && \text{pour les autres cas.} \end{aligned}$$

En supposant que le repère moléculaire est orthonormé, le déplacement quadratique moyen d'un atome est :

$$B_{ij} = \overline{u_i u_j} \quad (\text{II-17})$$

$$= \sum_{k,l,m,n} (e_{imk} \cdot e_{jnl} \cdot r_m \cdot r_n L_{kl} + e_{imk} \cdot r_m \cdot S_{kj} + e_{jnl} \cdot r_n \cdot S_{li}) + T_{ij}$$

$$\begin{aligned} \text{où} \quad T_{ij} &= \overline{t_i t_j} \\ L_{ij} &= \overline{\lambda_i \lambda_j} \\ S_{ij} &= \overline{\lambda_i t_j} \end{aligned} \quad (\text{II-18})$$

Ces quantités représentent les éléments des tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} et \tilde{S} respectivement.

Les tenseurs \tilde{T} et \tilde{L} sont symétriques ; ils décrivent respectivement les mouvements translationnel et librationnel de la molécule. A eux seuls, ces tenseurs sont insuffisants pour rendre compte du mouvement thermique d'une molécule dans l'approximation des molécules rigides, aussi est-il nécessaire d'introduire un tenseur \tilde{S} qui lui, traduit les corrélations libration-translation.

Il est important de noter que les tenseurs \tilde{T} et \tilde{S} dépendent du choix de l'origine 0 du repère moléculaire et que les tenseurs $\tilde{T}, \tilde{L}, \tilde{S}$ sont réductibles par les opérations de symétrie du site moléculaire.

Pour vérifier la validité du modèle TLS pour les molécules étudiées, on utilise couramment la méthode d'ajustement des tenseurs $\tilde{T}, \tilde{L}, \tilde{S}$ par moindres carrés ; pour cela, on minimise la quantité.

$$E = \sum_k (B_{ij,k}^{\text{calc}} - B_{ij,k}^{\text{obs}})^2 \quad (\text{II-19})$$

Dans cette expression, $B_{ij,k}^{\text{calc}}$ représente le déplacement quadratique moyen calculé pour l'atome k (équation II-17) ; $B_{ij,k}^{\text{obs}}$ est le déplacement quadratique moyen de l'atome k, fourni par l'affinement de la structure.

B - MODELES DE PSEUDO-ATOMES RIGIDES

1. Modèle des atomes sphériques

C'est le modèle de pseudo-atome le plus utilisé en cristallographie. Il définit le cristal comme un ensemble d'atomes ayant la structure électronique d'atomes isolés à symétrie sphérique, non déformés par les liaisons chimiques et centrés sur les positions des noyaux.

1.1. Validité de ce modèle

En général, la distribution de la densité électronique $\rho_k(\vec{r}_k)$ d'un atome k , n'est pas sphérique, mais on peut la rendre sphérique en la moyennant sur toutes les directions de l'espace. Ceci conduit à une densité $\rho_k(r_k)$ ne dépendant que du module de \vec{r}_k ; on obtient ainsi un facteur de diffusion atomique isotrope et réel :

$$f_k(\vec{H}) = \int_0^{\infty} r_k^2 \rho_k(r_k) \frac{\sin H r_k}{H r_k} \cdot dr_k \quad (\text{II-20})$$

Par ailleurs, on admet en général que seule la densité $\rho_v(r)$ des électrons de valence des atomes est perturbée par la liaison chimique ; on néglige ainsi en première approximation la densité de déformation des électrons de coeur : $\Delta\rho_c(r) \equiv 0$.

Ainsi,

$$\Delta\rho(r) = \Delta\rho_v(r)$$

Dans ce modèle, les facteurs de diffusion des atomes libres sont incorrects à cause de la déformation. Toutefois, cette imperfection est en partie corrigée par les facteurs de température et on observe un assez bon accord entre facteurs de structure observés et calculés obtenus dans les affinements par moindres carrés, au prix d'un biais sur les paramètres de positions et d'agitation thermique. En effet, ces affinements donnent la position du barycentre du nuage électronique de l'atome, qui peut être différente de la position du noyau.

1.2. Méthode de la série différence X-XHO ou X-N

La méthode de la série différence de Fourier permet d'obtenir la densité $\Delta\rho(\vec{r})$ à partir du modèle des atomes libres, à condition d'avoir les paramètres de température et de position atomique non biaisés provenant des mesures de diffraction des rayons X aux angles élevés (XHO), ou de diffraction des neutrons. En effet, l'utilisation des données de la diffraction X aux angles élevés pour obtenir ces paramètres non biaisés, repose sur l'hypothèse qu'au delà d'un certain seuil $\frac{\sin\theta}{\lambda}$, seule subsiste

la contribution des électrons de coeur supposés non déformés, ce qui permet d'accéder aux vraies valeurs des paramètres atomiques. Le seuil en $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ est généralement pris entre 0.70 et 0.80 Å⁻¹.

La densité de déformation s'écrit :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{observée}}(\vec{r}) - \rho_{\text{atomes}}(\vec{r}) \quad (\text{II-21})$$

où $\rho_{\text{atomes}}(\vec{r})$ représente la densité électronique de la superposition des atomes isolés de répartition électronique sphérique, ne tenant pas compte des liaisons (promolécule).

$$\rho_{\text{atomes}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F_{\text{atomes}} \cdot e^{-i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_k} \quad (\text{II-22})$$

avec

F_{atomes} = le facteur de structure de la promolécule,

$$F_{\text{atomes}} = |F_{\text{atomes}}| e^{i\varphi(F_{\text{atomes}})} = \frac{1}{V} \sum_k f_k T_k e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{R}_k} \quad (\text{II-23})$$

où

f_k = le facteur de diffusion de l'atome sphérique

T_k = le facteur de température du noyau k

\vec{R}_k = le vecteur repérant la position moyenne du noyau k

$\varphi(F_{\text{atomes}})$ représente la phase du facteur de structure F_{atomes} .

De manière analogue, on écrit :

$$\rho_{\text{observée}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} |F_{\text{obs}}| e^{i\varphi(F_{\text{obs}})} e^{-i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

Dans l'hypothèse où $\varphi(F_{\text{obs}}) = \varphi(F_{\text{atomes}})$ (Coppens-1974), hypothèse très souvent vérifiée dans le cas de structures centrosymétriques pour lesquelles $\varphi(F_{\text{obs}}) = \varphi(F_{\text{atomes}}) = 0$ ou Π , on peut calculer $\Delta\rho(\vec{r})$:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} [|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{atomes}}|] e^{i\varphi(F_{\text{atomes}})} \cdot e^{-i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-24})$$

2. Modèle de déformation de N.K. Hansen et P. Coppens (1978)

Ce modèle décrit la distribution de la densité électronique dans le cristal comme une superposition de distributions de densités atomiques convoluées par l'agitation thermique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_k \rho_k(\vec{r} - \vec{r}_k - \vec{u}) * t_k(u) \quad (\text{II-25})$$

où $t_k(u)$ représente une distribution Gaussienne des déplacements de l'atome k .

Chaque densité atomique comporte trois termes distincts :

$$\rho_k(\vec{r}) = P_{kc} \rho_{k,\text{coeur}}(\vec{r}) + P_{kv} \kappa_k^3 \rho_{k,\text{valence}}(\kappa_k r) + \sum_{l=0}^4 \kappa_k'^3 R_{k,l}(\kappa_k' r) \sum_{m=-l}^{+l} P_{k,lm} Y_{lm}^k\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \quad (\text{II-26})$$

Dans cette expression, les densités ρ_{coeur} et ρ_{valence} sont obtenues par la méthode SCF de Hartree-Fock, et normalisées à un électron ; les coefficients $P_{k,c}$ et $P_{k,v}$ sont les coefficients de population en nombre d'électrons de ces fonctions. Le coefficient de dilatation-contraction κ_k permet de faire varier radialement la densité $\rho_{k,\text{valence}}$ pour rendre compte de la nouvelle redistribution des électrons de valence du premier monopole.

Le dernier terme de l'expression II-26 décrit la déviation à la sphéricité de la densité atomique $\rho(\vec{r})$; les fonctions radiales $R_{k,l}$ sont définies par :

$$R_{k,l}(r) = \frac{\xi_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!} r^{n_l} \exp(-\xi_l \cdot r) \quad (\text{II-27})$$

et sont modulées par les fonctions harmoniques sphériques réelles normalisées Y_{lm}^k , définies par rapport à un système local de coordonnées centré sur l'atome k (Annexe 1). Ces fonctions radiales vérifient la condition suivante :

$$\int_0^\infty R_{k,l}(r) r^2 dr = 1 \quad (\text{II-28})$$

Le coefficient κ'_k intervenant dans le dernier terme de l'expression II-26 peut varier de façon à modifier le paramètre ξ_1 qui prend alors une nouvelle valeur ξ'_1 telle que :

$$\xi'_1 = \kappa'_k \xi_1$$

κ'_k rend compte de la dilatation-contraction de la fonction radiale R_{k1} à laquelle il est associé.

Notons que les termes κ_k et κ'_k peuvent être communs à plusieurs atomes de même type, ayant un même environnement électronique.

La normalisation des fonctions multipolaires est telle que les lobes positifs des multipôles contiennent un électron. En posant :

$$\rho_{k1m}(\vec{r}) = R_{k1}(r) Y_{1m}^k\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \quad (\text{II-29})$$

cette normalisation se traduit par la condition suivante :

$$\int_{\rho_{k1m} > 0} \rho_{k1m}(\vec{r}) d^3r = 1 \quad (\text{II-30})$$

En tenant compte de la condition II-28, on vérifie que :

$$\int \int_{Y_{1m}^k > 0} Y_{1m}^k(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 1 \quad (\text{II-31})$$

et alors, la condition II-30 devient :

$$\int \rho_{k1m}(\vec{r}) d^3r = \begin{cases} 1 & \text{pour } l = 0 \\ 0 & \text{pour } l \neq 0 \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

ce qui signifie que les multipôles d'ordre $l > 0$ ne contiennent pas d'électrons.

Cette dernière condition permet d'indiquer le sens de migration des électrons : un coefficient de population égal à 1 correspond au transfert d'un électron d'une région de l'espace à une autre si le pôle est d'ordre différent de zéro ; pour l'ordre $l = 0$, il ajoute $P_{k,00}$ électrons à l'atome k.

Les harmoniques sphériques réelles sont définies par les relations suivantes :

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi}$$

$$Y_{1m\pm}(\theta, \varphi) = N_{1m} \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2} \cdot P_1^m(\cos \theta) \cdot \begin{cases} \cos m \varphi \\ \text{ou} \\ \sin m \varphi \end{cases} \quad (\text{II-33})$$

$0 \leq m \leq 1$

où P_1^m est un polynôme de Legendre associé défini par :

BU LILLE

$$P_1^m(z) = \frac{(1-z^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} (z^2 - 1)^l \quad (\text{II-34})$$

$0 \leq m \leq 1$

On montre que ces polynômes vérifient la propriété suivante :

$$\int_{-1}^{+1} P_1^m(z) \cdot P_1^m(z) dz = \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'} \quad (\text{II-35})$$

Les fonctions harmoniques sphériques réelles $Y_{1m\pm}$ d'ordre $l = 0$ à 4 et leurs facteurs de normalisation ont été reportés dans le tableau A.3.3. (annexe 3).

On montre que le facteur de structure, en terme de développement multipolaire, dérivant de l'expression II-26 se met sous la forme suivante :

$$F(\vec{H}) = \sum_k^{\text{atomes}} \left\{ \sum_p^{\text{symétries}} \left[P_{kc} f_{k,\text{coeur}}^{(H)} + P_{kv} f_{k,\text{valence}}^{(H/\kappa_k)} \right] \right. \\ \left. + \sum_{l=0}^4 \Phi_{k,l}^{(H/\kappa'_k)} \sum_{m=-l}^{+l} P_{klm} Y_{lm}^k \left(\frac{\vec{H}}{H} \right) \right] \exp(i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_{kp}) \cdot T_k(\vec{H}) \quad (\text{II-36})$$

où f_{coeur} et f_{valence} sont les transformées de Fourier des fonctions ρ_{coeur} et ρ_{valence} et Φ_{kl} , la transformée de Fourier-Bessel de la fonction R_{kl} ; Φ_{kl} est définie par :

$$\Phi_{kl}(H) = 4\pi i^l \int_0^\infty R_{kl}(r) J_l(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) \cdot r^2 dr \quad (\text{II-37})$$

Le facteur de température T_k est la transformée de Fourier de t_k (équation II-25) \vec{H}_p et \vec{r}_{kp} sont les transformées par la symétrie p des vecteurs \vec{H} et \vec{r}_k .

Les paramètres de population P_{klm} sont déterminés par affinement par moindres carrés par le programme "MOLLY" ainsi que P_{kv} , κ_k et κ'_k .

En annexe 2, nous avons essayé de mettre en évidence le rôle des facteurs de diffusion atomique et des transformées de Fourier-Bessel des fonctions radiales R_{kl} dans le calcul des facteurs de structure (programme "Molly").

C - THEORIES LCAO - SCF - MO - CI

1. Théorie de Hartree-Fock (H.F)

De manière générale, une fonction d'onde Φ antisymétrique peut être développée suivant un ensemble infini de déterminants de Slater bâtis à partir de spin-orbitales Ψ . Toutefois, on se borne le plus souvent à approcher la fonction d'onde Φ par la combinaison linéaire d'un nombre fini, minimum de déterminants de Slater, à la limite un seul. Se pose alors la question de déterminer les meilleures spin-orbitales Ψ à utiliser ; la théorie de H.F tente de répondre à cette question.

1.1. Système à couches complètes

On définit généralement, une couche électronique comme un ensemble de spin-orbitales moléculaires ou atomiques tel que chaque orbitale moléculaire ou atomique φ apparaisse deux fois, soit :

$$\begin{aligned} \Psi &= \varphi \delta_+ \quad \text{pour un spin } +\frac{1}{2} \\ \text{et} \quad \bar{\Psi} &= \varphi \delta_- \quad \text{pour un spin } -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

Le nombre d'orbitales moléculaires (MO) ou atomiques (AO) est égal au degré de dégénérescence de la couche, c'est-à-dire que l'ensemble des MO ou AO est un ensemble dégénéré complet (la dégénérescence sera par exemple

due à la symétrie géométrique de la molécule de sorte que les MO (AO) forment une base pour une représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule). On a une couche complète (closed Shell) lorsque le nombre d'électrons est égal au nombre de spin-orbitales de la couche électronique considérée ; on peut alors convenablement approcher la fonction d'onde Φ par un déterminant de Slater construit à l'aide des $N = 2n$ spin-orbitales en question. Notons que cette notion de couche complète est relative à un type d'approximation, celui où l'on se limite à un seul déterminant de Slater.

1.2. Fonction d'onde et énergie moyenne

Dans l'hypothèse des atomes ou des molécules à couches complètes, où N électrons occupent $N = 2n$ spin-orbitales (n orbitales d'espace), et d'après le principe d'exclusion de Pauli, nous écrivons la fonction d'onde électronique d'un atome ou d'une molécule sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} (\psi_1, \bar{\psi}_1, \dots, \psi_n, \bar{\psi}_n) \quad (\text{II-38})$$

$$\begin{aligned} \text{où } \psi_i &= \varphi_i \delta_+ && \text{pour un spin } +\frac{1}{2} \\ \text{et } \bar{\psi}_i &= \varphi_i \delta_- && \text{pour un spin } -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

Les fonctions φ_i représentent des orbitales atomiques ou moléculaires ; ces fonctions vérifient la relation d'orthogonalité suivante :

$$\langle \varphi_i / \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^* \varphi_j \, dV = \delta_{ij} \quad (\text{II-39})$$

L'énergie moyenne du système électronique dans l'état Φ est alors donnée par :

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \int \dots \int \Phi^* \hat{H} \Phi \, dV^1 \dots dV^{2n} \quad (\text{II-40a})$$

Dans cette expression, \hat{H} est l'opérateur hamiltonien électronique total du système à $N = 2n$ électrons situés dans le champ de η noyaux supposés fixes ; en unités atomiques ($e = 1, m_e = 1, \hbar = 1$), \hat{H} s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_u \tilde{h}^u + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (\text{II-41})$$

où \hat{h}^μ représente un terme monoélectronique qui en unités atomiques est défini par :

$$\hat{h}^\mu = -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \sum_{\alpha=1}^n Z_\alpha \cdot \frac{1}{r_{\mu\alpha}}$$

avec $r_{\mu\alpha}$ = la distance entre l'électron μ et le noyau α ,
 $r_{\mu\nu}$ = la distance entre les électrons μ et ν ,
 et Z_α = le nombre atomique du noyau α .

Le terme $\frac{1}{r_{\mu\nu}}$ intervenant dans l'expression de l'hamiltonien \hat{H} (équation II-41), représente la contribution biélectronique qui exclut toute résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode de séparation des variables.

On montre que l'énergie moyenne prend la forme :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i,j} (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II-40b})$$

où les sommations sont maintenant faites sur les orbitales (doublement dégénérées dans le cas présent) et non plus sur les spin-orbitales ou les électrons.

Le premier terme de l'équation (II-40b) représente l'énergie des électrons dans le champ des noyaux ; le second terme est constitué par l'énergie classique Coulombienne de répulsion des électrons entre eux ($\sum 2J_{ij}$) et par l'énergie quantique ou énergie d'échange entre électrons de même spin ($-\sum K_{ij}$). Les différents termes apparaissant dans l'expression de l'énergie moyenne sont définis par :

$$h_i = \langle \varphi_i / \hat{h}_i / \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^* \hat{h}_i \varphi_i d\vec{r}_i \quad (\text{II-42a})$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i / \hat{J}_j / \varphi_i \rangle = \langle \varphi_j / \hat{J}_i / \varphi_j \rangle \quad (\text{II-42b})$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i / \hat{K}_j / \varphi_i \rangle = \langle \varphi_j / \hat{K}_i / \varphi_j \rangle \quad (\text{II-42c})$$

où les opérateurs \hat{J}_i et \hat{K}_i sont donnés par :

$$\hat{J}_i^\mu \varphi^\mu = \left\{ \int \varphi_i^{*\nu} \varphi_i^\nu \left(\frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) dV^\nu \right\} \varphi^\mu \quad (\text{II-43a})$$

$$\hat{K}_i^\mu \varphi^\mu = \left\{ \int \varphi_i^{*\nu} \varphi_i^\nu \left(\frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) dV^\nu \right\} \varphi_i^\mu \quad (\text{II-43b})$$

\hat{J}_i et \hat{K}_i sont couramment appelés opérateur de Coulomb et opérateur d'échange associés à l'orbitale φ_i ; φ^μ représente une orbitale quelconque de l'électron μ .

1.3. Détermination des orbitales φ_i par minimisation de l'énergie E

D'après le principe variationnel, une variation du premier ordre $\delta\varphi_i$ et $\delta\varphi_i^*$ entraîne une variation $\delta E = 0$; si $\delta\varphi_i$ et $\delta\varphi_i^*$ sont indépendantes nous obtenons les équations suivantes :

$$\{\hat{h}_i + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\}\varphi_i = \sum_j \epsilon_{ji} \varphi_j \quad (\text{II-44a})$$

$$\{\hat{h}_i + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\}\varphi_i^* = \sum_j \epsilon_{ij} \varphi_j^* \quad (\text{II-44b})$$

A partir de ces équations, on montre que les valeurs ϵ_{ij} sont les éléments d'une matrice hermitique ϵ , et que les équations II-44 sont complexes conjuguées l'une de l'autre ; par conséquent, on a seulement à résoudre la première équation.

En introduisant l'opérateur d'interaction électronique totale \hat{g} :

$$\hat{g} = \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

on définit alors l'opérateur hamiltonien de Hartree-Fock par :

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{g}$$

les équations II-44 deviennent alors :

$$\hat{F} \varphi_i = \sum_j \epsilon_{ji} \varphi_j \quad (\text{II-44c})$$

En définissant le vecteur ligne $\vec{\varphi}$ (Roothaan, 1960) :

$$\vec{\varphi} = (\varphi_1, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_n)$$

nous pouvons alors écrire l'équation II-44c sous la forme :

$$\hat{F} \vec{\varphi} = \vec{\varphi} \cdot \epsilon \quad (\text{II-44d})$$

Notons que les φ_i ne sont définis qu'à une transformation unitaire près, soit :

$$\varphi' = \varphi U$$

$$\text{où } U^* U = U U^* = I_d$$

En définissant la matrice transformée de ϵ par :

$$\epsilon' = U^* \epsilon U$$

on peut réécrire la relation II-44d

$$\hat{F} \varphi' = \varphi' \epsilon' \tag{II-44e}$$

Ainsi, puisque ϵ est hermitique, nous pouvons trouver une matrice unitaire qui la diagonalise et supposer que l'équation II-44e correspond au cas où ϵ' est une matrice diagonale. Cette équation équivaut alors à un ensemble de n équations relatives aux n différentes orbitales φ_i :

$$\begin{aligned} \hat{F} \varphi_i &= \epsilon_i \varphi_i \\ i &= 1 \text{ à } n \end{aligned} \tag{II-44f}$$

Ces équations déterminent les meilleures MO que l'on puisse obtenir par ce procédé ; celles-ci sont les fonctions propres de l'opérateur \hat{F} , qui lui-même est défini à partir des n MO φ_i . Ces équations ne peuvent alors être résolues que par un procédé d'itérations, par la méthode du champ self-consistant (SCF - MO). En admettant que l'on connaisse n solutions de l'équation II-44f, cette équation pourrait avoir plus de n solutions ; il convient alors de prendre les n plus faibles valeurs propres afin d'avoir l'énergie approchée, au sens de Hartree-Fock, de l'état fondamental du système ; les autres valeurs conduiraient à des états excités.

Les valeurs propres ϵ_i sont appelées les énergies orbitales de Hartree-Fock. D'après les relations II-42 et l'équation II-44f, il apparaît que :

$$\begin{aligned} 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i &= 2 \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i / \hat{F} / \varphi_i \rangle \\ &= 2 \sum_i^n \{ \langle \varphi_i / \hat{h}_i / \varphi_i \rangle + \sum_j [\langle \varphi_i / 2\hat{J}_j - \hat{K}_j / \varphi_i \rangle] \} \\ &= 2 \sum_i \{ h_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \} \end{aligned} \tag{II-45}$$

En comparant cette dernière expression à II-40b, nous obtenons l'énergie totale de la molécule, donnée par l'approximation de Hartree-Fock :

$$E = 2 \sum_i \epsilon_i - \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II-46})$$

2. Méthode L.C.A.O. - SCF - MO

Devant la grande difficulté de résoudre les équations de H.F pour les molécules (pour les atomes, la symétrie sphérique apporte de grandes simplifications), il faut avoir recours à de nouvelles approximations ; le plus souvent, on approche les meilleures MO par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (L.C.A.O. - MO), restreignant ainsi l'espace fonctionnel des MO.

Roothaan (1951), écrit de manière générale, pour tous les électrons de la molécule, les MO sous la forme suivante :

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^m \chi_p C_{pi} \quad (\text{II-47a})$$

$i = 1 \text{ à } n ; m \geq n$

les χ_p sont des orbitales atomiques (AO) normalisées de type 1s, 2s, 2p, ... ; les AO χ_p sont des fonctions connues alors que les coefficients C_{pi} restent à déterminer par la méthode variationnelle.

En introduisant les vecteurs lignes :

$$\vec{\varphi} = (\varphi_1, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_n)$$

$$\vec{\chi} = (\chi_1, \dots, \chi_p, \dots, \chi_m)$$

ainsi que la matrice C de dimension m x n définie par :

$$C = (C_{pi}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{m1} & C_{m2} & \dots & C_{mn} \end{pmatrix}$$

nous pouvons réécrire la relation II-47a sous une forme matricielle :

$$\vec{\varphi} = \vec{\chi} C \quad (\text{II-47b})$$

ou encore

$$\varphi_i = \vec{\chi} C_i \quad (\text{II-47c})$$

avec

$$C_i = \begin{pmatrix} C_{1i} \\ \vdots \\ C_{mi} \end{pmatrix}$$

Par ailleurs, à un opérateur hermitique monoélectronique \hat{A} , nous associons la matrice carrée également hermitique, définie à l'aide des A.O. (les indices p,q,r,... seront réservés aux A.O., alors que les indices i,j,k seront relatifs aux M.O.) et dont les éléments sont tels que :

$$A_{pq} = \langle p | \hat{A} | q \rangle = \langle \chi_p | \hat{A} | \chi_q \rangle = \int \chi_p^* \hat{A} \chi_q d\vec{r} \quad (\text{II-48})$$

Nous noterons \tilde{A} la matrice représentative de \hat{A} dans la base des χ_p .

Les éléments matriciels, II-42 par exemple, deviennent alors :

$$\begin{aligned} h_i &= \langle \varphi_i | \hat{h}_i | \varphi_i \rangle = \sum_{p,q} \langle \varphi_i / \chi_p \rangle \langle \chi_p / \hat{h}_i / \chi_q \rangle \langle \chi_q / \varphi_i \rangle \\ &= \sum_{p,q} C_{pi}^* h_{pq,i} C_{qi} \\ &= C_i^* \tilde{h}_i C_i \end{aligned} \quad (\text{II-49a})$$

où $C_i^* = (C_{1i}^*, \dots, C_{mi}^*)$ est le vecteur ligne conjugué du vecteur colonne C_i ,

$$J_{ij} = C_j^* \tilde{J}_i C_j \quad (\text{II-49b})$$

$$K_{ij} = C_j^* \tilde{K}_i C_j \quad (\text{II-49c})$$

auxquels il faut joindre la matrice de recouvrement dont les éléments sont des intégrales de recouvrement entre A.O. différentes, soit :

$$S_{pq} = \langle \chi_p / \chi_q \rangle = \int \chi_p^* \chi_q d\vec{r} \quad (\text{II-50})$$

nous avons évidemment $S_{pp} = 1$.

Avec ces notations matricielles, les équations (II-44f) deviennent :

$$\tilde{F} C_i = \epsilon_i \tilde{S} C_i \quad (\text{II-51})$$

En supposant \tilde{F} et \tilde{S} connues, nous sommes amenés à un problème d'équation séculaire de degré n , qui possède m racines réelles (\tilde{F} et \tilde{S} étant hermitiques). Si $m > n$, la fonction d'onde électronique de l'état fondamental sera obtenue en prenant les coefficients C_{pi} correspondant aux n plus petites racines de l'équation séculaire ; les $m - n$ solutions restantes correspondent à des orbitales excitées. Les valeurs propres ϵ_i de II-51 sont appelées les énergies orbitales L.C.A.O.

\tilde{F} comporte des opérateurs \tilde{J}_i et \tilde{K}_i qui dépendent encore de l'orbitale φ_i et par la suite, des coefficients C_{pi} ; ceci montre que les équations II-51 ne peuvent être résolues que par approximations successives d'où l'appellation de méthode L.C.A.O. - SCF - MO.

Dans la méthode L.C.A.O. - MO, les AO utilisées sont en général celles qui servent à décrire l'état fondamental et les plus bas niveaux excités des atomes présents dans la molécule, mais supposés à l'état libre, soit :

(1s) pour H et He

(1s), (2s), (2p), pour Li, Be, B, C, N, O, F, ...

Par exemple, la molécule d'eau, qui contient 10 électrons, sera décrite par :

(1s)_(H), (1s)_(H'), soit 2 orbitales

et ((1s), (2s), (2p))_(O), soit 5 orbitales

Au total, 7 orbitales serviront à décrire la molécule H₂O.

2.1. Forme analytique des A.O. utilisées

Les AO les plus utilisées sont certainement celles de type Slater (STO) :

$$\chi_{nlm}^{\text{STO}} \approx r^{n^*-1} \cdot \exp(-\xi r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{II-52})$$

La partie radiale de ces AO ne comporte pas de noeuds ; on note de plus que les S.T.O. sont la forme asymptotique d'une fonction hydrogénoïde de nombre quantique n^* , avec une charge nucléaire : $Z - S = n^* \xi$; S étant une constante d'écran.

Slater détermine les valeurs de n^* et S , non par un calcul de variation, mais en les ajustant pour obtenir les meilleures valeurs possibles de grandeurs comme les niveaux d'énergie (obtenus en spectroscopie X) ; ces valeurs sont évidemment déterminées pour l'atome libre et non pour l'atome dans une molécule.

Pour n^* , Slater indique les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} n &= 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 \\ n^* &= 1 ; 2 ; 3 ; 3.7 ; 4 ; 4.2 \end{aligned}$$

D'autres types d'AO peuvent être utilisés, par exemple les AO Gaussiennes (GTO) :

$$\chi_{nlm}^{GTO} \approx r^{n^*-1} \exp - \xi r^2 \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{II-53a})$$

ou encore en coordonnées cartésiennes :

$$\chi_{nlm}^{GTO} \approx x^p y^q z^s \exp - \alpha r^2 \quad (\text{II-53b})$$

Cette dernière expression est très bien adaptée aux calculs self-consistent et conduit à des temps de calculs raisonnables. Cependant, le comportement des GTO est peu satisfaisant au voisinage du noyau ainsi qu'aux grandes distances.

2.2. Construction de LCAO - MO de symétrie

Le hamiltonien total \hat{H} est symétrique, c'est à dire qu'il est invariant sous l'effet de toutes les opérations de symétrie de la molécule ; il en va de même pour l'opérateur de Hartree-Fock \hat{F} (dans le cas d'une couche complète). Ceci incite à construire des MO formant des bases pour les diverses représentations irréductibles (RI) de la molécule ; on dit alors qu'on a des orbitales de symétrie. Une MO de symétrie décrivant convenablement la molécule, pourra être obtenue en faisant une combinaison linéaire d'orbitales de symétrie simple appartenant à la même RI du même type de symétrie, les coefficients de cette combinaison linéaire étant déterminés par un calcul variationnel.

2.3. Choix de la base d'AO

Une base est dite minimale lorsqu'elle est formée d'une AO par orbitale atomique 1s, 2s, 2p, etc... effectivement occupée ; une telle base est appelée une base simple zêta. Les bases minimales fournissent des énergies SCF qui peuvent être assez éloignées de la limite H.F. ; Aussi, utilise-t-on, le plus souvent des bases étendues qui contiennent un plus grand nombre d'AO (bases double zêta, triple zêta...). Ainsi une base minimale de STO peut être étendue à une base double zêta ; par exemple une OA 2p peut être convenablement décrite par une combinaison linéaire de 2 STO 2p lesquelles seront affectées d'un exposant ζ et d'un poids bien adaptés à chacune des 2 STO.

Nous avons signalé que près des noyaux et aux grandes distances, les GTO ne rendaient pas bien compte du comportement de l'atome, aussi pour y remédier peut-on regrouper les GTO en une combinaison linéaire (C GTO) ; la méthode la plus employée consiste à partir d'une base étendue de GTO optimisées pour chaque atome, et de les regrouper en CGTO renormalisées. La base ainsi constituée s'appelle une base contractée.

3. Energie de corrélation - Amélioration de la méthode H.F.

3.1. Introduction

La méthode H.F. est une méthode de particules indépendantes ; elle néglige donc, au moins une partie de la corrélation entre les mouvements des électrons, même si l'antisymétrisation introduit une corrélation entre électrons de même spin.

La vraie fonction d'onde électronique de la molécule peut être écrite :

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \Phi_{HF} + \Phi_{corr} \quad (\text{II-54})$$

où Φ_{HF} est la fonction d'onde de Hartree-Fock (déterminant de Slater bâti avec les HF-MO) et Φ_{corr} est la fonction d'onde destinée à tenir compte des corrélations.

L'énergie moyenne devient alors :

$$E_{\text{exacte}} = \langle \Phi / \hat{H} / \Phi \rangle = E_{\text{HF}} + E_{\text{corr}} \quad (\text{II-55})$$

avec

$$E_{\text{corr}} = \langle \Phi_{\text{corr}} / \hat{H} / \Phi_{\text{HF}} \rangle + \langle \Phi_{\text{HF}} / \hat{H} / \Phi_{\text{corr}} \rangle + \langle \Phi_{\text{corr}} / \hat{H} / \Phi_{\text{corr}} \rangle \quad (\text{II-56a})$$

Dans la littérature, l'énergie de corrélation est définie par :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad (\text{II-56b})$$

Par E_{exacte} , il faut entendre la valeur expérimentale diminuée des corrélations relativistes que l'on ne peut évaluer qu'approximativement, on a alors :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exp}} - E_{\text{rel}} - E_{\text{HF}} \quad (\text{II-56c})$$

Dans le cas de la molécule d'hydrogène, en prenant pour E_{exacte} la valeur obtenue par Coolidge (1933) et pour E_{HF} celle déterminée par Carlson (1938), on trouve :

$$E_{\text{corr}} = - 1.06 \text{ eV}$$

Hylleras (1928,1930) a introduit, à propos de He 3 principales méthodes qui servent actuellement à traiter les effets de corrélation : la superposition de configurations, l'emploi d'orbitales différentes pour des spins différents et enfin l'usage de fonctions d'onde corrélées. Nous nous intéresserons à la première méthode.

3.2. Superposition de configurations (ou interaction de configurations : CI)

Considérons un ensemble complet de spin-orbitales $\Psi_k(\vec{x}_k)$ formant une base. Pour traiter un problème à N électrons, nous pouvons écrire la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater, soit :

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \sum_K C'_K \det [\Psi_{k_1}, \Psi_{k_2}, \dots, \Psi_{k_N}] \quad (\text{II-57})$$

où $\vec{x}_j = (\vec{r}_j, \sigma_j)$ représente les coordonnées d'espace et de spin,
 et $C'_K = C(k_1, k_2, \dots, k_N)$

(k_1, k_2, \dots, k_N) étant une configuration obtenue en choisissant dans l'ensemble complet $\{\Psi_k\}$, N spin-orbitales.

En vertu des propriétés des déterminants, il suffit de prendre dans l'expression (II-57), une configuration ordonnée telle que : $k_1 < k_2 < \dots < k_N$, au lieu de N! configurations obtenues en considérant toutes les permutations des k_j .

Posons

$$\Psi_K = \Psi_K(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\Psi_{k_1}, \Psi_{k_2}, \dots, \Psi_{k_N}] \quad (\text{II-58})$$

et $C_K = C'_K \sqrt{N!}$

l'expression (II-57) devient alors :

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \sum_K C_K \Psi_K \quad (\text{II-59})$$

avec $\sum_K |C_K|^2 = 1$

Les coefficients C_K peuvent être obtenus en appliquant la méthode linéaire de variation qui conduit au système infini d'équations linéaires :

$$\sum_{L=0}^{\infty} [(H_{KL} - E \delta_{KL}) C_L] = 0, \quad K = 1 \text{ à } \infty \quad (\text{II-60})$$

où $H_{KL} = \langle \Psi_K / \hat{H} / \Psi_L \rangle$

On a alors à résoudre l'équation séculaire de degré infini

$$\det [H_{KL} - E \delta_{KL}] = 0 \quad (\text{II-61})$$

Comme ensemble complet utilisé dans une CI, il est souvent commode d'utiliser les HF-MO, c'est-à-dire les fonctions propres de l'opérateur de Hartree-Fock \hat{F} .

Pratiquement, quand on dispose de M fonctions SCF-MO (par exemple celles obtenues dans la méthode LCAO), avec $M \geq N$, il est commode de diviser l'ensemble complet en deux sous-ensembles :

$\{\Psi_k\} = \{\Psi_1, \dots, \Psi_N\}$ représentant les spin-orbitales moléculaires dans le schéma H.F.

et

$\{\Psi_a\} = \{\Psi_{N+1}, \dots\}$ représentant les spin-orbitales inoccupées dans le schéma H.F.

A partir du déterminant principal :

$$\Psi_{SCF} \approx \det [\Psi_1 \dots \Psi_{i-1} \Psi_i \Psi_{i+1} \dots \Psi_j \dots \Psi_N] \quad \text{BU LILLE} \quad (II-62)$$

nous pouvons construire les déterminants simplement excités :

$$\Psi_{SCF} \left(\begin{smallmatrix} a \\ i \end{smallmatrix} \right) \approx \det [\Psi_1 \dots \Psi_{i-1} \Psi_a \Psi_{i+1} \dots \Psi_j \dots \Psi_N] \quad (II-63)$$

et les déterminants doublement excités :

$$\Psi_{SCF} \left(\begin{smallmatrix} a & b \\ i & j \end{smallmatrix} \right) \approx \det [\Psi_1 \dots \Psi_{i-1} \Psi_a \Psi_{i+1} \dots \Psi_b \dots \Psi_N] \quad (II-64)$$

Le calcul de l'élément matriciel de \hat{H} entre Ψ_{SCF} et $\Psi_{SLF} \left(\begin{smallmatrix} a \\ i \end{smallmatrix} \right)$ montre que :

$$\langle \Psi_{SCF} \left(\begin{smallmatrix} a \\ i \end{smallmatrix} \right) / \hat{H} / \Psi_{SCF} \rangle = 0 \quad (II-65)$$

Cette relation exprime une généralisation du théorème de Brillouin. Les seuls éléments matriciels non nuls seront :

$$\langle \Psi_{SCF} / \hat{H} / \Psi_{SCF} \rangle \quad \text{et} \quad \langle \Psi_{SCF} \left(\begin{smallmatrix} a & b \\ i & j \end{smallmatrix} \right) / \hat{H} / \Psi_{SCF} \rangle$$

La fonction d'onde II-59 peut alors s'écrire :

$$\Phi = \bar{N} \{ \Psi_0 + C_S \Psi_S + C_D \Psi_D + C_T \Psi_T + \dots \} \quad (II-66)$$

où $C_S \Psi_S, C_D \Psi_D, \dots$ représentent respectivement les sommes sur $\Psi \left(\begin{smallmatrix} a \\ i \end{smallmatrix} \right), \Psi \left(\begin{smallmatrix} a & b \\ i & j \end{smallmatrix} \right), \dots$; \bar{N} est un facteur de normalisation.

La densité électronique s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= N \int \Phi^*(1,2,\dots,N) \Phi(1,2,\dots,N) d\tau_1 \dots d\tau_N \\ &= (1 + |C_S|^2 + |C_D|^2 + \dots)^{-1} \{ \rho_{00} + 2\text{Re}(C_S \rho_{0S}) + |C_S|^2 \rho_{SS} \\ &\quad + |C_D|^2 \rho_{DD} + \dots \} \end{aligned} \quad (\text{II-67})$$

où la notation ρ_{0S} est employée pour l'intégrale :

$$\rho_{0S} = N \int \Psi_0^*(1,2,\dots,N) \Psi_S(1,2,\dots,N) d\tau_1 \dots d\tau_N \quad (\text{II-68})$$

On montre que seuls les déterminants doublement excités contribuent au premier ordre à la fonction d'onde exacte ; ceci est suggéré par le fait que les propriétés de Hartree-Fock (densité électronique, moment dipolaire,...) sont correctes au second ordre (théorème de Møller-Plesset (1934)).

En terme de perturbation, cela se traduit par :

$$C_D = O(\lambda), C_S = O(\lambda^2), C_T = O(\lambda^2), \dots$$

Au second ordre, la densité électronique est :

$$\rho(r) = 2 \text{Re}(C_S \rho_{0S}) + |C_D|^2 (\rho_{DD} - \rho_{00}) \quad (\text{II-69})$$

et on montre que c'est le premier terme de cette expression qui prédomine par rapport au second.

4. Analyse de population de Mulliken

En explicitant l'appartenance de la $K^{\text{ième}}$ AO à l'atome r , la relation (II-47a) devient :

$$\varphi_i = \sum_r \sum_k a_{rk}^i \chi_{rk} \quad (\text{II-70})$$

En supposant toutes les AO réelles, la densité électronique dans la molécule s'écrit :

$$\rho = \sum_i N_i \sum_r \sum_k a_{r_k}^i a_{s_l}^i \chi_{r_k} \chi_{s_l} \quad (\text{II-71})$$

N_i représentant le nombre d'occupation de la i ème MO.

On définit pour la i ème MO, la population de recouvrement entre l'AO k d'un atome r et l'AO l de l'atome s par :

$$n(i, r_k, s_l) = 2 N_i a_{r_k}^i a_{s_l}^i \cdot \langle \chi_{r_k} / \chi_{s_l} \rangle \quad (\text{II-72})$$

La population de recouvrement entre atomes r et s est donnée par :

$$n(r,s) = \sum_{i,k,l} n(i, r_k, s_l) \quad (\text{II-73})$$

* et s'interprète comme la charge électronique dans la liaison.

La population atomique de l'AO k de l'atome r , dans la MO i est définie par :

$$N(i, r_k) = N_i a_{r_k}^i \sum_{s,l} S_{r_k, s_l} a_{s_l}^i \quad (\text{II-74})$$

où $S_{r_k, s_l} = \langle \chi_{r_k} / \chi_{s_l} \rangle$

En sommant sur toutes les MO, nous obtenons la population totale de l'AO k de l'atome r

$$q(r_k) = \sum_i N(i, r_k) \quad (\text{II-75})$$

$q(r_k)$ est encore appelé la charge totale dans l'AO r_k , qui conduit alors à la charge atomique brute de l'atome r :

$$Q(r) = \sum_k q(r_k) \quad (\text{II-76})$$

REFERENCES DU CHAPITRE II

M.B. DESMOND, W.G. FERRIER, J.T. Mc MULLAN,
Acta Cryst. (1967), 23, 1098.

V. SCHOMAKER, K.N. TRUEBLOOD,
Acta Cryst. (1968), B 24, 63.

L. DEVOS,
Thèse d'Etat (1982), n° d'ordre 546, Lille.

N. K. HANSEN, P. COPPENS,
Acta Cryst. (1978), A 34, 909.

C.C.J. ROOTHAAN,
Rev. of Mod. Physic (1960), 32, 179.

W. HEIJSER, E.J. BAERENDS, P. ROS,
J. of Mol. Struct. (1980), 63, 109.

A. VEILLARD,
"Computational Tech. in Quant. Chemistry and Molec. Phys." (1975) 201-250.

V. H. SMITH JR. and I. ABSAR,
Israël Journ. of Chem. (1977), 16, 87-102.

B. ROAS,
"Comp. Techn. in Quant. Chem. and Mol. Phys." (1975), 251-297.

P.E. CADE, W. HUO,
J. of Chem. Phys. (1967), 47, 614.

CHAPITRE III

DENSITE DE DEFORMATION EXPERIMENTALE

A - INTRODUCTION A L'ETUDE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE PRECISE
DU COMPLEXE $\text{Co}_2(\text{CO})_8 (\text{C}_6\text{B}_6\text{U})_2$

B - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

1. Affinement sur les réflexions d'ordre élevé
2. Analyse thermique

C - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

D - CARTES DE DEFORMATION EXPERIMENTALES X-XHO

A - INTRODUCTION A L'ETUDE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE PRECISE DU

Co₂ (CO)₆ C₂ B_{u2}^t - ETUDES PRELIMINAIRES

Dewar et Chatt (1951-1953) ont proposé un schéma de liaison métal-oléfine dans lequel les orbitales p_z des atomes de Carbone (fig. III.1.a) sont combinées pour former une orbitale moléculaire (MO) liante Π et une MO antiliante Π^* ; les orbitales du métal sont hybridées de sorte que l'une d'entre elles et l'orbitale pleine liante de l'éthylène puissent se recouvrir et former une liaison de type σ . L'autre orbitale hybride du métal peut alors entrer en interaction avec la MO vide antiliante, conduisant ainsi à une liaison de symétrie (Π) par rapport à l'axe z.

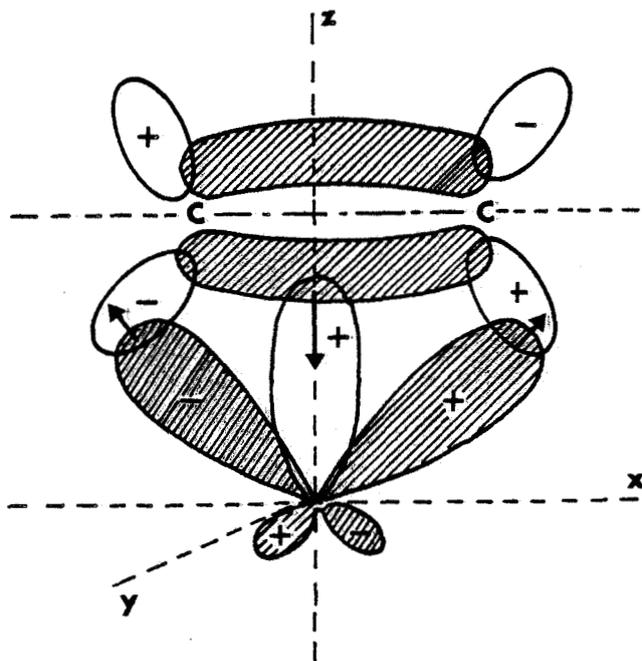


Figure III-1.a : Représentation classique de la liaison métal-oléfine
(Chatt & Dewar)

La liaison métal oléfine résulterait ainsi d'un double échange simultané d'électrons : un transfert σ du ligand vers le métal, et un retour de transfert du métal vers le ligand. Cette description est très voisine de celle donnée par ces mêmes auteurs pour la liaison métal-oxyde de Carbone dans les métaux carbonyles (fig. III.1.b). L'oxyde de Carbone possède des orbitales

vacantes de faibles énergies, susceptibles d'accepter des électrons provenant des orbitales d totalement ou partiellement remplies des éléments de transition.

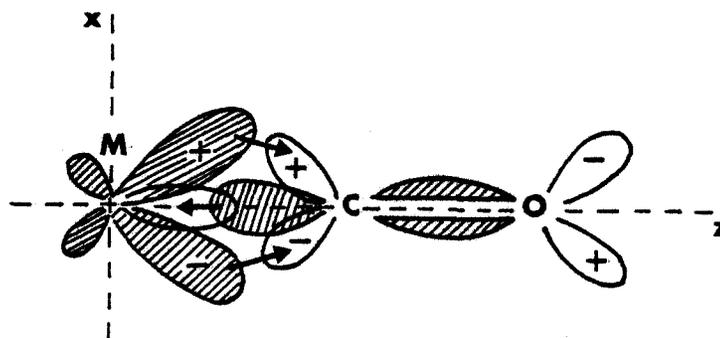


Figure III-1.b : Représentation classique du mode de liaison dans les systèmes M-C≡O

(seule la liaison π dans le plan xz a été représentée ;
on retrouve une interaction semblable dans le plan yz)

Thorn et Hoffmann (1978) ont établi un schéma de liaison dans les complexes du type $M_2(CO)_6$ (acétylène), entre le ligand (acétylène) et le groupe $M_2(CO)_6$. Cette étude a été effectuée à partir d'un calcul utilisant la méthode semi-empirique de Hückel étendue (Annexe 4).

La figure III.2 montre le diagramme d'interaction entre les orbitales moléculaires des groupes $Co_2(CO)_6$ et C_2H_2 , présentant les mêmes caractères de symétrie. Le ligand isolé C_2H_2 intervient par 2 orbitales pleines donneuses de symétrie a_1 et b_2 , et 2 orbitales vides acceptrices de symétrie a_2 et b_1 . Ces 4 orbitales peuvent interagir avec les orbitales de même symétrie du groupe $Co_2(CO)_6$.

On remarque dans ce diagramme que les orbitales donneuses de C_2H_2 forment des liaisons avec les orbitales liantes vides de symétrie b_2 , $2a_1$, du groupe $Co_2(CO)_6$, et que les orbitales acceptrices stabilisent les orbitales b_1 et a_2 du métal ; l'orbitale $1a_1$ se trouve déstabilisée par le donneur a_1 . Ainsi, les 6 électrons de valence de $Co_2(CO)_6$ sont combinées aux 4 électrons de valence de C_2H_2 pour remplir 5 orbitales de basses énergies.

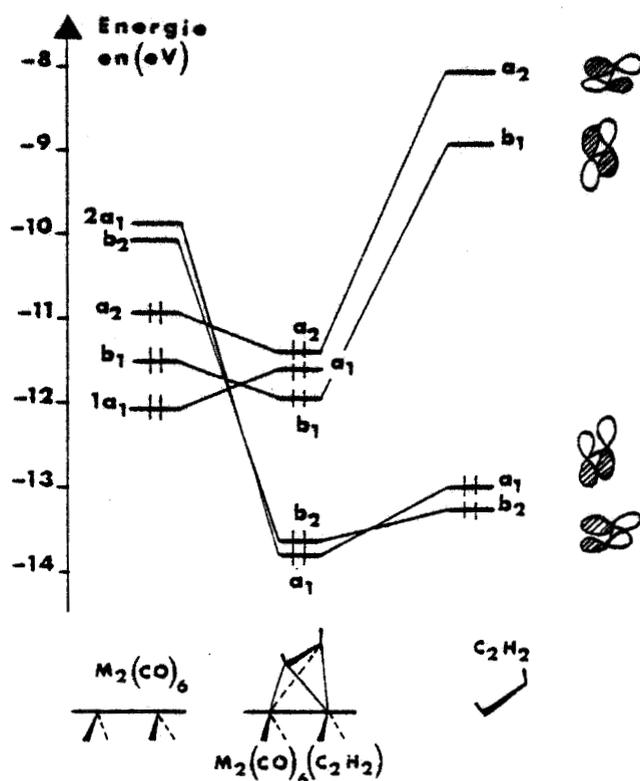


Figure III-2 : Diagramme d'interaction des orbitales du complexe $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2\text{H}_2$, (Thorn & Hoffmann, 1978)

Ces considérations indiquent que les radicaux R des complexes $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{R}_2$ qui abaisseraient l'énergie des orbitales $\Pi^*(a_2, b_1)$ devraient faciliter le mécanisme de rétrodonation d'électrons, des orbitales d du métal vers les orbitales Π^* des dérivés acétyléniques, alors que la donation σ des orbitales $\Pi(a_1, b_2)$ vers les orbitales d s'en trouverait réduite.

Dans le but de vérifier ces résultats, 4 structures ont été étudiées pour différents radicaux : CF_3 , COOH , CH_2OH et $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ où les groupements ont des électronégativités différentes (Baert, Guelzim, Coppens, 1984).

En se référant aux tables de Huheys (1965,1978), nous avons calculé les électronégativités approximatives pour les différents radicaux R :

$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (2.29) ; CH_2OH (2.74) ; COOH (2.85) ; CF_3 (3.46)

Ces complexes stables sous atmosphère d'azote montrent une déformation importante de la liaison acétylénique, l'angle $\beta = (\text{C}_{\text{radical}} - \text{C}_{\text{acet}} - \text{C}_{\text{acet}})$ présentant des variations allant de 136° (R = COOH) à 144° (R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) (voir le tableau III.1).

Par ailleurs, la longueur de la liaison acétylénique passe de la valeur 1.19 Å pour le composé $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{H}_2$ à 1.360 Å pour $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2(\text{CF}_3)_2$ (tableau III.2).

Tableau III.1 : Comparaison des angles de liaison (°)

R Angles de liaison	COOH	CH ₂ OH	CF ₃		C(CH ₃) ₃ [†]
C ₂₀ - C ₁₀ - Co ₁	68.7(2)	70.0(2)	69.5(3)	69.2(3)	70.4(1)
Co ₁ - C ₁₀ - Co ₂	79.3(1)	77.3(1)	79.4(2)	79.5(2)	76.6(1)
C ₂₀ - C ₁₀ - Co ₂	69.7(2)	69.6(2)	69.3(3)	69.5(3)	70.4(1)
C ₁₀ - C ₂₀ - Co ₂	69.4(2)	70.1(2)	69.6(3)	69.3(3)	70.1(1)
Co ₁ - C ₂₀ - Co ₂	79.7(1)	77.7(1)	79.5(2)	79.5(2)	76.4(1)
C ₁₀ - C ₂₀ - Co ₁	70.5(2)	70.8(2)	69.4(3)	69.6(3)	70.1(1)
C ₁₀ - Co ₁ - Co ₂	50.0(1)	51.6(1)	50.4(2)	50.2(2)	51.6(1)
C ₁₀ - Co ₁ - C ₂₀	40.8(2)	39.9(1)	41.2(2)	41.2(2)	39.4(1)
C ₂₀ - Co ₁ - Co ₂	50.3(1)	51.2(1)	50.3(2)	50.3(2)	51.6(1)
C ₂₀ - C ₂ - Co ₁	50.0(1)	51.1(1)	50.3(2)	50.2(2)	51.9(1)
C ₂₀ - Co ₂ - C ₁₀	41.0(2)	39.7(1)	41.1(2)	41.2(2)	39.5(1)
Co ₁ - Co ₂ - C ₁₀	50.7(1)	51.1(1)	50.2(2)	50.3(2)	51.8(1)
C ₁₁ - C ₁₀ - C ₂₀	136.9(3)	143.9(3)	139.5(4)	138.8(4)	144.0(2)
C ₁₀ - C ₂₀ - C ₂₁	135.6(3)	143.9(3)	137.4(4)	139.0(4)	144.5(2)
θ ^{††}	30.05	30.60	29.95	29.53	32.48

† Gregson & Howard, 1983

†† angle d'inclinaison de l'axe local C₃ par rapport à l'axe Co-Co

BU
LILLE

Tableau III.2 : Longueurs de liaisons (Å)

R Temperature	COOH 293K	CH ₂ OH 293K	CF ₃ 100K		C(CH ₃) ₃ [†] 200K
C ₁₀ - C ₁₁	1.474(5)	1.489(5)	1.483(7)	1.460(5)	1.516(4)
C ₁₀ - C ₂₀	1.350(5)	1.338(4)	1.355(7)	1.360(7)	1.341(3)
C ₂₀ - C ₂₁	1.483(5)	1.489(4)	1.475(7)	1.479(7)	1.515(5)
C ₁₀ - C ₀₁	1.946(4)	1.963(3)	1.925(5)	1.935(5)	1.988(2)
C ₁₀ - C ₀₂	1.927(4)	1.978(3)	1.930(5)	1.932(5)	1.982(2)
C ₂₀ - C ₀₁	1.923(4)	1.962(3)	1.927(5)	1.931(5)	1.991(2)
C ₂₀ - C ₀₂	1.931(3)	1.963(3)	1.927(5)	1.934(5)	1.985(2)
C ₀₁ - C ₀₂	2.471(1)	2.461(1)	2.464(4)	2.472(2)	2.460(1)

† Gregson et Howard, 1983.

L'ensemble des résultats obtenus fait apparaître que l'écart à la linéarité $\phi = \pi - \beta$ du dérivé acétylénique est d'autant plus important que les radicaux R sont fortement électro-négatifs (fig. III.3.a et III.3.b) ; les substituants les moins électro-négatifs ont des angles β de 143.9° (R = CH₂ OH) et 144.2° (R = C(CH₃)₃).

On note pour les radicaux les plus électro-négatifs (CF₃ et COOH), un allongement des liaisons C_{acet} - C_{acet}, lequel est accompagné d'une diminution des distances Métal - acétylène ce qui confirme bien le caractère dominant, pour ces substituants, du phénomène de rétrodonation au détriment de la donation σ en électron (fig. III.4). Ces corrélations sont confirmées sur les figures III.3.a et III.3.b où l'on note l'évolution des distances C_{acet} - C_{acet} et C₀ - C_{acet} en fonction de l'écart à la linéarité ϕ ; en effet, la distance C-C augmente alors que la distance C₀ - C_{acet} se raccourcit pour les radicaux CF₃ et COOH.

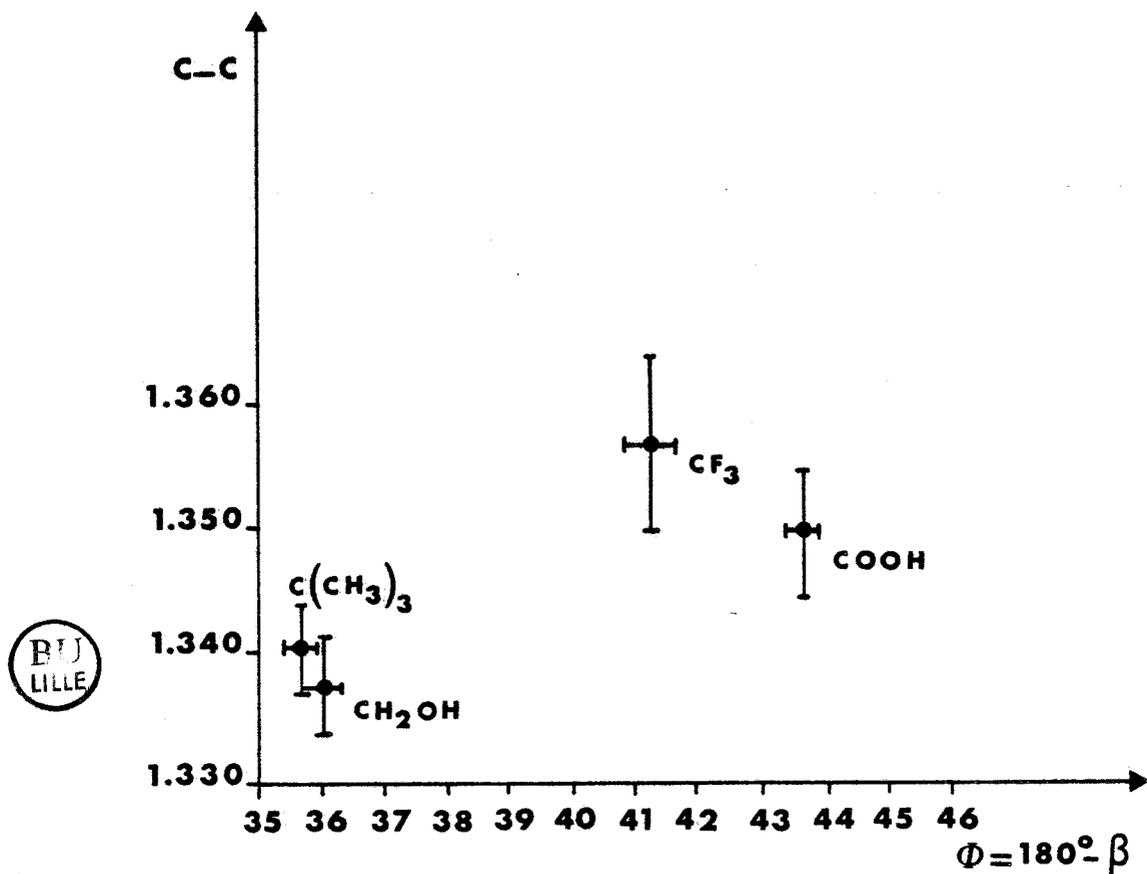


Figure III-3.a : Relation entre la longueur de liaison acétylénique C-C et la déviation à la linéarité Φ du ligand acétylénique (les barres d'erreurs expérimentales sont indiquées)

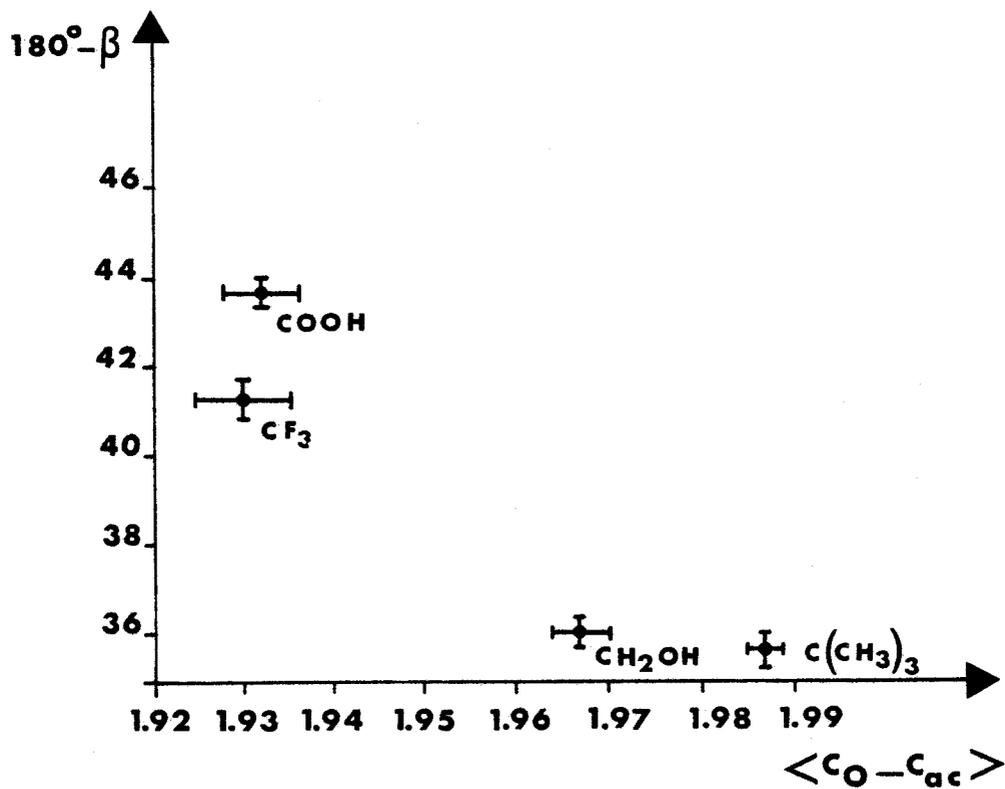


Figure III-3.b : Relation entre la distance moyenne $Co-C_{acet}$ et la déviation Φ à la linéarité du ligand acétylénique (les barres d'erreurs expérimentales sont indiquées)

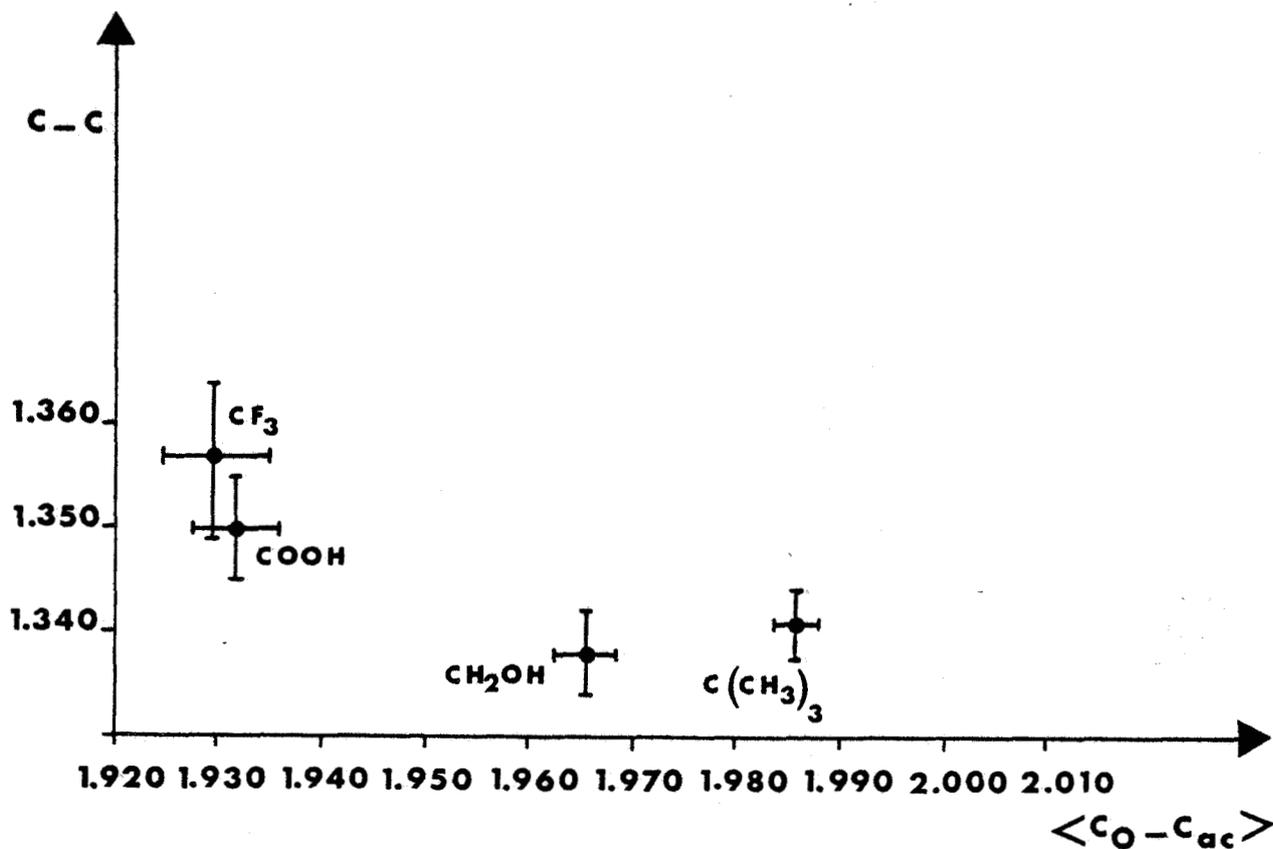


Figure III.4 : Relation entre la longueur de la liaison acétylénique C-C et la distance moyenne Métal-C_{acet} (les barres d'erreurs expérimentales sont indiquées)

Thorn et Hoffmann (1978) définissent d'autre part la distorsion du groupe $Co_2(CO)_6$ en introduisant un axe local d'ordre 3 relativement à chacun des fragments $Co(CO)_3$; cet axe joint l'atome métallique au barycentre des atomes de carbone des groupes carbonyles. L'angle d'inclinaison θ de cet axe par rapport à l'axe métal-métal et la distance entre les atomes de métal constituent ainsi les deux degrés de liberté du groupe $M_2(CO)_6$ et permettent alors de rendre compte de la distorsion du groupe $M_2(CO)_6$ (fig. III.5).

Les valeurs de l'angle θ , déterminées pour les 4 structures sont reportées en bas du tableau III.1 ; on remarque que cet angle est d'autant plus petit que le radical R dans le composé $Co_2(CO)_6 C_2 R_2$ est très électronégatif ($29.95^\circ - 29.53^\circ$ pour $R = CF_3$; 32.48° pour $R = C(CH_3)_3$). Ces valeurs sont nettement inférieures à la valeur calculée par Thorn et Hoffmann ($\theta = 58.3^\circ$) pour le groupe $Fe_2(CO)_6$ traité en symétrie C_{2v} (fig. III.6) ; l'interprétation de cette différence entre les valeurs "expérimentales" de θ , et la valeur $\theta = 58.3^\circ$ résiderait dans le fait qu'il existe une forte répulsion entre

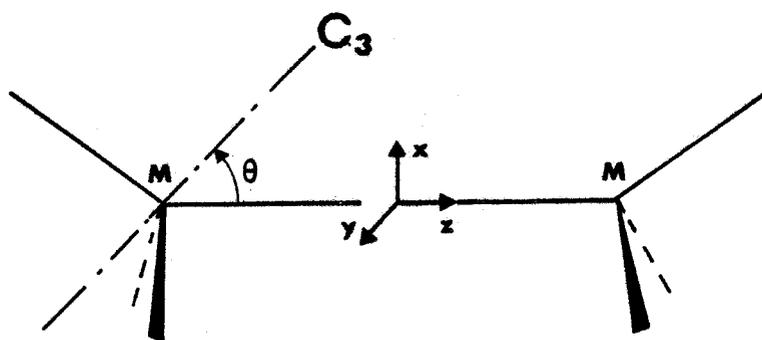
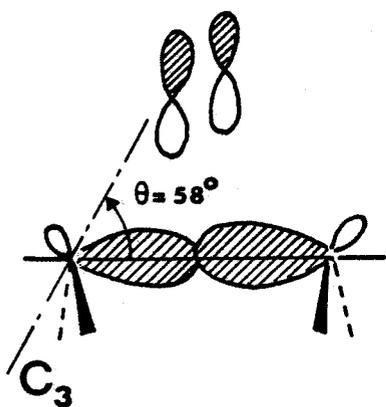
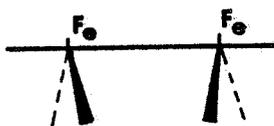


Figure III-5 : Définition de l'angle θ d'inclinaison.

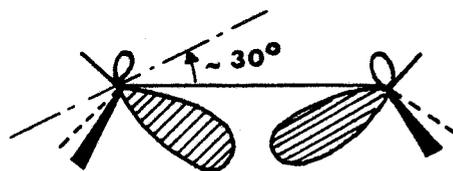
Géométrie du fragment $M_2(CO)_6$



C_{2v}
 $\theta = 58^\circ$



Position instable où la répulsion est considérable



Position stable

Figure III-6 : Evolution de l'angle θ d'inclinaison

l'orbitale $1a_1$ du groupe $M_2(CO)_6$ et l'orbitale pleine a_1 de l'acétylène, d'où la tendance à la décroissance de l'angle θ de façon à évoluer vers une position stable (fig. III.6). Par ailleurs, les distances entre les atomes de Cobalt varient entre les valeurs 2.472 \AA (CF_3) et 2.460 \AA ($C(CH_3)_3$) ; ces valeurs sont inférieures aux valeurs observées sur le complexe $Co_2(CO)_8$ (2.528 \AA) (Leung & Coppens, 1983).

Les résultats de ces études préliminaires ont permis d'orienter notre choix vers le composé $Co_2(CO)_6 C_2 B_u^t$, où le radical $B_u^t = C(CH_3)_3$ est peu électronégatif, pour une étude de densité électronique précise ; une étude analogue sur le complexe $Co_2(CO)_6 C_2(CF_3)_2$, où le radical CF_3 est très électronégatif, est actuellement en cours.

B - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE DU COMPOSE $Co_2(CO)_6 C_2 Bu_2^t$

Avant d'entamer le traitement des données issues de l'expérience aux rayons X, notre souci majeur a été de mener avec soin toutes les corrections à apporter aux intensités des réflexions. Dans cet esprit, nous avons essayé de réduire au maximum les erreurs systématiques tout d'abord en prenant le plus de précautions possibles au niveau expérimental (homogénéité du faisceau incident de rayons X, fig. I.4 ; réglage du faisceau, etc...), puis en introduisant les corrections nécessaires comme l'absorption et l'extinction.

Une correction du phénomène d'absorption, basée sur la méthode de Gauss décrite au chapitre II, a été effectuée sur les intensités des réflexions ; les facteurs de transmission trouvés sont compris entre 0.87 et 0.90 (programme DATAP). Les intensités corrigées de ce phénomène ont ensuite été moyennées de façon à travailler uniquement sur des réflexions indépendantes (programme SORTH). L'étude de l'extinction a montré que ce phénomène n'affectait presque pas les intensités.

Dans le cadre du modèle des atomes sphériques, nous avons procédé à divers affinements : deux affinements portant sur les réflexions HO (High order), et un affinement prenant en compte l'ensemble de toutes les réflexions (voir tableau III.3). Les facteurs de diffusion atomique de Doyle et Turner de type relativiste HF (Table Internationale de Cristallographie, vol. IV) ont été utilisés pour les atomes lourds ; pour les atomes d'hydrogène, nous avons pris les facteurs de diffusion donnés par Stewart, Davidson et Simpson (1965).

Tableau III.3 : Caractérisation des affinements par moindres carrés
(Programme LINEX)

type d'affinement	H0(a)	H0(b)	Affinement(c)
N ₀	4507	2811	9867
C [†]	0.03	0.03	0.03
N _v	217	217	217
S	1.202	1.199	1.481
R ₁	0.033	0.042	0.024
R ₂	0.039	0.043	0.036
R ₃	0.052	0.064	0.036
R ₄	0.072	0.081	0.067
k	4.285(2)	4.326(3)	4.279(1)

BU
ILLE

a : l'affinement H0 est caractérisé par un seuil $(\frac{\sin\theta}{\lambda})_{\min} = 0.75 \text{ \AA}^{-1}$;
seules les réflexions d'intensité $I \geq 3\sigma(I)$ ont été prises en compte.

b : le seuil est $(\frac{\sin\theta}{\lambda})_{\min} = 0.85 \text{ \AA}^{-1}$; $I \geq 2\sigma(I)$.

c : affinement avec toutes les réflexions d'intensité $I \geq 3\sigma(I)$.

N₀ = nombre de réflexions utilisées dans l'affinement.

N_v = nombre de paramètres variables.

$$R_1 = \Sigma |F_0 - k F_C| / \Sigma F_0$$

$$R_2 = \{ \Sigma w |F_0 - k F_C|^2 / \Sigma w F_0^2 \}^{1/2} \quad \text{avec} \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_0)}$$

$$R_3 = \Sigma |F_0^2 - k^2 F_C^2| / \Sigma F_0^2$$

$$R_4 = \{ \Sigma w' |F_0^2 - k^2 F_C^2|^2 / \Sigma w' F_0^4 \}^{1/2} \quad \text{avec} \quad w' = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2)}$$

$$S = \{ \Sigma w' |F_0^2 - k^2 F_C^2|^2 / N_0 - N_v \}^{1/2}$$

$$+ \quad \sigma^2(I) = \sigma_C^2 + C^2 I^2$$

1. Affinement sur les réflexions d'ordre élevé

Les paramètres structuraux des atomes d'hydrogène ont été maintenus aux valeurs déterminées par les neutrons (D. Gregson, 1983).

Les coordonnées et les paramètres d'agitation thermique anisotropes des autres atomes ont été affinés par la méthode des moindres carrés (programme LINEX), en utilisant les réflexions indépendantes de hauts $\frac{\sin\theta}{\lambda}$; la méthode consiste à faire varier les différents paramètres pour minimiser la quantité $\sum w' |F_0^2 - k^2 F_c^2|^2$; dans cette expression, k représente le facteur qui permet de remettre les facteurs de structure observés et calculés à la même échelle ; w' est la pondération accordée à l'intensité F_0^2 d'une réflexion, cette pondération est directement liée à la variance de F_0^2 par la relation :

$$w' = \sigma^{-2} (F_0^2)$$

L'expression la plus utilisée pour déterminer la variance d'une intensité de Bragg est :

$$\sigma^2 (F_0^2) = \sigma_{\text{counting}}^2 (F_0^2) + C^2 (F_0^2)^2$$

où le premier terme du second membre correspond à la statistique de comptage (loi de Poisson), le second terme est empirique et représente toutes les autres sources éventuelles d'erreurs systématiques (fluctuation de l'intensité du faisceau incident, instabilité de la chaîne de comptage etc...).

Le coefficient C est ajusté au cours des affinements et prend généralement une valeur comprise entre 0.01 et 0.05.

Le tableau III.3 caractérise les différents types d'affinements effectués ; les paramètres de position et d'agitation thermique issus de ces affinements ont été comparés aux résultats des neutrons (Tableau III.4). Nous remarquons que les coordonnées RXHO et neutrons sont assez proches les unes des autres ; par contre, les paramètres thermiques U_{ij} des neutrons sont systématiquement inférieurs à ceux des rayons X HO. Nous avons déterminé la valeur moyenne des rapports :

$$r_i = \frac{(U_{ij})_{\text{RXHO}}}{(U_{ij})_{\text{neutrons}}}$$

Tableau III.4 :

Coordonnées fractionnaires (Å) et paramètres d'agitation thermique (Å²)

atomes	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	
Co ₁	a	0.24474(2)	0.04924(2)	0.23955(1)	0.01458(6)	0.01071(4)	0.01301(5)	0.00462(4)	0.00118(4)	0.00052(4)
	b	0.24467(3)	0.04922(3)	0.23954(2)	0.01447(9)	0.01074(7)	0.01313(8)	0.00446(6)	0.00113(7)	0.00047(6)
	c	0.24478(1)	0.04929(1)	0.23956(1)	0.01453(4)	0.01078(3)	0.01304(3)	0.00465(3)	0.00119(3)	0.00061(3)
	†	0.2443(4)	0.0490(3)	0.2396(2)	0.015(1)	0.010(1)	0.012(1)	0.0056(10)	0.0011(9)	0.0002(9)
Co ₂		0.09703(2)	0.24233(2)	0.16336(1)	0.01255(5)	0.01223(5)	0.01211(5)	0.00438(4)	-0.00048(4)	-0.00050(4)
		0.09698(3)	0.24216(3)	0.16335(2)	0.01253(8)	0.01234(8)	0.01222(8)	0.00423(6)	-0.00038(6)	-0.00046(6)
		0.09703(1)	0.24220(1)	0.16336(1)	0.01246(3)	0.01218(3)	0.01216(3)	0.00439(3)	-0.00048(3)	-0.00041(3)
		0.0964(3)	0.2422(3)	0.1633(2)	0.009(1)	0.010(1)	0.012(1)	0.0051(9)	-0.0002(9)	0.0005(8)
C ₁		0.0632(2)	-0.1117(1)	0.2797(1)	0.0218(4)	0.0134(3)	0.0217(4)	0.0018(3)	0.0060(3)	0.0016(3)
		0.0630(3)	-0.1118(2)	0.2795(2)	0.0221(7)	0.0135(5)	0.0222(7)	0.0020(5)	0.0058(6)	0.0012(4)
		0.0633(1)	-0.1118(1)	0.2796(1)	0.0233(3)	0.0140(2)	0.0209(3)	0.0037(2)	0.0045(2)	0.0006(2)
		0.0633(2)	-0.1118(1)	0.2795(1)	0.0192(5)	0.0113(4)	0.0194(5)	0.0011(4)	0.0043(4)	0.0012(4)
O ₁		-0.0495(3)	-0.2127(2)	0.3058(1)	0.0335(7)	0.0197(4)	0.0365(8)	-0.0041(4)	0.0142(6)	0.0019(4)
		-0.0485(5)	-0.2134(3)	0.3060(3)	0.0340(12)	0.0199(7)	0.0355(12)	-0.0035(7)	0.0146(10)	0.0016(7)
		-0.0498(1)	-0.2119(1)	0.3059(1)	0.0338(4)	0.0208(3)	0.0348(4)	-0.0027(2)	0.0133(3)	0.0014(2)
		-0.0499(2)	-0.2121(2)	0.3056(1)	0.0302(8)	0.0179(6)	0.0342(8)	-0.0040(6)	0.0125(7)	0.0034(5)
C ₂		0.2934(2)	-0.0346(1)	0.1259(1)	0.0271(5)	0.0175(4)	0.0168(4)	0.0104(3)	0.0039(3)	-0.0007(3)
		0.2932(3)	-0.0350(3)	0.1260(1)	0.0269(8)	0.0184(6)	0.0163(6)	0.0107(6)	0.0035(5)	-0.0010(4)
		0.2934(1)	-0.0346(1)	0.1259(1)	0.0252(3)	0.0167(3)	0.0185(3)	0.0097(2)	0.0035(2)	0.0000(2)
		0.2937(2)	-0.0349(1)	0.1258(1)	0.0221(6)	0.0153(5)	0.0156(5)	0.0081(4)	0.0038(4)	-0.0016(4)
O ₂		0.3199(4)	-0.0889(3)	0.0544(1)	0.0487(11)	0.0317(7)	0.0238(5)	0.0179(7)	0.0097(6)	-0.0064(4)
		0.3200(6)	-0.0885(5)	0.0546(2)	0.0462(18)	0.0314(11)	0.0239(8)	0.0175(9)	0.0094(9)	-0.0058(7)
		0.3201(1)	-0.0890(1)	0.0547(1)	0.0468(5)	0.0304(3)	0.0245(3)	0.0175(3)	0.0095(3)	-0.0048(2)
		0.3201(2)	-0.0893(2)	0.0549(1)	0.0442(10)	0.0296(7)	0.0218(7)	0.0184(7)	0.0092(6)	-0.0059(6)
C ₃		0.4057(2)	0.0022(2)	0.3216(1)	0.0250(5)	0.0240(5)	0.0214(5)	0.0140(4)	-0.0026(4)	0.0024(4)
		0.4054(3)	0.0019(3)	0.3215(2)	0.0242(8)	0.0239(8)	0.0206(7)	0.0135(7)	-0.0037(6)	0.0022(5)
		0.4055(1)	0.0023(1)	0.3216(1)	0.0252(4)	0.0225(3)	0.0215(3)	0.0122(3)	-0.0000(3)	0.0026(2)
		0.4056(2)	0.0022(1)	0.3219(1)	0.0214(6)	0.0222(5)	0.0190(5)	0.0134(5)	-0.0018(4)	0.0025(4)
O ₃		0.5047(4)	-0.0322(4)	0.3737(2)	0.0393(10)	0.0500(12)	0.0323(7)	0.0285(10)	-0.0077(7)	0.0062(7)
		0.5045(7)	-0.0326(8)	0.3735(3)	0.0400(18)	0.0507(23)	0.0332(13)	0.0282(19)	-0.0054(13)	0.0078(14)
		0.5052(1)	-0.0316(1)	0.3739(1)	0.0384(4)	0.0478(5)	0.0330(4)	0.0266(4)	-0.0064(3)	0.0069(3)
		0.5056(2)	-0.0311(2)	0.3739(1)	0.0342(9)	0.0459(9)	0.0316(8)	0.0263(8)	-0.0019(7)	0.0063(7)
C ₄		-0.1185(1)	0.1159(1)	0.1809(1)	0.0139(3)	0.0191(4)	0.0205(4)	0.0038(3)	0.0009(3)	-0.0014(3)
		-0.1191(2)	0.1156(2)	0.1809(1)	0.0144(5)	0.0192(6)	0.0201(6)	0.0038(4)	0.0011(4)	-0.0016(5)
		-0.1183(1)	0.1157(1)	0.1810(1)	0.0151(3)	0.0194(3)	0.0198(3)	0.0057(2)	0.0002(2)	-0.0017(2)
		-0.1191(1)	0.1157(1)	0.1812(1)	0.0110(5)	0.0167(5)	0.0201(5)	0.0034(4)	0.0007(4)	-0.0008(4)
O ₄		-0.2526(1)	0.0354(2)	0.1923(1)	0.0149(3)	0.0281(5)	0.0360(7)	0.0015(3)	0.0051(4)	-0.0015(4)
		-0.2528(2)	0.0357(4)	0.1925(2)	0.0147(5)	0.0282(8)	0.0346(10)	0.0017(5)	0.0047(6)	-0.0018(7)
		-0.2522(1)	0.0352(1)	0.1926(1)	0.0166(2)	0.0274(3)	0.0552(4)	0.0028(2)	0.0044(2)	-0.0022(2)
		-0.2524(2)	0.0358(2)	0.1927(1)	0.0124(6)	0.0247(7)	0.0347(7)	0.0001(5)	0.0049(5)	-0.0019(6)
C ₅		0.1247(1)	0.2109(1)	0.0340(1)	0.0201(4)	0.0181(3)	0.0137(3)	0.0063(3)	-0.0001(2)	-0.0006(2)
		0.1245(2)	0.2107(2)	0.0341(1)	0.0191(6)	0.0177(5)	0.0144(5)	0.0059(4)	-0.0001(4)	-0.0006(4)
		0.1248(1)	0.2108(1)	0.0340(1)	0.0188(3)	0.0170(3)	0.0155(2)	0.0060(2)	-0.0008(2)	-0.0005(2)
		0.1247(1)	0.2110(1)	0.0338(1)	0.0169(5)	0.0161(5)	0.0106(7)	0.0058(4)	-0.0011(4)	-0.0008(4)
O ₅		0.1426(2)	0.1913(2)	-0.0472(1)	0.0333(6)	0.0306(5)	0.0138(3)	0.0110(5)	0.0014(3)	-0.0027(3)
		0.1423(4)	0.1911(4)	-0.0473(1)	0.0319(9)	0.0306(9)	0.0139(5)	0.0108(7)	0.0006(5)	-0.0027(5)
		0.1422(1)	0.1916(1)	-0.0469(1)	0.0325(3)	0.0302(3)	0.0156(2)	0.0105(2)	0.0011(2)	-0.0023(2)
		0.1423(2)	0.1912(2)	-0.0470(1)	0.0299(8)	0.0282(7)	0.0129(5)	0.0102(6)	0.0021(5)	-0.0021(5)

† : Gregson (1983) : paramètres structuraux fournis par la diffraction des Neutrons.

BU
ILLE

Tableau III.4 : suite



atomes	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C ₆	0.0620 (2)	0.4424 (1)	0.1516 (1)	0.0223 (5)	0.0159 (3)	0.0236 (5)	0.0097 (3)	-0.0014 (3)	-0.0002 (3)
	0.0620 (3)	0.4427 (2)	0.1518 (2)	0.0226 (7)	0.0153 (5)	0.0238 (7)	0.0098 (5)	-0.0019 (6)	-0.0010 (5)
	0.0619 (1)	0.4427 (1)	0.1515 (1)	0.0208 (3)	0.0185 (3)	0.0220 (3)	0.0089 (2)	-0.0008 (2)	-0.0003 (2)
	0.0621 (1)	0.4431 (1)	0.1515 (1)	0.0191 (5)	0.0148 (5)	0.0213 (5)	0.0089 (4)	-0.0013 (4)	0.0001 (4)
O ₆	0.0385 (3)	0.5698 (2)	0.1426 (2)	0.0371 (8)	0.0199 (4)	0.0458 (10)	0.0162 (5)	-0.0004 (7)	0.0017 (5)
	0.0378 (5)	0.5694 (3)	0.1422 (3)	0.0365 (13)	0.0197 (7)	0.0438 (16)	0.0153 (8)	0.0007 (11)	0.0013 (8)
	0.0392 (1)	0.5700 (1)	0.1421 (1)	0.0363 (4)	0.0205 (3)	0.0457 (4)	0.0159 (3)	-0.0018 (3)	0.0008 (3)
	0.0394 (2)	0.5698 (2)	0.1421 (1)	0.0352 (9)	0.0175 (6)	0.0453 (9)	0.0164 (6)	-0.0015 (7)	0.0020 (6)
C ₁₀	0.3298 (1)	0.2947 (1)	0.2275 (1)	0.0137 (3)	0.0121 (2)	0.0136 (3)	0.0033 (2)	0.0010 (2)	0.0003 (2)
	0.3297 (2)	0.2946 (2)	0.2275 (1)	0.0134 (4)	0.0124 (4)	0.0143 (4)	0.0033 (3)	0.0009 (3)	0.0005 (3)
	0.3296 (1)	0.2947 (1)	0.2276 (1)	0.0133 (2)	0.0115 (2)	0.0139 (2)	0.0033 (2)	0.0003 (2)	-0.0000 (1)
	0.3296 (1)	0.2950 (1)	0.2274 (1)	0.0102 (5)	0.0107 (4)	0.0117 (4)	0.0023 (4)	0.0002 (3)	-0.0001 (3)
C ₁₁	0.4977 (1)	0.4129 (1)	0.2025 (1)	0.0144 (3)	0.0149 (3)	0.0196 (4)	0.0019 (2)	0.0015 (3)	0.0007 (3)
	0.4918 (2)	0.4129 (2)	0.2022 (1)	0.0139 (5)	0.0151 (5)	0.0194 (6)	0.0021 (4)	0.0016 (4)	0.0005 (4)
	0.4979 (1)	0.4129 (1)	0.2027 (1)	0.0139 (2)	0.0145 (2)	0.0195 (3)	0.0015 (2)	0.0017 (2)	0.0006 (2)
	0.4976 (1)	0.4128 (1)	0.2027 (1)	0.0117 (5)	0.0123 (4)	0.0182 (5)	0.0012 (4)	0.0017 (4)	0.0007 (4)
C ₁₂	0.4814 (2)	0.5900 (2)	0.1877 (1)	0.0265 (6)	0.0145 (4)	0.0365 (8)	0.0026 (4)	0.0083 (5)	0.0036 (4)
	0.4813 (4)	0.5898 (3)	0.1877 (3)	0.0265 (10)	0.0146 (6)	0.0355 (14)	0.0030 (6)	0.0088 (9)	0.0033 (7)
	0.4810 (1)	0.5897 (1)	0.1877 (1)	0.0264 (4)	0.0141 (3)	0.0379 (5)	0.0028 (3)	0.0089 (3)	0.0039 (3)
	0.4814 (2)	0.5901 (1)	0.1879 (1)	0.0232 (6)	0.0121 (5)	0.0356 (6)	0.0018 (4)	0.0088 (5)	0.0045 (4)
C ₁₃	0.5574 (2)	0.3588 (2)	0.1080 (1)	0.0180 (4)	0.0243 (5)	0.0226 (9)	0.0035 (3)	0.0062 (3)	0.0008 (4)
	0.5575 (3)	0.3589 (3)	0.1080 (1)	0.0181 (6)	0.0241 (8)	0.0226 (8)	0.0031 (5)	0.0065 (6)	0.0003 (6)
	0.5575 (1)	0.3588 (1)	0.1079 (1)	0.0179 (3)	0.0247 (3)	0.0222 (3)	0.0035 (2)	0.0066 (2)	0.0013 (3)
	0.5575 (2)	0.3587 (1)	0.1079 (1)	0.0148 (5)	0.0228 (5)	0.0193 (5)	0.0026 (4)	0.0051 (4)	0.0010 (4)
C ₁₄	0.6305 (2)	0.4123 (2)	0.2886 (1)	0.0167 (4)	0.0287 (6)	0.0250 (6)	-0.0000 (4)	-0.0042 (4)	-0.0006 (4)
	0.6312 (3)	0.4120 (4)	0.2884 (2)	0.0170 (7)	0.0295 (10)	0.0250 (9)	-0.0001 (6)	-0.0043 (6)	-0.0001 (7)
	0.6299 (2)	0.4131 (1)	0.2889 (1)	0.0161 (3)	0.0299 (4)	0.0256 (4)	-0.0005 (3)	-0.0042 (3)	-0.0010 (3)
	0.6301 (2)	0.4137 (2)	0.2889 (1)	0.0146 (5)	0.0266 (6)	0.0240 (6)	-0.0006 (5)	-0.0050 (4)	-0.0002 (5)
C ₂₀	0.2163 (1)	0.2544 (1)	0.2967 (1)	0.0138 (3)	0.0138 (3)	0.0122 (3)	0.0041 (2)	0.0004 (2)	-0.0006 (2)
	0.2162 (2)	0.2544 (2)	0.2968 (1)	0.0138 (4)	0.0139 (4)	0.0125 (4)	0.0039 (3)	0.0002 (3)	-0.0009 (3)
	0.2166 (1)	0.2548 (1)	0.2967 (1)	0.0143 (2)	0.0129 (2)	0.0122 (2)	0.0045 (2)	-0.0000 (2)	-0.0008 (2)
	0.2166 (1)	0.2549 (1)	0.2968 (1)	0.0125 (5)	0.0103 (4)	0.0106 (4)	0.0040 (4)	0.0009 (4)	-0.0013 (3)
C ₂₁	0.1778 (1)	0.2981 (1)	0.3985 (1)	0.0188 (4)	0.0194 (4)	0.0130 (3)	0.0070 (3)	0.0007 (2)	-0.0026 (2)
	0.1785 (3)	0.2983 (2)	0.3986 (1)	0.0190 (6)	0.0191 (6)	0.0138 (5)	0.0068 (5)	0.0008 (4)	-0.0027 (4)
	0.1780 (1)	0.2982 (1)	0.3986 (1)	0.0195 (3)	0.0190 (3)	0.0128 (2)	0.0074 (2)	0.0009 (2)	-0.0025 (2)
	0.1780 (1)	0.2984 (1)	0.3987 (1)	0.0153 (5)	0.0165 (5)	0.0114 (4)	0.0057 (4)	0.0004 (4)	-0.0028 (3)
C ₂₂	0.2155 (3)	0.4880 (2)	0.4074 (1)	0.0421 (10)	0.0209 (5)	0.0225 (5)	0.0118 (6)	0.0020 (5)	-0.0064 (4)
	0.2162 (5)	0.4881 (4)	0.4072 (2)	0.0414 (16)	0.0201 (8)	0.0228 (8)	0.0110 (9)	0.0036 (9)	-0.0056 (6)
	0.2151 (1)	0.4881 (1)	0.4073 (1)	0.0423 (5)	0.0210 (3)	0.0229 (4)	0.0117 (3)	0.0020 (3)	-0.0068 (3)
	0.2147 (2)	0.4880 (1)	0.4074 (1)	0.0377 (7)	0.0192 (5)	0.0211 (5)	0.0100 (5)	0.0020 (5)	-0.0065 (4)
C ₂₃	0.2902 (2)	0.2382 (2)	0.4776 (1)	0.0246 (5)	0.0329 (7)	0.0140 (3)	0.0110 (5)	-0.0015 (3)	-0.0018 (4)
	0.2900 (4)	0.2380 (4)	0.4778 (1)	0.0238 (8)	0.0329 (11)	0.0142 (5)	0.0104 (8)	-0.0010 (5)	-0.0018 (6)
	0.2909 (1)	0.2385 (1)	0.4775 (1)	0.0250 (4)	0.0345 (4)	0.0139 (3)	0.0120 (3)	-0.0016 (2)	-0.0012 (3)
	0.2907 (2)	0.2385 (2)	0.4776 (1)	0.0227 (6)	0.0317 (6)	0.0107 (4)	0.0112 (5)	-0.0023 (4)	-0.0017 (4)
C ₂₄	-0.0081 (2)	0.2150 (3)	0.4177 (1)	0.0203 (5)	0.0360 (7)	0.0182 (4)	0.0090 (5)	0.0052 (3)	-0.0028 (4)
	-0.0084 (4)	0.2145 (5)	0.4178 (2)	0.0208 (8)	0.0360 (12)	0.0174 (6)	0.0090 (8)	0.0051 (5)	-0.0027 (7)
	-0.0080 (1)	0.2151 (1)	0.4175 (1)	0.0205 (3)	0.0348 (4)	0.0185 (3)	0.0089 (3)	0.0053 (2)	-0.0029 (3)
	-0.0079 (2)	0.2153 (2)	0.4177 (1)	0.0178 (6)	0.0325 (6)	0.0158 (5)	0.0069 (5)	0.0046 (4)	-0.0035 (4)
H121 +	0.3952 (4)	0.5957 (3)	0.1230 (2)	0.044 (2)	0.036 (1)	0.055 (2)	0.015 (1)	0.000 (1)	0.012 (1)
H122	0.4337 (5)	0.6329 (3)	0.2524 (2)	0.069 (2)	0.029 (1)	0.061 (2)	0.016 (1)	0.027 (2)	-0.004 (1)
H 123	0.6048 (4)	0.6769 (3)	0.1755 (3)	0.033 (1)	0.027 (1)	0.076 (2)	-0.004 (1)	0.015 (1)	0.010 (1)
H131	0.4663 (4)	0.3551 (4)	0.0455 (2)	0.033 (1)	0.062 (2)	0.025 (1)	0.013 (1)	-0.000 (1)	-0.001 (1)
H132	0.5772 (4)	0.2366 (3)	0.1158 (2)	0.044 (2)	0.033 (1)	0.049 (1)	0.017 (1)	0.013 (1)	0.000 (1)
H133	0.6774 (4)	0.4470 (4)	0.0901 (2)	0.029 (1)	0.047 (2)	0.048 (2)	-0.003 (1)	0.018 (1)	0.003 (1)
H141	0.5944 (4)	0.4575 (4)	0.3572 (2)	0.045 (2)	0.068 (2)	0.031 (1)	0.006 (2)	-0.004 (1)	-0.015 (1)
H142	0.6438 (4)	0.2893 (4)	0.3025 (2)	0.036 (2)	0.045 (2)	0.055 (2)	0.012 (1)	-0.013 (1)	0.008 (1)
H143	0.7525 (4)	0.4971 (4)	0.2726 (2)	0.020 (1)	0.055 (2)	0.053 (2)	-0.006 (1)	-0.003 (1)	0.004 (1)
H221	0.1394 (5)	0.5360 (4)	0.3511 (2)	0.081 (3)	0.039 (1)	0.045 (2)	0.035 (2)	-0.008 (2)	-0.002 (1)
H222	0.1819 (5)	0.5196 (4)	0.4800 (2)	0.073 (2)	0.045 (2)	0.033 (1)	0.021 (2)	0.010 (1)	-0.015 (1)
H223	0.3483 (4)	0.5521 (3)	0.3997 (2)	0.051 (2)	0.031 (1)	0.056 (2)	-0.002 (1)	0.009 (1)	-0.012 (1)
H231	0.2617 (4)	0.1040 (3)	0.4777 (2)	0.056 (2)	0.041 (1)	0.034 (1)	0.025 (1)	-0.001 (1)	0.007 (1)
H232	0.4246 (4)	0.2893 (4)	0.4658 (2)	0.026 (1)	0.070 (2)	0.036 (1)	0.015 (1)	-0.002 (1)	0.002 (1)
H233	0.2701 (4)	0.2767 (4)	0.5512 (2)	0.051 (2)	0.067 (2)	0.017 (1)	0.025 (2)	-0.002 (1)	-0.005 (1)
H241	-0.0409 (4)	0.0817 (4)	0.4096 (2)	0.038 (2)	0.039 (1)	0.051 (2)	0.001 (1)	0.013 (1)	-0.003 (1)
H242	-0.0918 (4)	0.2625 (4)	0.3674 (2)	0.030 (1)	0.071 (2)	0.039 (1)	0.021 (1)	-0.002 (1)	0.003 (1)
H243	-0.0311 (4)	0.2411 (4)	0.4933 (2)	0.040 (2)	0.066 (2)	0.026 (1)	0.015 (1)	0.013 (1)	-0.008 (1)

Pour l'affinement H0(a), les valeurs calculées sont :

$$\bar{r}_{1,a} = 1.17 (8) ; \bar{r}_{2,a} = 1.13 (6) ; \bar{r}_{3,a} = 1.09 (7)$$

Pour l'affinement H0(b), nous avons :

$$\bar{r}_{1,b} = 1.15 (9) ; \bar{r}_{2,b} = 1.13 (7) ; \bar{r}_{3,b} = 1.10 (9)$$

Pour l'affinement (c), nous obtenons :

$$\bar{r}_{1,c} = 1.18 (9) ; \bar{r}_{2,c} = 1.13 (6) ; \bar{r}_{3,c} = 1.11 (10).$$

Ces résultats montrent que les facteurs d'agitation thermique issus des affinements RXHO et ceux des neutrons sont dans un rapport constant avec cependant une certaine anisotropie. Une cause possible de ce désaccord serait une différence dans le TDS pour les rayons X et les neutrons, due probablement aux structures différentes des faisceaux.

2. Analyse thermique (programme TLS)

Une analyse thermique, utilisant le modèle de la molécule rigide proposé par Schomaker et Trueblood (1968) (chapitre II) a été effectué. Dans un premier temps, seules les valeurs U_{ij} , RXHO (b) des atomes lourds de la molécule ont été utilisées. Les ellipsoïdes d'agitation thermique, obtenues par le programme ORTEP (Johnson, 1965) sont représentées dans la figure III.9). Les composantes des tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} , \tilde{S} ont été reportées dans les tableaux III.5 a et b; les vecteurs et valeurs propres correspondants figurent dans le tableau III.5c.

Le calcul de la quantité

$$e = \left[\sum_k (U_{ij,k}^{obs} - U_{ij,k}^{calc})^2 \right]^{1/2}$$

où la sommation est effectuée sur les 24 atomes lourds de la molécule, a fourni la valeur

$$e = 0.0029 \text{ \AA}^2$$

On peut alors admettre que les atomes lourds de la molécule constituent un groupe rigide.

Tableau III.5 - Analyse de molécule rigide

- a - Composantes des tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} et \tilde{S} relativement à un repère d'axes orthonormés suivant \vec{a} , \vec{b} , \vec{c}^*

$\tilde{T}(\text{Å}^2 \cdot 10^{-4})$	$\tilde{L}(\text{rad}^2 \cdot 10^{-4})$	$\tilde{S}(\text{Å} \cdot \text{rad} \cdot 10^{-5})$
126(8)	13(7)	2(7)
102(8)	-4(7)	18(1)
123(8)	14(1)	0(1)
	21(1)	-2(1)
		0(1)
		-21(30)
		-8(16)
		-22(30)
		-69(16)
		31(16)
		43(31)

- b - Composantes relativement au système d'axes d'inertie

$\tilde{T}(\text{Å}^2 \cdot 10^{-4})$	$\tilde{L}(\text{rad}^2 \cdot 10^{-4})$	$\tilde{S}(\text{Å} \cdot \text{rad} \cdot 10^{-4})$
127	0	5
109	-15	20
115	16	0
	-2	-2
	5	-2
	17	1
		1
		0



Coordonnées du centre de masse (0.1996 ; 0.1813 ; 0.2187)

Tableau III.5 - Suite



- c - Valeurs propres et vecteurs propres rapportés au repère orthonormé suivant \vec{a} , \vec{b} , \vec{c}^*

	<u>Valeurs propres</u>	<u>Vecteurs propres</u>		
$T(\text{Å}^2 10^{-4})$	131	-0.9182	-0.3866	-0.0859
	123	-0.0105	-0.1902	0.9817
	96	-0.3959	0.9020	0.1723
$L(\text{rad}^2 10^{-4})$	22	0.4266	0.0703	-0.9017
	17	0.8933	0.1232	0.4322
	14	0.1409	-0.9800	-0.0108
$I(\text{masse atomique} \cdot \text{Å}^2)$	38.25	0.7296	0.3180	-0.6053
	38.59	-0.6338	0.6467	-0.4241
	38.14	0.2565	0.6932	0.6734
$S(\text{rad} \text{ Å} 10^{-4})$	5	0.2720	0.2569	0.9275
	0	-0.7329	0.6794	0.0269
	-5	-0.6238	-0.6871	0.3728

Par ailleurs, l'analyse thermique de la molécule tenant compte des atomes d'hydrogène a montré que les $U_{ij,H}^{calc}$ étaient systématiquement inférieurs aux valeurs $U_{ij,H}^{Neutrons}$ ce qui est dû aux vibrations internes. En effet, les ellipsoïdes d'agitation thermique déterminées à partir des valeurs $U_{ij,H}^{neutrons}$ et $U_{ij,k}^{observés}$ ($k \equiv$ atomes lourds) (figure III.7) montrent que l'agitation des atomes d'hydrogène est nettement plus importante que celle des autres atomes. A partir des $U_{ij,H}^{calc}$ et $U_{ij,k}^{calc}$, nous avons mis en évidence l'agitation des atomes d'hydrogène, due aux seules vibrations externes (figure III.8). Il apparaît ainsi que le traitement des atomes d'hydrogène par le modèle de la molécule rigide est loin d'être satisfaisant puisque les vibrations internes des atomes d'hydrogène sont très importantes.

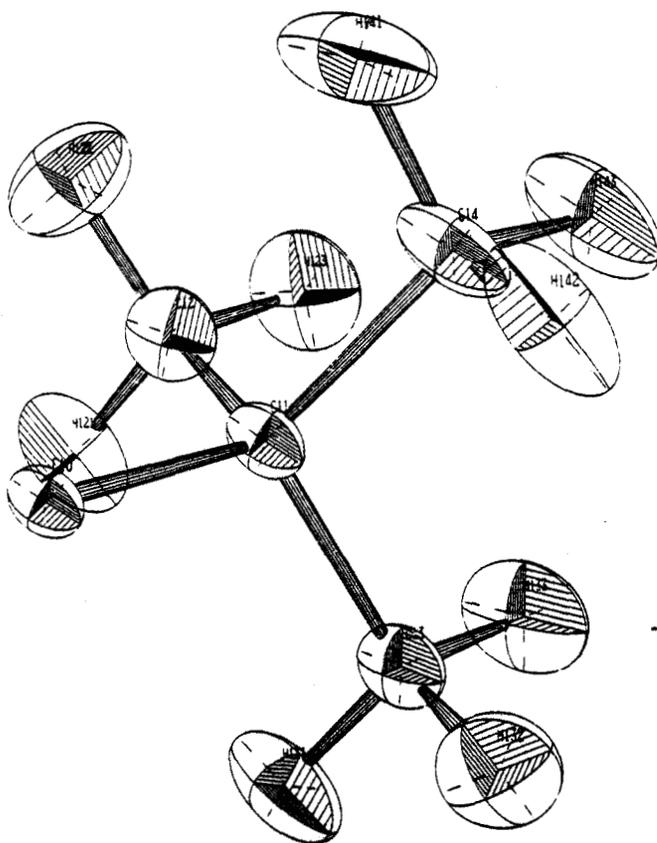


Figure III-7 : Ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes d'un tertibutyle (vibrations externes et internes des atomes)

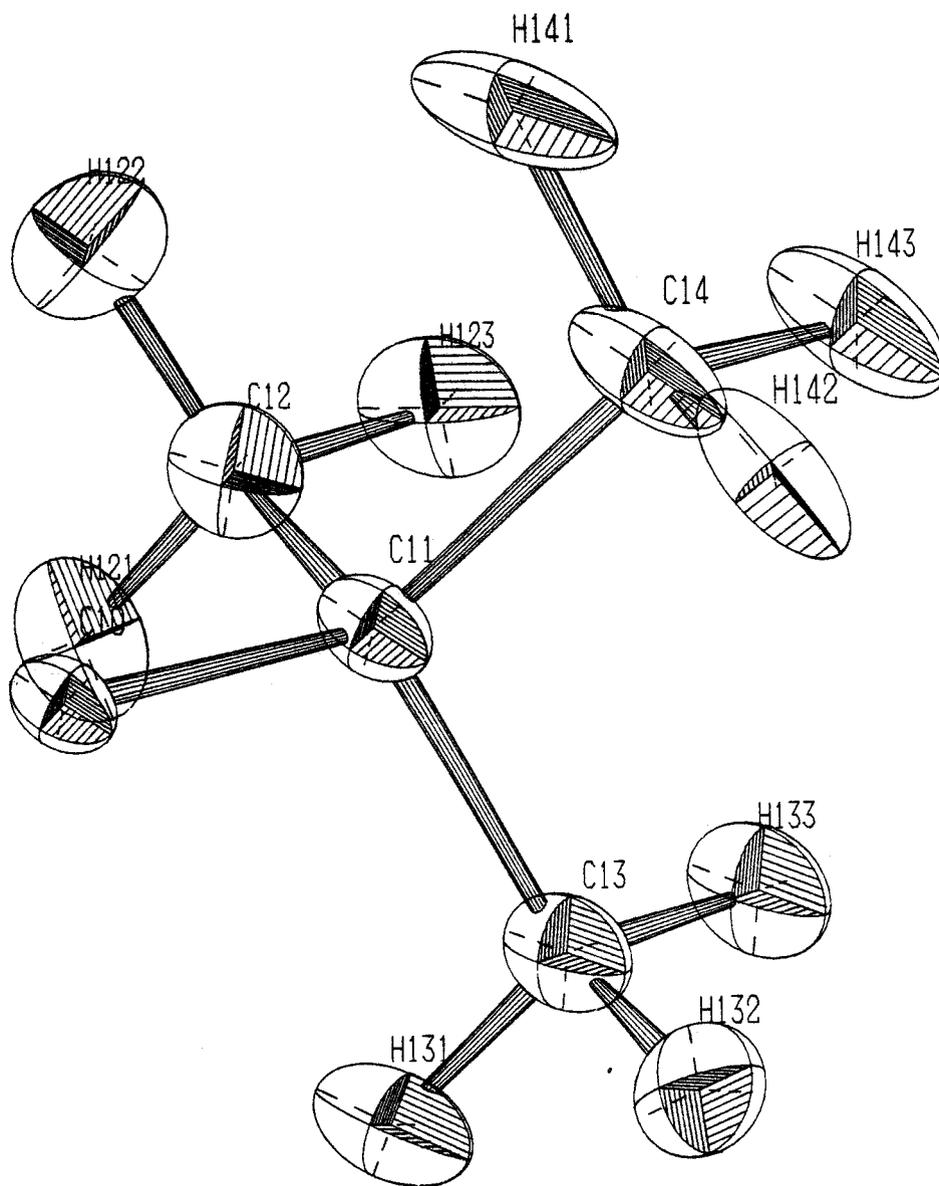


Figure III-8 : Ellipsoïdes d'agitation thermique
des atomes d'un tertibutyle (vibrations externes)

C - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

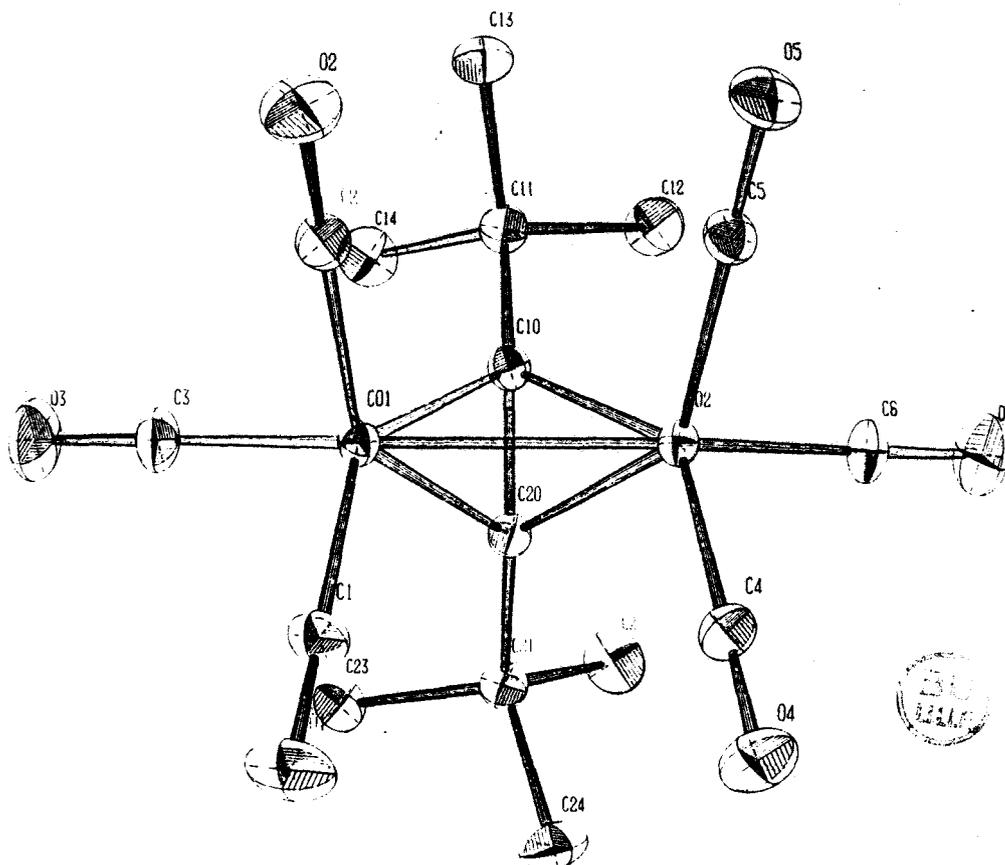


Figure III-9 : Vue en perspective de la molécule $\text{Co}_2(\text{CO})_6 (\text{C Bu}^t)_2$. Ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes lourds (programme ORTEP)

La figure III-9 montre une vue en perspective de la molécule ; les atomes d'hydrogène ont été omis pour ne pas encombrer la figure.

Les distances interatomiques ainsi que les angles entre les liaisons sont reportés dans les tableaux III.6 et III.7 respectivement.

Nous notons tout particulièrement, d'une part la courte distance 2.462 Å entre les atomes de Cobalt et d'autre part, la distance 1.349 Å entre les atomes acétyléniques (C₁₀, C₂₀) ; cette dernière distance suggère une liaison intermédiaire entre les double et triple liaisons carbone-carbone. On note par ailleurs une grande différence pour les angles (C₁₁-C₁₀-C₂₀) et

($C_{21}-C_{20}-C_{10}$) qui prennent la valeur 144° au lieu de 180° ; ainsi le ligand acétylénique, qui au départ était linéaire, a eu sa géométrie déformée.

Dans le tétraèdre formé par les atomes C_{10} , C_{20} , Co_1 , Co_2 (voir figure III.9), les liaisons $C_{10}-C_{20}$ et Co_1-Co_2 sont presque orthogonales l'une par rapport à l'autre ($87^\circ 5'$) ; chaque atome Co forme avec les atomes C_{10} et C_{20} un triangle isocèle (figure III.10).

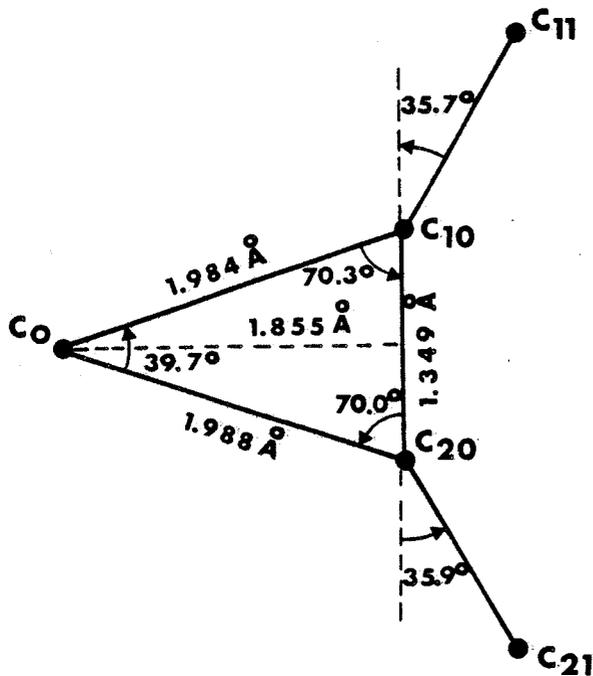


Figure III-10 : Géométrie déformée du ligand acétylénique

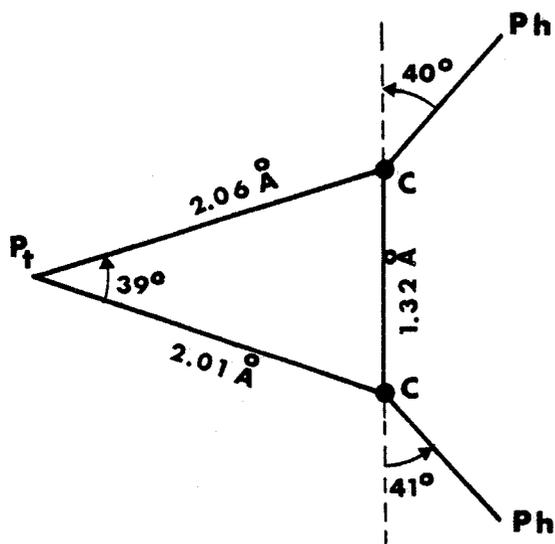


Tableau III.6 - Distances Interatomiques (Å)

atomes du tétraèdre

Co ₁ -Co ₂	2.462 (1)
Co ₁ -C ₁₀	1.984 (2)
Co ₁ -C ₂₀	1.988 (1)
Co ₂ -C ₁₀	1.985 (2)
Co ₂ -C ₂₀	1.983 (1)
C ₁₀ -C ₂₀	1.349 (2)

atomes autour du tétraèdre

Co ₁ -C ₁	1.819 (2)	Co ₂ -C ₄	1.830 (3)
Co ₁ -C ₂	1.828 (3)	Co ₂ -C ₅	1.819 (3)
Co ₁ -C ₃	1.796 (3)	Co ₂ -C ₆	1.791 (2)
C ₁ -O ₁	1.138 (4)	C ₄ -O ₄	1.140 (4)
C ₂ -O ₂	1.139 (4)	C ₅ -O ₅	1.146 (4)
C ₃ -O ₃	1.137 (7)	C ₆ -O ₆	1.141 (4)
C ₁₀ -C ₁₁	1.519 (2)	C ₂₀ -C ₂₁	1.516 (3)
C ₁₁ -C ₁₂	1.538 (3)	C ₂₁ -C ₂₂	1.539 (4)
C ₁₁ -C ₁₃	1.528 (4)	C ₂₁ -C ₂₃	1.536 (4)
C ₁₁ -C ₁₄	1.546 (4)	C ₂₁ -C ₂₄	1.546 (4)
C ₁₂ -H ₁₂₁	1.097(30)	C ₂₂ -H ₂₂₁	1.091(35)
C ₁₂ -H ₁₂₂	1.096(32)	C ₂₂ -H ₂₂₂	1.102(30)
C ₁₂ -H ₁₂₃	1.097(31)	C ₂₂ -H ₂₂₃	1.078(32)
C ₁₃ -H ₁₃₁	1.083(30)	C ₂₃ -H ₂₃₁	1.077(24)
C ₁₃ -H ₁₃₂	1.082(26)	C ₂₃ -H ₂₃₂	1.098(34)
C ₁₃ -H ₁₃₃	1.092(33)	C ₂₃ -H ₂₃₃	1.087(40)
C ₁₄ -H ₁₄₁	1.106(29)	C ₂₄ -H ₂₄₁	1.079(17)
C ₁₄ -H ₁₄₂	1.072(33)	C ₂₄ -H ₂₄₂	1.089(29)
C ₁₄ -H ₁₄₃	1.092(34)	C ₂₅ -H ₂₄₃	1.095(28)

Tableau III.7 - Angles entre les liaisons (degrés)



Angles autour des atomes de Cobalt

Co ₂ -Co ₁ -C ₁	99.0 (1)	Co ₁ -Co ₂ -C ₄	97.6 (1)
Co ₂ -Co ₁ -C ₂	98.3 (1)	Co ₁ -Co ₂ -C ₅	98.9 (1)
Co ₂ -Co ₁ -C ₃	152.5 (1)	Co ₁ -Co ₂ -C ₆	152.0 (1)
Co ₂ -Co ₁ -C ₁₀	51.7 (1)	Co ₁ -Co ₂ -C ₁₀	51.6 (1)
Co ₂ -Co ₁ -C ₂₀	51.6 (1)	Co ₁ -Co ₂ -C ₂₀	51.8 (1)
C ₁ -Co ₁ -C ₂	103.8 (1)	C ₄ -Co ₂ -C ₅	104.2 (1)
C ₁ -Co ₁ -C ₃	98.6 (1)	C ₄ -Co ₂ -C ₆	99.3 (1)
C ₁ -Co ₁ -C ₁₀	140.5 (1)	C ₄ -Co ₂ -C ₁₀	141.2 (1)
C ₁ -Co ₁ -C ₂₀	102.8 (1)	C ₄ -Co ₂ -C ₂₀	104.4 (1)
C ₂ -Co ₁ -C ₃	97.9 (1)	C ₅ -Co ₂ -C ₆	98.4 (1)
C ₂ -Co ₁ -C ₁₀	106.0 (1)	C ₅ -Co ₂ -C ₁₀	103.7 (1)
C ₂ -Co ₁ -C ₂₀	142.5 (1)	C ₅ -Co ₂ -C ₂₀	141.3 (1)
C ₃ -Co ₁ -C ₁₀	102.3 (1)	C ₆ -Co ₂ -C ₁₀	102.7 (1)
C ₃ -Co ₁ -C ₂₀	103.7 (1)	C ₆ -Co ₂ -C ₂₀	102.1 (1)
C ₁₀ -Co ₁ -C ₂₀	39.7 (1)	C ₁₀ -Co ₂ -C ₂₀	39.8 (1)

Angles autour des carbones acétyléniques

Co ₁ -C ₁₀ -Co ₂	76.7 (1)	Co ₁ -C ₂₀ -Co ₂	76.6 (1)
Co ₁ -C ₁₀ -C ₂₀	70.3 (1)	Co ₁ -C ₂₀ -C ₁₀	70.0 (1)
Co ₁ -C ₁₀ -C ₁₁	133.5 (1)	Co ₁ -C ₂₀ -C ₂₁	133.3 (1)
Co ₂ -C ₁₀ -C ₂₀	70.0 (1)	Co ₂ -C ₂₀ -C ₁₀	70.2 (1)
Co ₂ -C ₁₀ -C ₁₁	133.4 (1)	Co ₂ -C ₂₀ -C ₂₁	133.9 (1)
C ₁₁ -C ₁₀ -C ₂₀	144.3 (1)	C ₂₁ -C ₂₀ -C ₁₀	144.1 (1)

Angles autour des carbones carbonyles

Co ₁ -C ₁ -O ₁	178.8 (3)
Co ₁ -C ₂ -O ₂	178.4 (3)
Co ₁ -C ₃ -O ₃	177.8 (4)
Co ₂ -C ₄ -O ₄	179.2 (3)
Co ₂ -C ₅ -O ₅	179.9 (2)
Co ₂ -C ₆ -O ₆	178.4 (3)

Tableau III.7 - (suite)

Angles autour des carbones des radicaux C(CH₃)₃



C ₁₀ - C ₁₁ - C ₁₂	110.0 (2)	C ₂₀ - C ₂₁ - C ₂₂	109.6 (2)
C ₁₀ - C ₁₁ - C ₁₃	111.2 (2)	C ₂₀ - C ₂₁ - C ₂₃	109.6 (2)
C ₁₀ - C ₁₁ - C ₁₄	108.6 (2)	C ₂₀ - C ₂₁ - C ₂₄	110.9 (2)
C ₁₂ - C ₁₁ - C ₁₃	109.1 (2)	C ₂₂ - C ₂₁ - C ₂₃	108.9 (2)
C ₁₂ - C ₁₁ - C ₁₄	109.5 (2)	C ₂₂ - C ₂₁ - C ₂₄	109.4 (2)
C ₁₃ - C ₁₁ - C ₁₄	108.3 (2)	C ₂₃ - C ₂₁ - C ₂₄	108.4 (2)
C ₁₁ - C ₁₂ - H ₁₂₁	111.1 (15)	C ₂₁ - C ₂₂ - H ₂₂₁	110.5 (18)
C ₁₁ - C ₁₂ - H ₁₂₂	112.1 (17)	C ₂₁ - C ₂₂ - H ₂₂₂	109.5 (18)
C ₁₁ - C ₁₂ - H ₁₂₃	109.8 (18)	C ₂₁ - C ₂₂ - H ₂₂₃	112.4 (16)
H ₁₂₁ - C ₁₂ - H ₁₂₂	108.1 (23)	H ₂₂₁ - C ₂₂ - H ₂₂₂	106.7 (26)
H ₁₂₁ - C ₁₂ - H ₁₂₃	108.0 (23)	H ₂₂₁ - C ₂₂ - H ₂₂₃	108.3 (24)
H ₁₂₂ - C ₁₂ - H ₁₂₃	107.6 (24)	H ₂₂₂ - C ₂₂ - H ₂₂₃	109.2 (24)
C ₁₁ - C ₁₃ - H ₁₃₁	110.9 (17)	C ₂₁ - C ₂₃ - H ₂₃₁	111.6 (15)
C ₁₁ - C ₁₃ - H ₁₃₂	112.4 (15)	C ₂₁ - C ₂₃ - H ₂₃₂	111.1 (17)
C ₁₁ - C ₁₃ - H ₁₃₃	110.5 (17)	C ₂₁ - C ₂₃ - H ₂₃₃	110.2 (19)
H ₁₃₁ - C ₁₃ - H ₁₃₂	107.5 (23)	H ₂₃₁ - C ₂₃ - H ₂₃₂	107.8 (23)
H ₁₃₁ - C ₁₃ - H ₁₃₃	107.4 (24)	H ₂₃₁ - C ₂₃ - H ₂₃₃	107.8 (24)
H ₁₃₂ - C ₁₃ - H ₁₃₃	107.9 (23)	H ₂₃₂ - C ₂₃ - H ₂₃₃	108.1 (25)
C ₁₁ - C ₁₄ - H ₁₄₁	110.2 (17)	C ₂₁ - C ₂₄ - H ₂₄₁	111.9 (14)
C ₁₁ - C ₁₄ - H ₁₄₂	111.7 (17)	C ₂₁ - C ₂₄ - H ₂₄₂	110.2 (14)
C ₁₁ - C ₁₄ - H ₁₄₃	110.1 (17)	C ₂₁ - C ₂₄ - H ₂₄₃	109.7 (14)
H ₁₄₁ - C ₁₄ - H ₁₄₂	108.2 (24)	H ₂₄₁ - C ₂₄ - H ₂₄₂	109.5 (20)
H ₁₄₁ - C ₁₄ - H ₁₄₃	107.6 (23)	H ₂₄₁ - C ₂₄ - H ₂₄₃	107.9 (20)
H ₁₄₂ - C ₁₄ - H ₁₄₃	109.0 (24)	H ₂₄₂ - C ₂₄ - H ₂₄₃	107.6 (20)

Ces résultats sont à rapprocher de ceux trouvés pour le complexe (acétylène) $P_t(PPh_3)_2$ (Coates, Green, Wade, Powell, 1968), (figure III.10).

D'après ces auteurs, la présence de substituants fortement électronégatifs dans le ligand, renforcerait son pouvoir accepteur d'électrons (par l'intermédiaire des orbitales π^*), et conduirait à une liaison plus forte entre le ligand et le métal.

D - CARTES DE DEFORMATION EXPERIMENTALES X-XHO

Au cours du dernier cycle de calcul, seul le facteur d'échelle a été affiné à partir de sa valeur déterminée par l'affinement HO^(b) ($k = 4.326 (3)$). Pour cela, nous avons utilisé toutes les réflexions dont la valeur $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ est inférieure à 0.85 \AA^{-1} ; nous remarquons que la valeur de cette échelle n'a pratiquement pas varié confirmant ainsi la validité des corrections effectuées

Les paramètres RXHO ont alors permis de calculer les facteurs de structure des atomes sphériques, qui interviennent dans la série différence de Fourier (équation II-24) qui conduit à la densité de déformation X-XHO.

Les programmes de calcul NIELS et PNIEL dérivant du programme JIMPLAN nous ont permis de calculer la grille puis de dessiner les cartes de déformation expérimentales.

Le pas des contours est de $0.05 e^-/\text{Å}^3$ pour tous les plans explorés; le cut-off utilisé est spécifié pour chaque section.

La figure III-11 représente la densité de déformation électronique dans le plan défini par les atomes C_{10} , C_{20} et le point C_0 milieu de liaison Cobalt-Cobalt. Ce plan montre une accumulation de densité électronique dans la liaison acétylénique; la hauteur du pic entre les atomes C_{10} et C_{20} est de $0.45 e^-/\text{Å}^3$. Ce pic est fortement décentré; une telle observation peut s'interpréter comme un phénomène de liaison courbe (bent bond) qui serait imposée par les contraintes géométriques dans le tétraèdre: en effet, à cause de la distorsion du système acétylénique, le recouvrement σ serait situé au-dessous de l'axe C-C tandis que celui des orbitales π serait concentré au-dessus de cet axe (figure III.11'.b). Le pic résultant de ce recouvrement serait alors déplacé du même côté que les radicaux $R = C(CH_3)_3$.

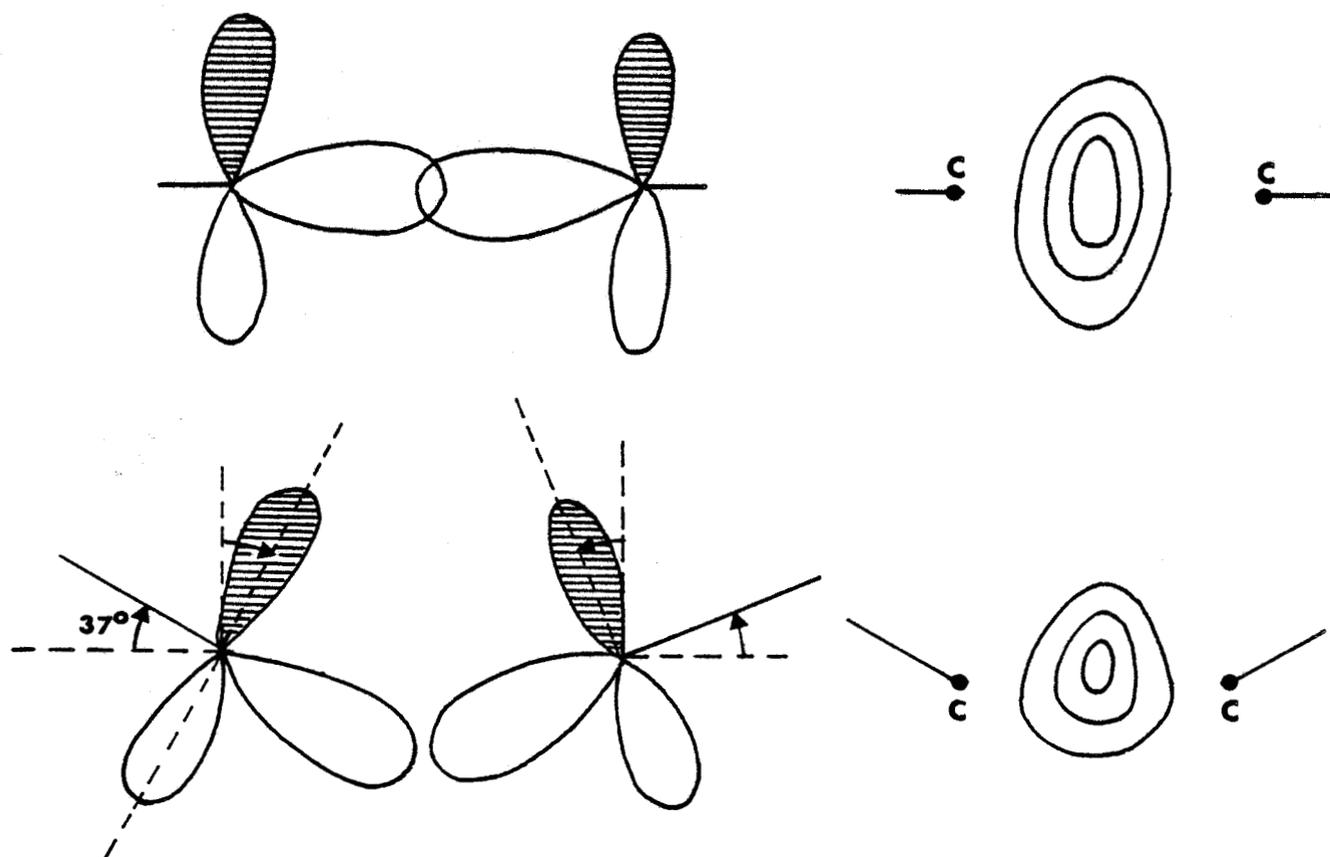


Figure III-11' :

- a - Géométrie non déformée de l'acétylène
- b - Géométrie déformée de l'acétylène

Les liaisons $C_{\text{acet}}-C_{\text{rad}}$ ($C_{10}-C_{11}$ (1.519 Å) ; $C_{20}-C_{21}$ (1.516 Å)) sont des liaisons simples entre orbitales hybridées sp (C_{acet}) et sp^3 (C_{rad}). La hauteur des pics observés dans ces liaisons est de $0.30 e^-/\text{Å}^3$. On remarque que ces pics sont déplacés vers les atomes de carbone acétyléniques (C_{10} et C_{20}), ce qui est probablement dû à la nature fortement compacte des orbitales hybridées sp et au transfert de charges du métal vers les orbitales antiliantes vides Π^* des atomes C_{10} et C_{20} .

La figure III.12 représente la déformation de densité électronique dans un plan défini par les atomes de Cobalt (Co_1 et Co_2) et le point C milieu de la liaison acétylénique $C_{10}-C_{20}$. Outre le pic décentré de la liaison acétylénique, lequel a été observé dans la figure précédente, cette

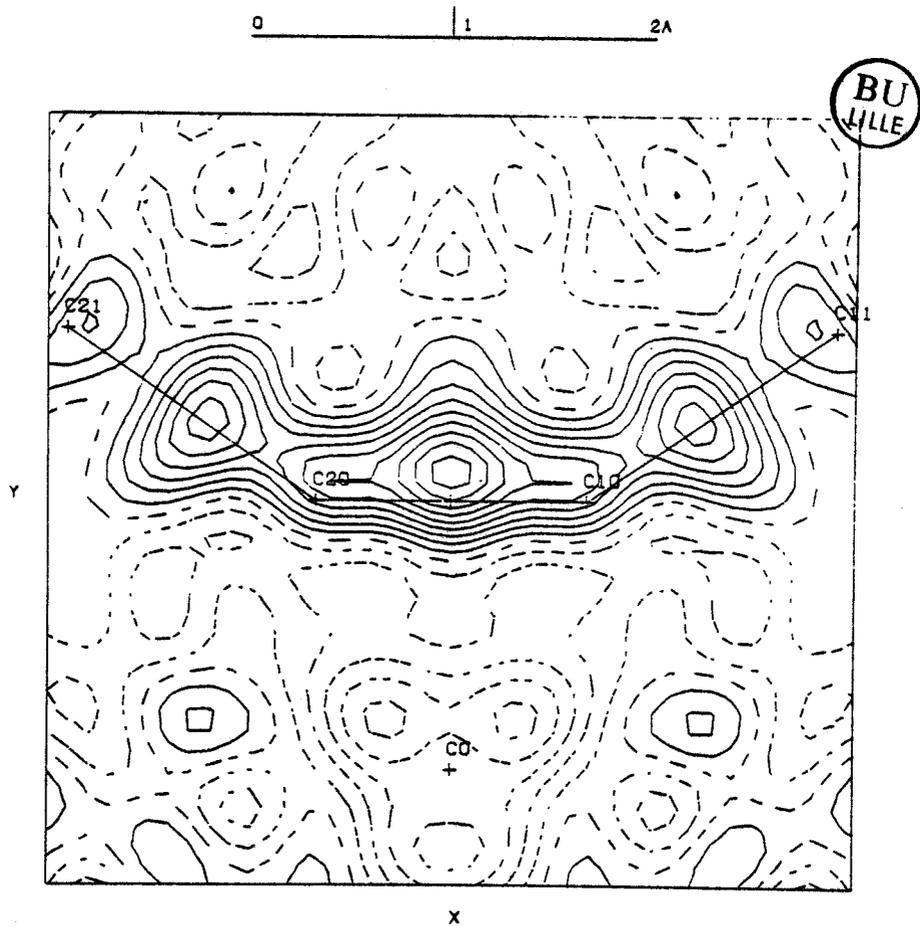


Figure III-11 : Densité de déformation expérimentale dans le plan (C_{10}, C_{20}, Co)
(Co représente le point milieu de la liaison Co_1-Co_2)
cut-off : 0.85 \AA^{-1} , $I > 2\sigma(I)$

section révèle l'absence de courbes de densité électronique entre les atomes métalliques. Pour chaque atome de Cobalt, nous observons 2 pics de densité l'un important, l'autre très faible, situés de part et d'autre de l'axe ($\text{Co}_1\text{-Co}_2$). Le plus important de ces pics se situe en-dessous de l'axe métal-métal, du côté de la liaison acétylénique, et serait en relation avec l'orbitale du métal qui intervient lors des échanges simultanés (donation σ et rétrodonation Π) avec le ligand acétylénique.

Nous avons constaté que la prise en compte des réflexions d'intensité comprises entre $1\sigma(I)$ et $2\sigma(I)$ pouvait apporter de l'information sur les atomes métalliques ; en effet, pour un même cut-off (0.85 \AA^{-1}), la hauteur du faible pic observé dans la figure III.13 double de valeur lorsque ces réflexions sont introduites (figure III.14).

Par ailleurs, plusieurs essais, utilisant différents seuils supérieurs à 0.90 \AA^{-1} ont montré que les réflexions de hauts indices étaient importantes pour la densité électronique autour des atomes de Cobalt ; cependant, ces réflexions faibles, mal mesurées accroissent fortement le bruit de fond.

Dans la figure III.15 (plan $\text{C}_{10}, \text{C}_{20}, \text{Co}_1$), on voit apparaître 2 pics de même hauteur de part et d'autre de l'atome Co_1 ; ces pics disparaissent lorsqu'on enlève les réflexions d'intensité I comprises entre $1\sigma(I)$ et $2\sigma(I)$ (figure III.16).

Au niveau de la liaison acétylénique, on note une déformation de la densité électronique assez accentuée dans la direction du métal Co_1 ; ceci refléterait le phénomène de donation σ des orbitales pleines liantes Π de l'acétylène vers l'orbitale hybride du métal. La densité électronique sur les atomes de carbone acétylénique est un argument en faveur de la contribution du métal aux orbitales Π^* de l'acétylène.

Les figures III.17 représentent les plans ($\text{C}_1, \text{Co}_1, \text{C}_2$) et ($\text{O}_2, \text{Co}_1, \text{C}_1$) ; ces plans montrent que les groupements carbonyles se comportent différemment vis à vis de l'atome métallique. En effet, on note une nette délocalisation, de la densité dans la liaison $\text{C}_2\text{-O}_2$, vers l'atome Co_1 , ainsi que l'importance du pic $\text{Co}_1\text{-C}_1$ par rapport au pic $\text{Co}_1\text{-C}_2$. Ceci nous incite à penser que dans le cas du ligand C_2O_2 , le phénomène de donation σ au métal est plus important que la rétrodonation d'électrons du métal au carbone C_2 ; le phénomène inverse se produirait pour le ligand C_1O_1 .

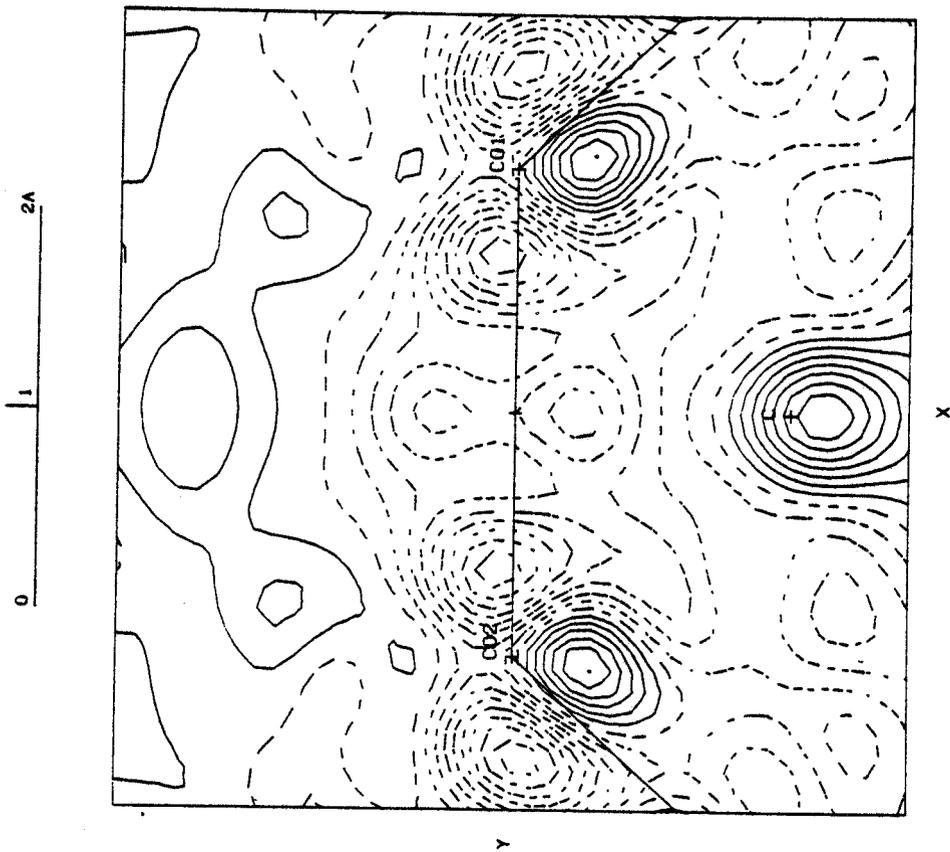


Figure III-12 : Densité de déformation expérimentale

dans le plan (Co_1, Co_2, C) ;

(C est le milieu de $C_{10}-C_{20}$)

cut-off : 0.75 \AA^{-1} ; $I > 2\sigma(I)$

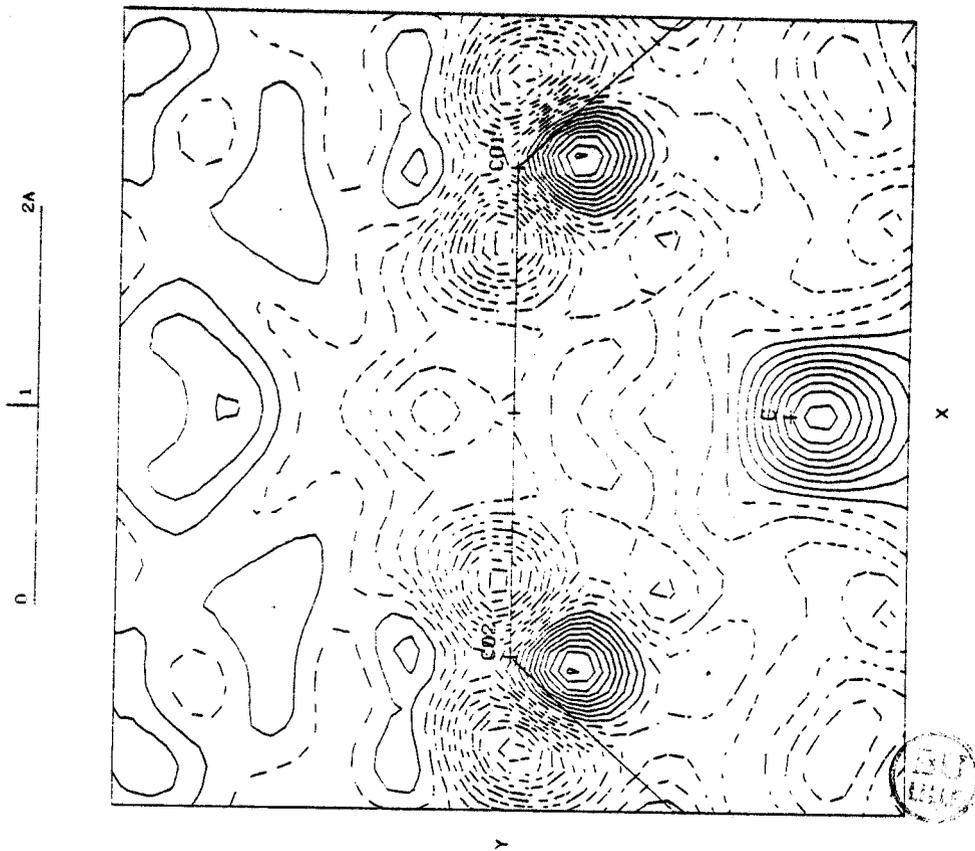


Figure III-13 : Même plan que III-12

cut-off : 0.85 \AA^{-1} ; $I > 2\sigma(I)$

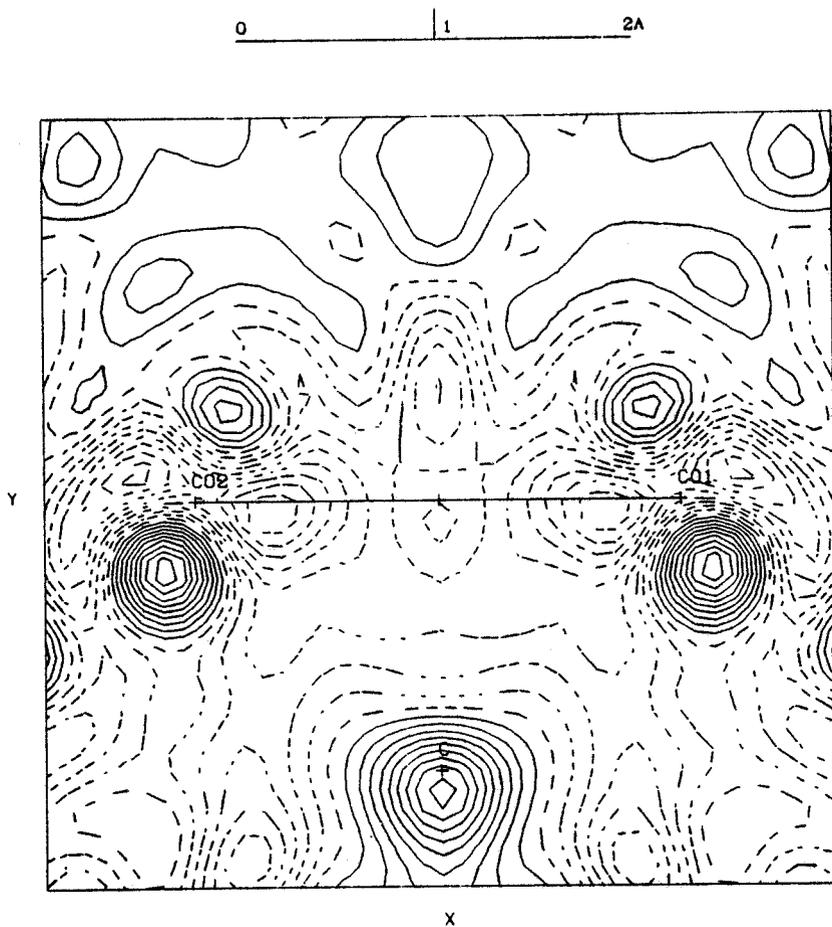


Figure III-14 : Môme plan que III-12
cut-off : 0.85 \AA^{-1} ; $I > 1\sigma(I)$

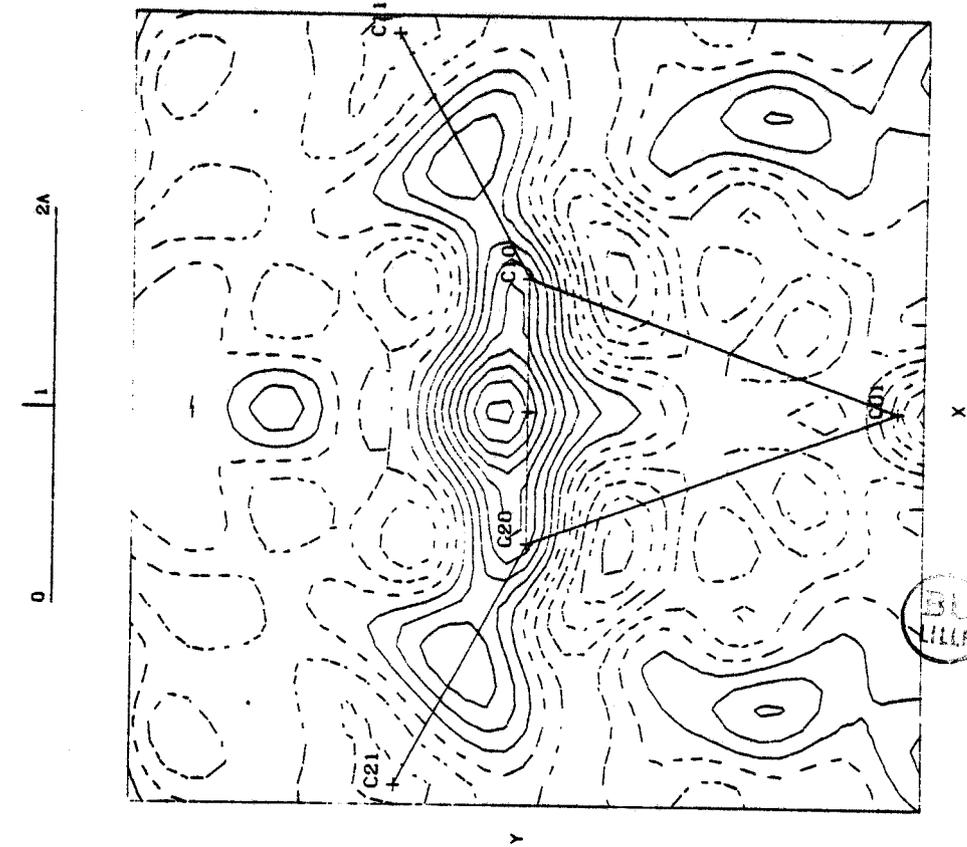


Figure III-15 : Densité de déformation expérimentale
dans le plan (C_{10}, C_{20}, C_{01})
cut-off : 0.85 \AA^{-1} ; $I > 10(I)$

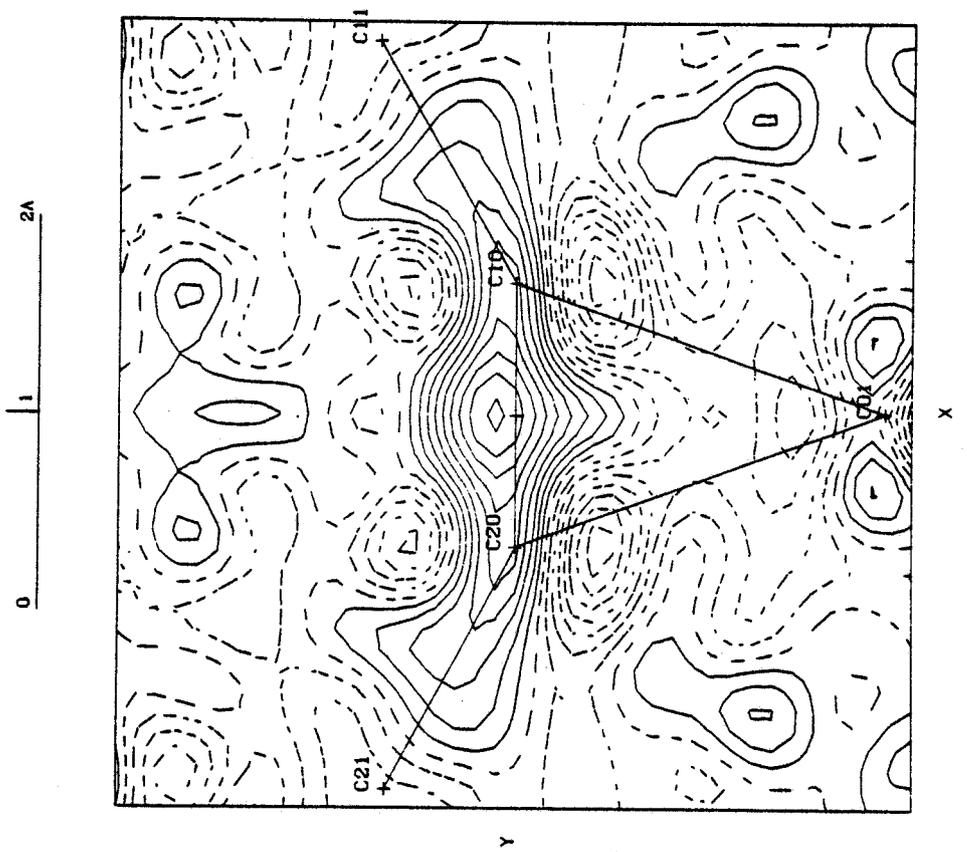


Figure III-16 : Même plan que III-15
cut-off : 0.85 \AA^{-1} ; $I > 20(I)$

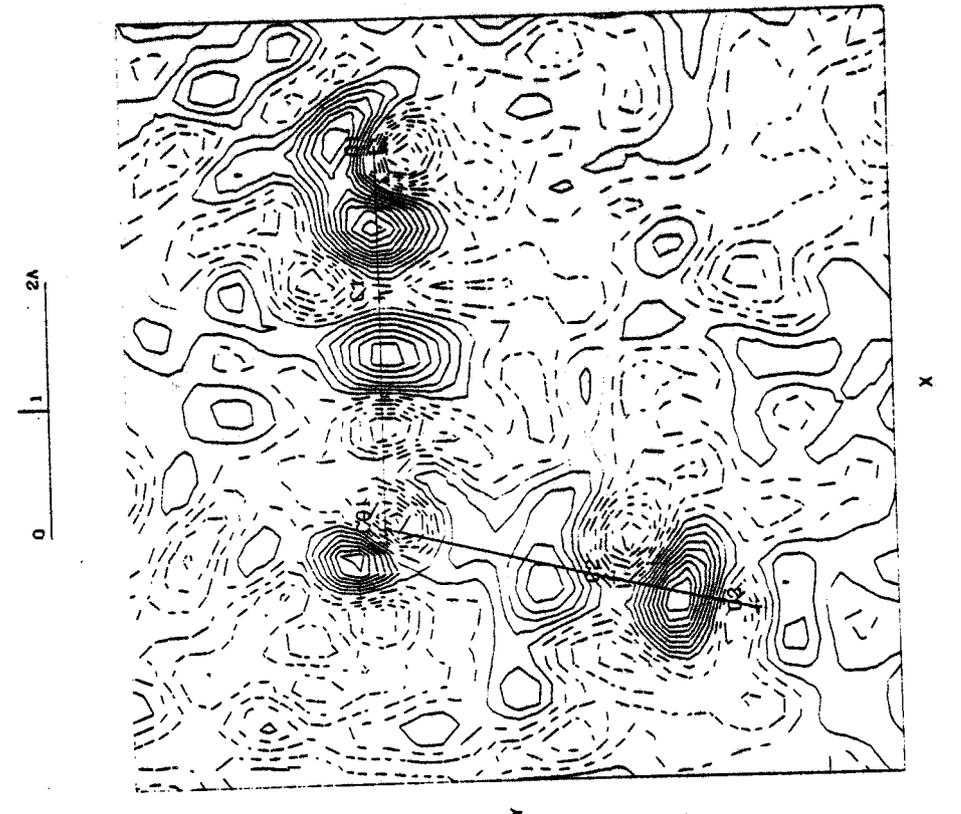


Figure III-17 a : Densité de déformation expérimentale
 dans le plan (Co₁, C₁, C₂)
 cut-off de 0.90 Å⁻¹ ; I > 2σ(I)

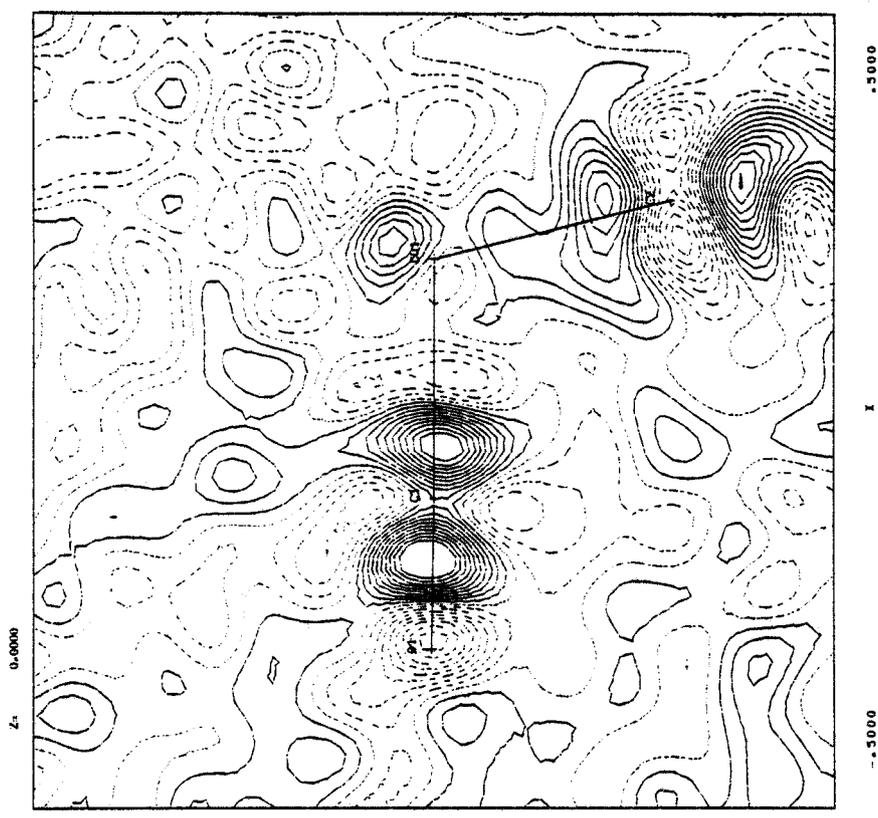


Figure III-17 b : Densité de déformation expérimentale
 dans le plan (O₂, Co₁, C₁)
 cut-off de 0.85 Å⁻¹ ; I > 2σ(I)

0005

0005

REFERENCES DU CHAPITRE III

M.J.S. DEWAR,

Bull. Soc. Chem. Fr. 1951, 18, C 71.



J. CHATT, L.A. DUCANSON,

J. Chem. Soc., 1953, 2939.

G.E. COATES, M.L.H. GREEN, P. POWELL, K. WADE,

Principles of organometallic Chemistry (1968).

D.L. THORN, R. HOFFMANN,

Inorganic Chemistry (1978), vol. 17, 126.

J.E. HUHEEY,

J. Phys. Chem. 69, 3284-3291 (1978).

D. GREGSON,

Communication privée (1983).

V. SCHOMAKER, K.N. TRUEBLOOD,

Acta Cryst. (1968), B 24, 63.

R.F. STEWART, E.R. DAVIDSON, W.T. SIMPSON,

J. Chem. Phys. (1965), 42, 3175.

F. BAERT, A. GUELZIM, P. COPPENS,

Acta Cryst. (1984), B 40, 590-595.

D. GREGSON, J. HOWARD,

Acta Cryst. (1983), C 39, 1024 - 1027.

D. GREGSON,

Ph. D., Grenoble, Mars 83.



CHAPITRE IV

**DENSITE DE DEFORMATION OBTENUE PAR
DES MODELES MATHEMATiques ET PAR DES CALCULS AB-INITIO**

A - ANALYSE MULTIPOLAIRE

1. Introduction
2. Analyse multipolaire de la distribution de la densité électronique
du composé $\text{Co}_2(\text{CO})_6 (\text{C Bu}^t)_2$
3. Cartes de déformation
4. Population des orbitales d des atomes de Cobalt

B - CALCULS LCAO-MO-SCF-CI SUR LE COMPOSE $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{H}_2$

1. Calcul de l'énergie SCF
2. Calcul de l'énergie avec interaction de configurations
3. Analyse de population
4. Cartes de densité de déformation

A - ANALYSE MULTIPOLAIRE

1. Introduction

Les formalismes utilisant un développement multipolaire pour rendre compte de l'asphéricité de la charge autour des atomes ont souvent été employés dans le cas des molécules organiques ; les résultats obtenus par ces méthodes sont alors directement comparables à ceux obtenus par les calculs ab-initio.

Pour les composés inorganiques renfermant un métal de transition, ce type de calcul est beaucoup moins répandu dans la littérature. Dans le but d'obtenir des informations plus quantitatives et pour permettre la comparaison avec les résultats des calculs de chimie quantique, nous avons tenté d'appliquer le formalisme de Hansen et Coppens (programme MOLLY), aux données enregistrées pour le composé $\text{Co}_2 (\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{B}_{\text{U}_2}^{\text{t}}$.

2. Analyse multipolaire de la distribution de la densité électronique du $\text{Co}_2 (\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{B}_{\text{U}_2}^{\text{t}}$

2.1. Réduction des populations $P_{lm\pm}$ (Annexe 1)

Nous avons supposé l'existence d'éléments de symétrie locale sur les différents atomes. Cette hypothèse a permis d'orienter convenablement les axes locaux relatifs à chacun des atomes (figures IV.1) et par la suite de réduire le nombre de coefficients $P_{lm\pm}$ à affiner. Le tableau IV.1 indique les symétries locales introduites pour les atomes du complexe ainsi que les différents types de déformations appliquées. Les populations $P_{lm\pm}$ à affiner figurent dans le tableau IV.2.

2.2. Affinements avec le modèle de déformation de Hansen et Coppens

2.2.1. Présentation des modèles étudiés

Dans le but de déterminer la configuration de valence des atomes Co, nous avons envisagé 3 modèles :

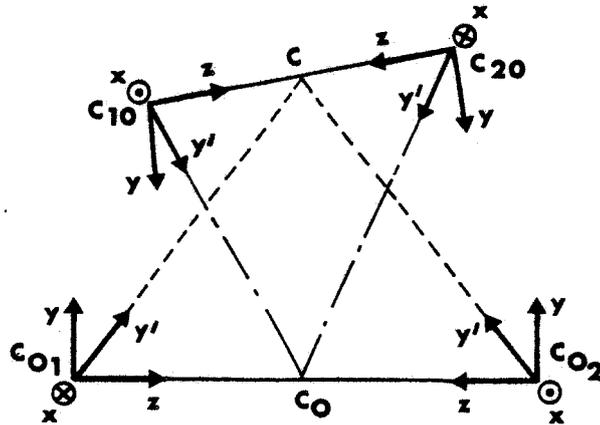


Figure IV-1 a : Systèmes d'axes locaux relatifs aux atomes du tétraèdre

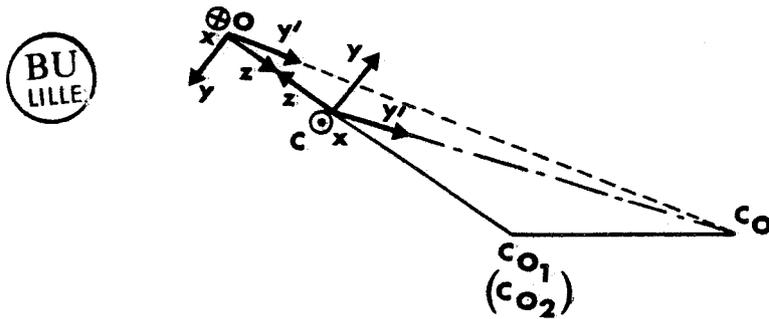


Figure IV-1 b : Systèmes d'axes locaux relatifs aux groupements carbonyles

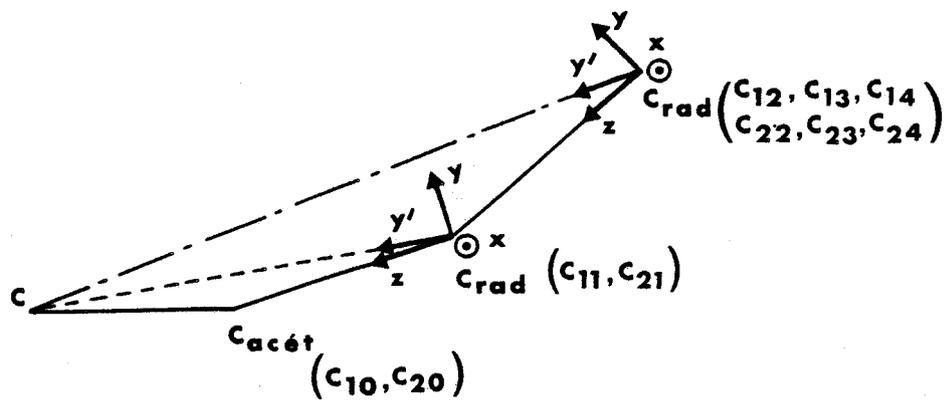


Figure IV-1 c : Systèmes d'axes locaux relatifs aux radicaux acétyléniques

Tableau IV.1 - Symétries locales et types de déformation
imposés aux atomes de la molécule

Atomes	type de déformation	symétrie locale
Co ₁ , Co ₂	1	m
C ₁₀ , C ₂₀	2	m
C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , C ₆	3	mm (modèle 1) m (modèles 2 et 3)
C ₁₁ , C ₂₁	4	m
C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄ , C ₂₂ , C ₂₃ , C ₂₄	5	m
O ₁ , O ₂ , O ₃ , O ₄ , O ₅ , O ₆	6	mm (modèle 1) m (modèles 2 et 3)
Hydrogène	7	mm

Tableau IV.2 - Paramètres P_{lm}^{\pm} affinales 1 : paramètre affiné
 paramètre non affiné



Atomes	Monopoles M_1	Dipoles 11^+ 11^- 10	Quadrupoles				Octopoles				Hexadécapoles													
			20	21^+	21^-	22^+	22^-	30	31^+	31^-	32^+	32^-	33^+	33^-	40	41^+	41^-	42^+	42^-	43^+	43^-	44^+	44^-	
Co_1, Co_2	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 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1
C_{10}, C_{20}	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 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1
C_1, C_2, C_3	1 0	a- 0 0 1	1 0 0 1 0	1 0 0 1 0 0 1	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0
C_4, C_5, C_6	1 0	b- 0 0 1	1 0 1 1 0	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1
O_1, O_2, O_3	1 0	a- 0 0 1	1 0 0 1 0	1 0 0 1 0 0 1	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0	1 0 0 1 0 0 0
O_4, O_5, O_6	1 0	b- 0 0 1	1 0 1 1 0	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1
C_{11}, C_{21}	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 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1
$C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{22}, C_{23}, C_{24}$	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 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1	1 0 1 1 0 0 1
H	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 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	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 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 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 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 0

a- pour la symétrie mm

b- pour la symétrie m

† pour les modèles 1 et 2

†† pour le modèle 3

- dans le modèle 1, nous avons supposé que chaque atome de Cobalt est chargé Co^{2+} ; les 18 électrons de coeur sont décrits par les facteurs de diffusion normalisés de l'Argon ; la valence est introduite sous la forme de monopole 1 ($3d^7$), défini par la table de diffusion $\text{Co}^{2+}, \langle j_0 \rangle 3d$ (Table internationale de Cristallographie n° IV) ;
- le modèle 2 considère que l'atome de Cobalt est neutre. Les électrons de coeur sont décrits par les facteurs de diffusion du Calcium (20 électrons) ; ainsi les deux électrons de la couche (4s) sont considérés comme des électrons de coeur. La valence des atomes Co ($3d^7$) est alors représentée par la table de diffusion $\text{Co}^{27}, \langle j_0 \rangle 3d$;
- dans le modèle 3, la valence est définie par 2 monopoles : $(4s)^2$ et $(3d)^7$. Le premier monopole est relatif à l'orbitale (4s) de l'atome isolé de Cobalt, le second est attribué à la couche (3d). Les électrons de coeur sont décrits par la table de diffusion de l'Argon ; dans ce modèle, le monopole 1 est maintenu fixe à 2 électrons, le coefficient de dilatation-contraction qui lui est associé est fixé à la valeur 1.

Dans le modèle de Hansen et Coppens, la distribution radiale des seconds monopoles et des multipoles est définie par des fonctions de Slater de la forme $r^{n_1} \exp - \xi_1 r$; ξ_1 étant la variable qui décrit la contraction des orbitales. Ces exposants ξ sont déterminés par un calcul de variation au cours duquel la fonction d'onde atomique est déterminée par minimisation de l'énergie de l'état fondamental. Hansen et Coppens (1978) indiquent pour chaque valeur l , les valeurs n et ξ à utiliser (Tableau IV.3).

Dans ces 3 modèles, le premier monopole de C et O est défini par la valence des atomes isolés de Carbone et d'oxygène ; la valence des atomes d'hydrogène est définie par un monopole 1. Les paramètres de positions et d'agitation thermique, les coefficients de dilatation-contraction κ et κ' et les coefficients de population $P_{lm\pm}$ ont été affinés, en utilisant toutes les réflexions d'intensité supérieure à $3\sigma(I)$; les paramètres conventionnels des atomes d'hydrogène ont été fixés aux valeurs déterminées par la diffraction des neutrons (D. Gregson).

Tableau IV.3 - Valeurs des différents paramètres
intervenant dans l'expression de la fonction radiale (II.27)

ℓ	0 monopole 2	1 dipoles	2 quadrupoles	3	4
$n_1(\text{Cobalt})$	4	4	4	4	4
$\xi_1(\text{Cobalt}), \text{Å}^{-1}$	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
$n_1(\text{C}, \text{O})$	2	2	2	3	4
$\xi_1(\text{C}), \text{Å}^{-1}$	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
$\xi_1(\text{O}), \text{Å}^{-1}$	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
$n_1(\text{H})$	2	2	0	0	0
$\xi_1(\text{H}), \text{Å}^{-1}$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

BU
VILLE

Le temps de calcul et l'espace mémoire sur ordinateur étant limités, tous les paramètres n'ont pu être affinés en même temps ; chaque cycle d'affinement a été scindé en 3 parties :

- l'affinement des paramètres de position et les paramètres multipolaires des atomes du ligand, avec le facteur d'échelle ;
- celui des paramètres de même type, mais relatifs aux atomes du groupe $\text{Co}_2(\text{CO})_6$, avec le facteur d'échelle ;
- enfin, l'affinement des facteurs d'agitation thermique avec les coefficients κ, κ' .

Il faut noter d'autre part que la neutralité électrique de la molécule est conservée, lors des affinements, par une contrainte rigide (cf. Hamilton).

2.2.2. Résultats des affinements

Les facteurs d'agrément des différents modèles ont été reportés dans le tableau IV.4 et l'on note que pour les trois modèles, le facteur résiduel pondéré $R_w(F^2)$ se stabilise vers la valeur 5,5 % ; les "goodness of fit" S obtenus (~ 1.2) nous paraissent assez satisfaisants dans la mesure où l'on a utilisé une pondération tenant compte des intensités fortes.

Dans le tableau IV.5.a, nous avons indiqué les valeurs des monopoles obtenues en fin d'affinement, on remarque que ces valeurs varient d'un modèle à l'autre. La valeur $\kappa'(C_0)$ relative aux fonctions multipolaires indique une forte contraction de ces fonctions qui laisserait prévoir une forte accumulation de la densité électronique autour des atomes de Cobalt, notamment dans les 2 premiers modèles (Tableau IV.5.b).

3. Cartes de déformation

3.1. Définitions

3.1.1. Déformation statique

Les cartes de déformation statique représentent la différence entre

Tableau IV.4 - Caractérisation des affinements multipolaires

Modèle	1	2	3
N_o	9869	9869	9869
N_v	367	379	379
S	1.21	1.23	1.25
R(F)	0.021	0.021	0.022
$R_w(F)$	0.030	0.030	0.031
R(F ²)	0.030	0.029	0.032
$R_w(F^2)$	0.055	0.055	0.056
n(*)	3	3	3
C(**)	0.03	0.03	0.03
k	4.142 (1)	3.980 (1)	4.178 (1)



(*) seules les réflexions d'intensité $I > n \sigma(I)$ sont prises en compte

(**) la pondération utilisée est : $\sigma^{-2}(I) = (\sigma_{\text{counting}}^2 + C^2 I^2)^{-1}$

Tableau IV.5.a - Population des monopoles



atomes \ modèles		1	2	3
Co ₁	(4s)	0	0	2
	(3d)	7.25 (2)	7.99 (2)	6.28 (2)
Co ₂	(4s)	0	0	2
	(3d)	7.25 (2)	8.01 (2)	6.30 (2)
C ₁₀		3.56 (10)	3.62 (8)	3.56 (9)
C ₂₀		3.42 (10)	3.58 (8)	3.55 (9)
C ₁₁		4.21 (9)	3.91 (7)	4.02 (7)
C ₂₁		4.04 (9)	3.84 (7)	3.92 (7)
C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄		4.09 (3)	4.15 (2)	4.15 (2)
C ₂₂ , C ₂₃ , C ₂₄		4.15 (2)	4.19 (2)	4.15 (2)
O ₁ , O ₂ , O ₄ , O ₅		6.04 (2)	6.42 (2)	5.98 (2)
O ₃ , O ₆		6.04 (2)	6.48 (3)	6.02 (2)
C ₁ , C ₂ , C ₄ , C ₅		3.87 (3)	3.22 (3)	4.25 (3)
C ₃ , C ₆		3.87 (3)	3.22 (3)	4.21 (6)
H		1.0	1.0	1.0

Tableau IV.5.b - Coefficients de contraction-dilatation

atomes \ modèles		1	2	3
Co ₁ , Co ₂	κ	1.076 (2)	1.143 (2)	1.0
	κ'	1.41 (4)	1.61 (4)	1.197 (1)
C ₁₀ , C ₂₀	κ	1.049 (4)	1.110 (4)	1.041 (4)
	κ'	0.78 (1)	0.72 (1)	0.88 (2)
C ₁₁ , C ₂₁	κ	1.013 (3)	1.093 (4)	1.029 (4)
	κ'	0.70 (1)	0.81 (2)	0.79 (1)
C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄ , C ₂₂ , C ₂₃ , C ₂₄	κ	1.044 (2)	1.085 (2)	1.041 (2)
	κ'	1.07 (2)	1.23 (3)	1.22 (3)
C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , C ₆	κ	1.048 (2)	1.157 (3)	1.028 (2)
	κ'	0.95 (1)	1.03 (1)	1.01 (1)
O ₁ , O ₂ , O ₃ , O ₄ , O ₅ , O ₆	κ	1.025 (1)	1.030 (1)	1.025 (1)
	κ'	0.60 (2)	0.63 (1)	0.62 (1)
Hydrogène	κ	1.0	1.0	1.0
	κ'	1.0	1.0	1.0

BU
LILLE

la densité électronique calculée à partir des fonctions de déformation du modèle mathématique et des coefficients de population dérivés des affinemements multipolaires, et la densité électronique calculée par le modèle des atomes sphériques isolés :

$$\Delta\rho_{\text{statique}} = \rho_{\text{valence, modèle multipolaire}} - \rho_{\text{valence, modèle sphérique}} \quad (\text{IV.1})$$

Cette méthode essaie 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. Il faut donc s'attendre à ce que les pics obtenus dans ce calcul aient des hauteurs plus élevées que celles des pics de densité des cartes de déformation X-XHO. Ces cartes statiques pourront être directement comparables à celles obtenues par les calculs théoriques.

3.1.2. Déformation dynamique

Les cartes de déformation dynamique sont obtenues à partir d'une série différence entre les facteurs de structure calculés par le modèle multipolaire et les facteurs de structure du modèle des atomes sphériques :

$$(\Delta\rho)_{\text{dynamique}} = \frac{1}{V} \sum (F_{\text{calc, modèle}} - F_{\text{calc, atomes sphériques}}) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad (\text{IV.2})$$

Dans cette définition, le modèle de déformation introduit la convolution de la densité électronique avec l'agitation thermique des atomes.

La densité électronique $(\Delta\rho)_{\text{dynamique}}$ obtenue est directement comparable aux distributions électroniques X-XHO puisqu'affectée de l'agitation thermique.

3.1.3. Densité résiduelle

Les cartes de densité résiduelle représentent la densité électronique obtenue à partir d'une série différence entre les facteurs de structure observés et ceux calculés avec le modèle de déformation.

$$(\Delta\rho)_{\text{résiduelle}} = \frac{1}{V} \sum (F_1 - F_2) e^{(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r})} \quad (\text{IV.3})$$

où $F_1 = F_{\text{obs}}/k$
 et $F_2 = F_{\text{calc, modèle}}$

Si le modèle est représentatif de la déformation, très peu de densité électronique devrait apparaître sur les cartes résiduelles ; les pics obtenus sont alors de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Ces cartes représentent ainsi un critère de validité du modèle utilisé.

3.2. Cartes de déformation statique (programme STATIC)

a - Plan $(Co_1, Co_2, \frac{C_{10} + C_{20}}{2})$

Les figures IV.3 et IV.4 représentent ce plan relativement aux 2 premiers modèles présentés dans le paragraphe IV.A.2.2.1.

Dans ces 2 modèles où le monopole 2 des atomes de Cobalt est égal à 0, on observe une forte contraction de la densité de déformation autour des atomes métalliques ($7 \text{ à } 8 \text{ e}^-/\text{Å}^3$), le coefficient $\kappa'(Co)$ convergeant vers les valeurs 1.41 et 1.61 respectivement.

D'après l'équation (II-27), on montre que :

$$R(\kappa' r) = R(r) \cdot \kappa'^{n_1} \cdot \exp [(1 - \kappa') \xi_1 \cdot r] \quad (\text{IV-4})$$

où $n_1 = 4$ et $\xi_1 = 7$ pour l'atome Co

La figure IV.2 illustre la contraction de la fonction radiale R relative aux multipôles de Co, pour les différents modèles envisagés ; pour les 2 premiers modèles, la portée de cette fonction, donnée par :

$$r_{\text{max}} = \frac{n_1}{\kappa' \xi_1} \quad (\text{IV-5})$$

fournit les valeurs 0.41 et 0.35 Å respectivement, ces valeurs ne sont probablement pas suffisantes pour permettre aux modèles de rendre compte de la densité électronique dans des zones relativement éloignées des atomes Co.

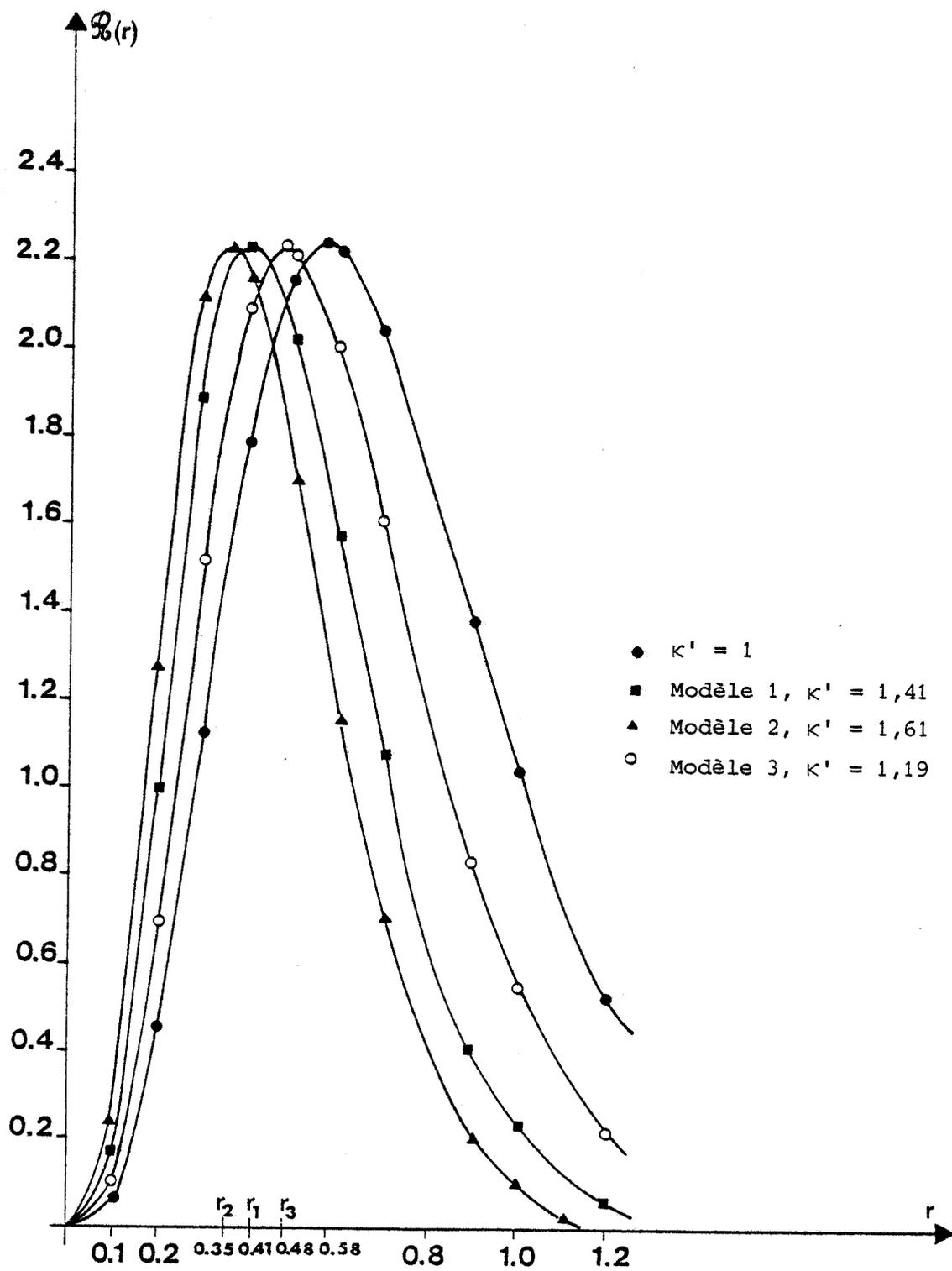


Figure IV-2 : Graphe de la fonction radiale

$$\mathcal{Q}(r) = R(r) \kappa'^4 \exp [(1-\kappa')\xi r]$$

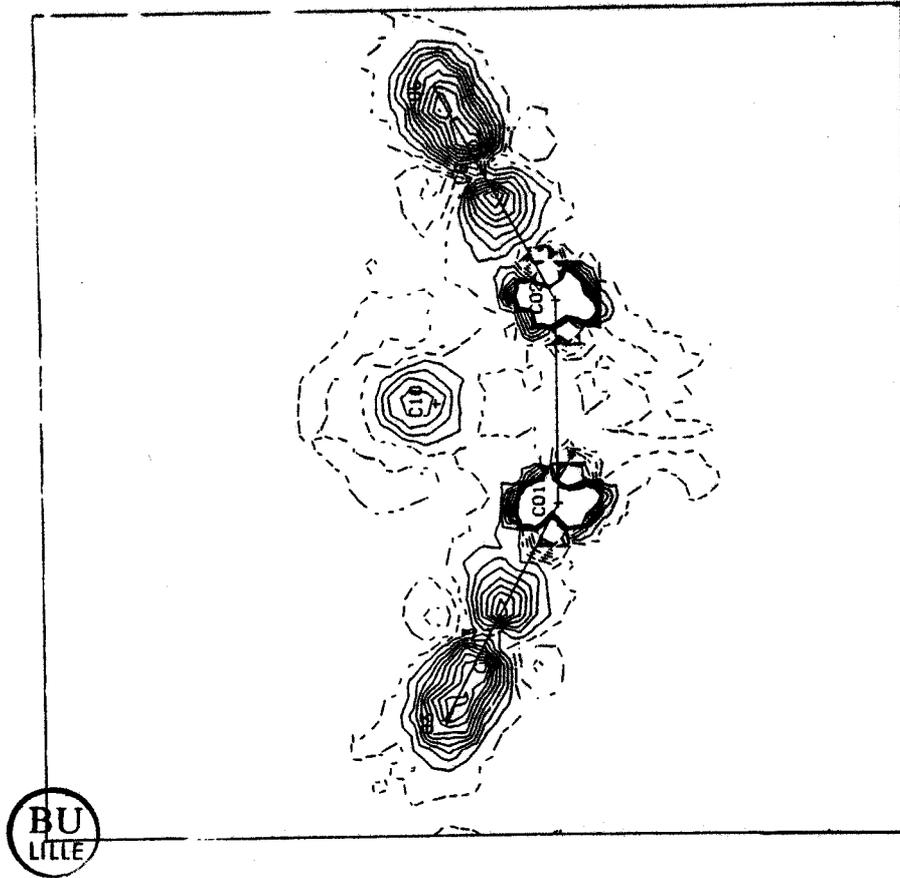


Figure IV-4 : Même plan que IV-3
- Modèle 2 - pas de contours $0.1 e^{-3} / \text{Å}^3$

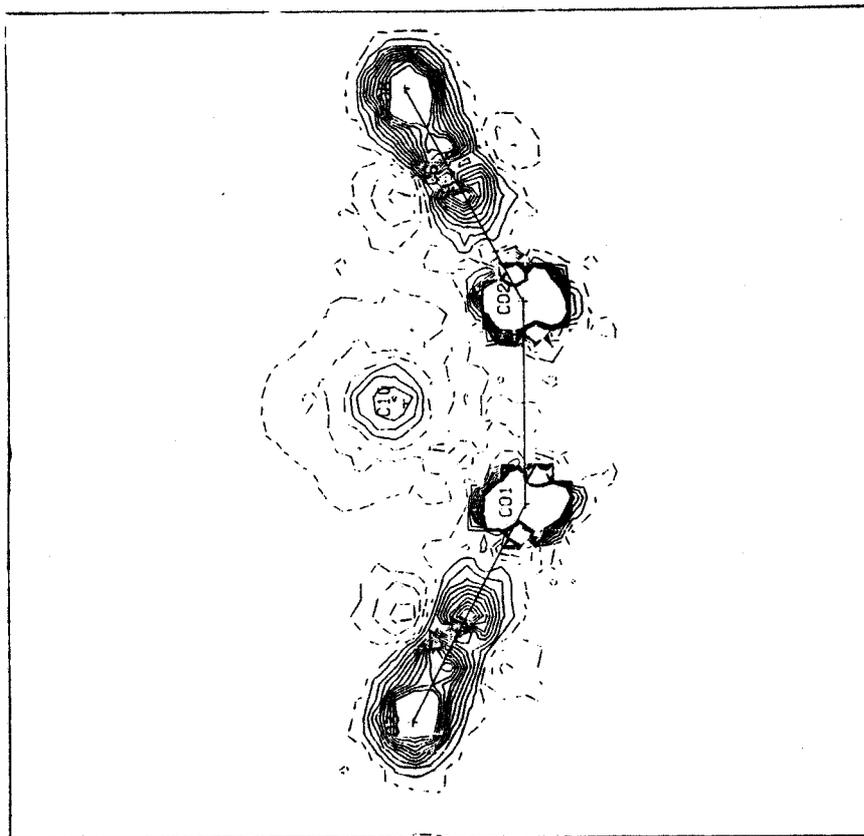


Figure IV-3 : Densité de déformation statique
dans le plan (Co₁, Co₂, C)
- Modèle 1 - pas de contours $0.1 e^{-3} / \text{Å}^3$

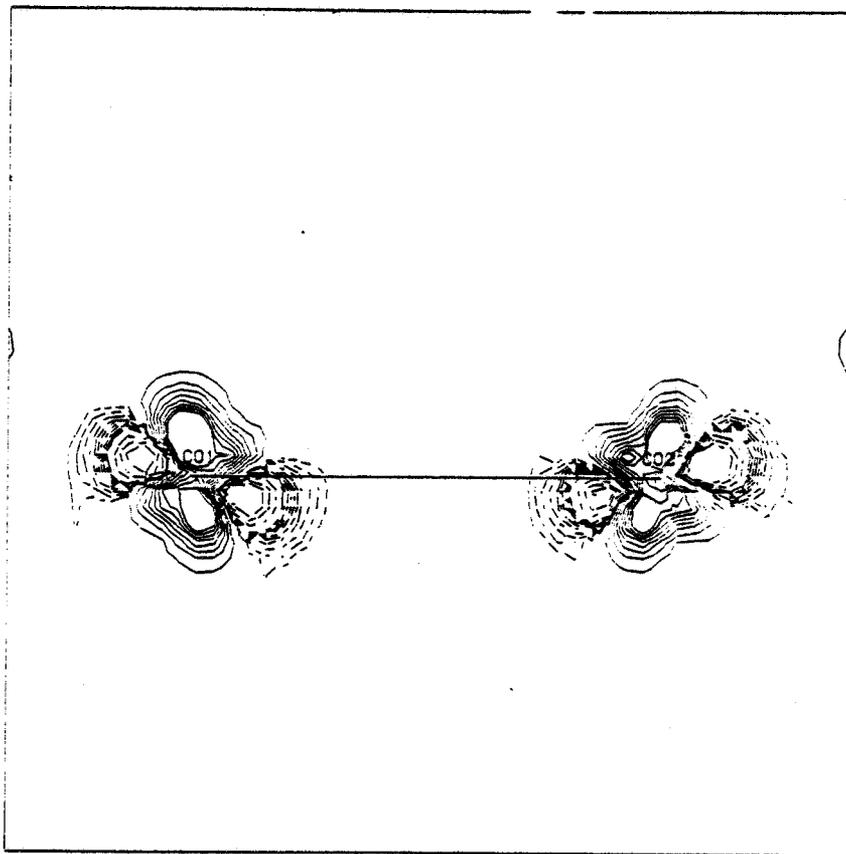


Figure IV-5 : Comme figure IV-3
avec un pas de contours $1 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

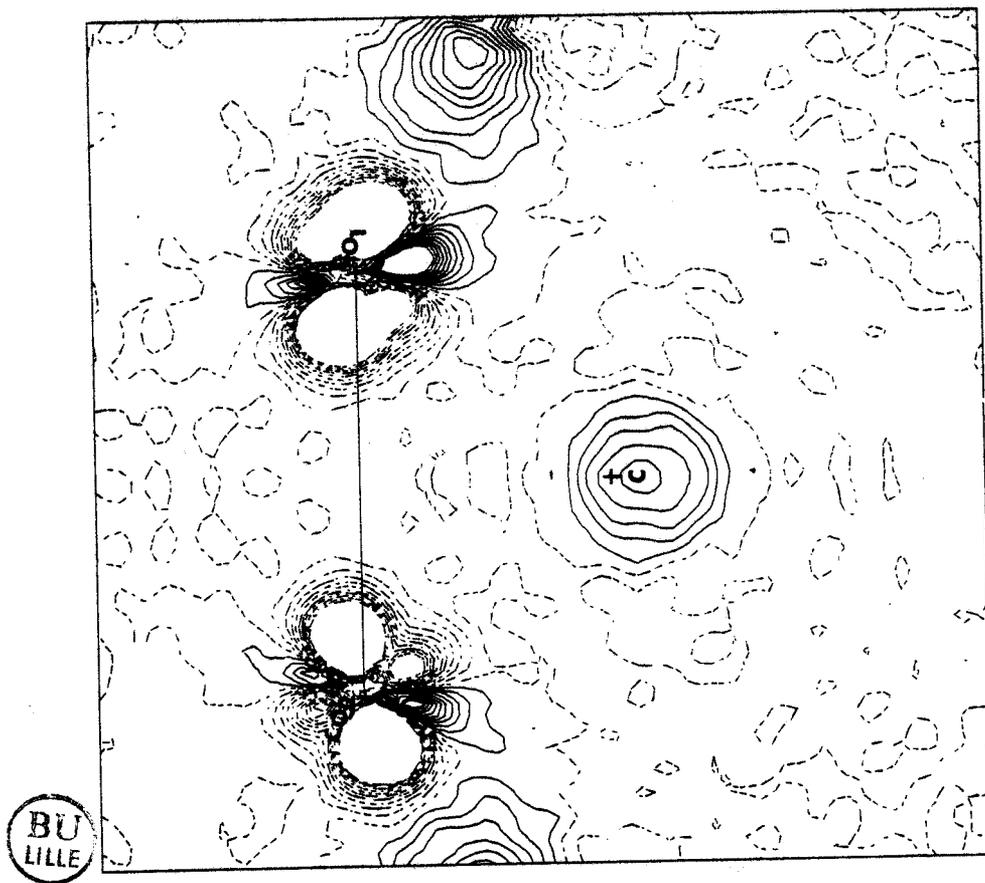


Figure IV-6 b : Comme figure IV-6 a



Figure IV-6 a : Même plan que IV-3
- Modèle 3 - pas de contours $0.1 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

La figure IV.5 met en évidence 4 lobes de densité électronique autour des atomes Co, dont la forme et l'orientation sont en accord (excepté la hauteur des pics) avec les cartes théoriques SCF (figures IV.22 et IV.25) ; seuls les 2 lobes les plus importants ont été mis en évidence dans les cartes de déformation X-XHO (figure III.14).

Les affinements avec le dernier modèle où les électrons $3d^7$ sont introduits dans le monopole 2, fournissent un coefficient κ' qui converge vers 1.19 et la figure IV.2 montre que la fonction radiale dans ce cas contracte beaucoup moins la densité électronique au niveau des Co ; les figures IV.6 présentent ainsi un bon accord avec la figure III.14, mais on note cependant de légères différences dans la forme et la hauteur des pics (Tableau IV.6).

$$b - \text{Plan } (C_{10}, C_{20}, \frac{Co_1 + Co_2}{2})$$

Les 3 modèles produisent des pics de déformation situés aux mêmes positions que ceux déterminés par la méthode X-XHO (figures IV.7, IV.8 et IV.9) ; on note cependant, d'une part une nette délocalisation de la densité électronique sur la partie plane de la molécule du dérivé acétylénique et, d'autre part, il apparaît sur les atomes C_{10} et C_{20} une concentration de la densité électronique. Cette dernière observation est en rapport avec un transfert de charge, des orbitales hybrides du métal vers les orbitales acceptrices Π^* de l'acétylène (phénomène de rétrodonation).

$$c - \text{Plan } (C_{10}, C_{20}, Co_2)$$

Ce plan ne sera étudié que pour le modèle 3 qui nous paraît le plus satisfaisant.

La figure IV.10 représentant ce plan est à comparer à la figure III.15. Cette carte révèle 2 pics de densité électronique de part et d'autre de l'atome métallique Co_2 , ainsi que 4 lobes négatifs autour de cet atome. Outre le pic décentré de la liaison acétylénique, on observe une déformation de la densité électronique du métal accentuée vers la liaison acétylénique, et qui serait en rapport avec le phénomène de donation en retour des orbitales du métal vers les orbitales acceptrices Π^* de l'acétylène.

Tableau IV.6 - Comparaison des hauteurs de pics

hauteur des pics ($e^-/\text{Å}^3$)	Méthode	X-XHO	modèle 3 statique	modèle 3 dynamique	calculs ab-initio
autour des atomes Co		0.2 ; 0.45	0.5 ; 1.2	1.5	2.0
C _{acet} -C _{acet}		0.45	0.50	0.35	0.50
C _o -C _{carbonyl}		0.5	0.80	0.40	0.90
C - O		0.5	0.90	0.40	0.60



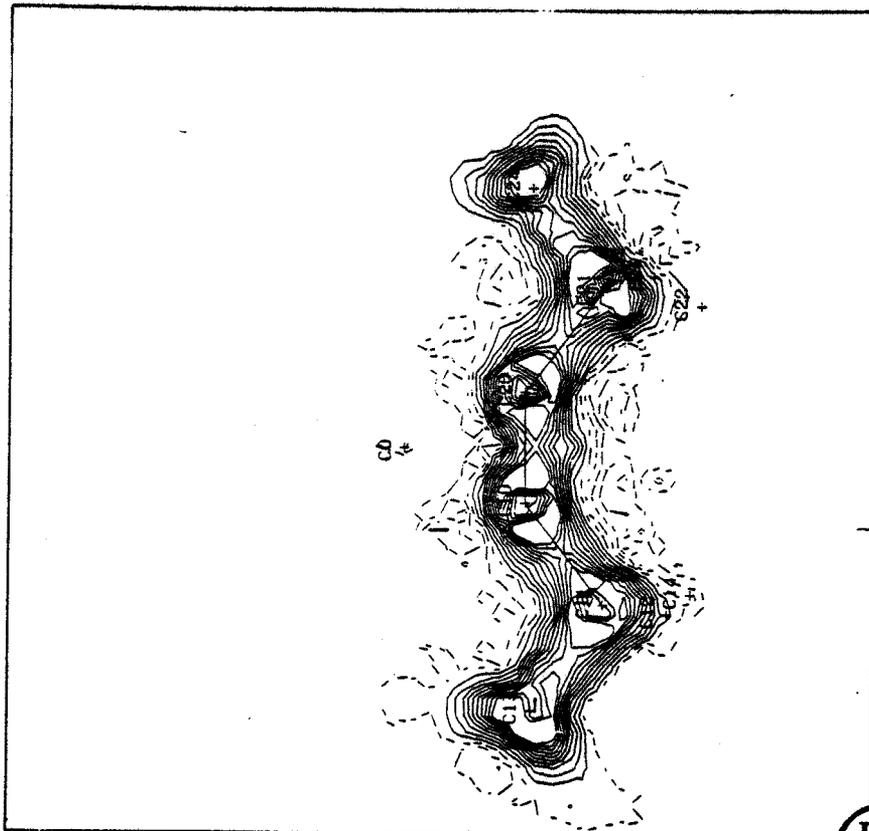


Figure IV.8 : Même plan que IV-7
- Modèle 2 -

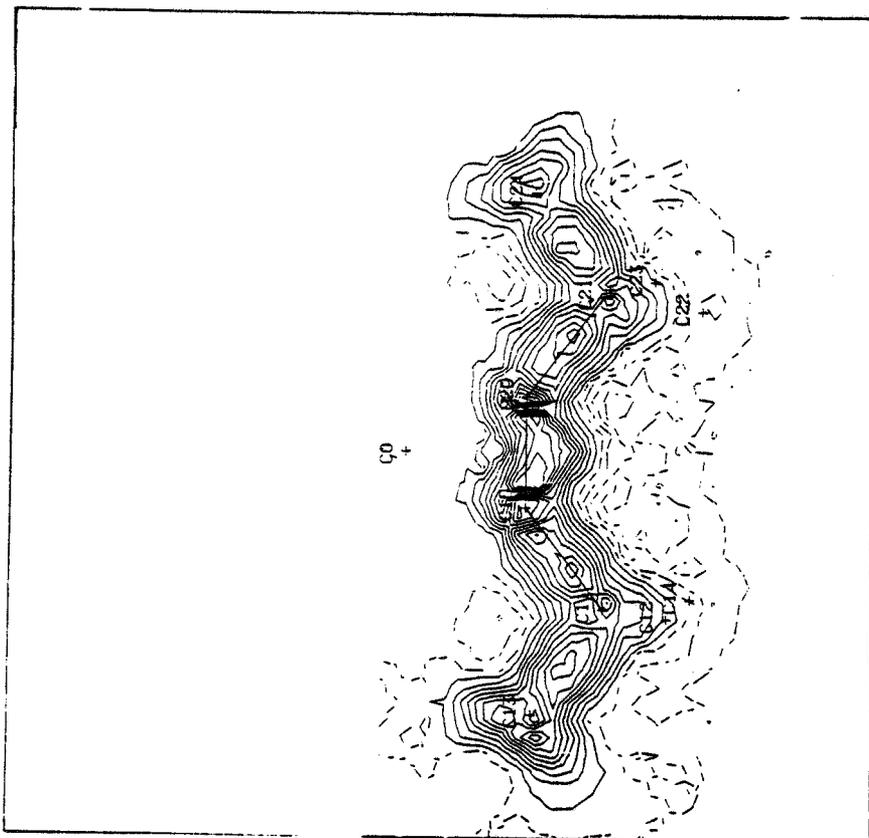


Figure IV-7 : Densité de déformation statique
dans le plan (C_{10}, C_{20}, C_o)
- Modèle 1 - pas de contours $0.05 e^{-3}/A^3$

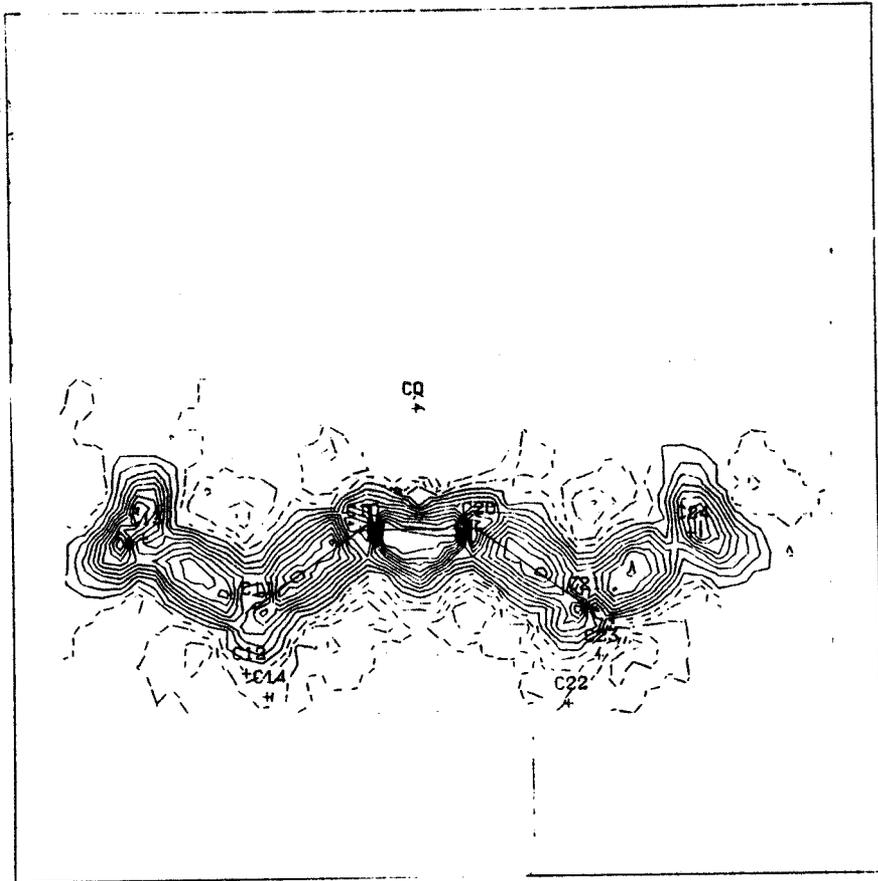


Figure IV-9 : Même plan que IV-7 - Modèle 3 -

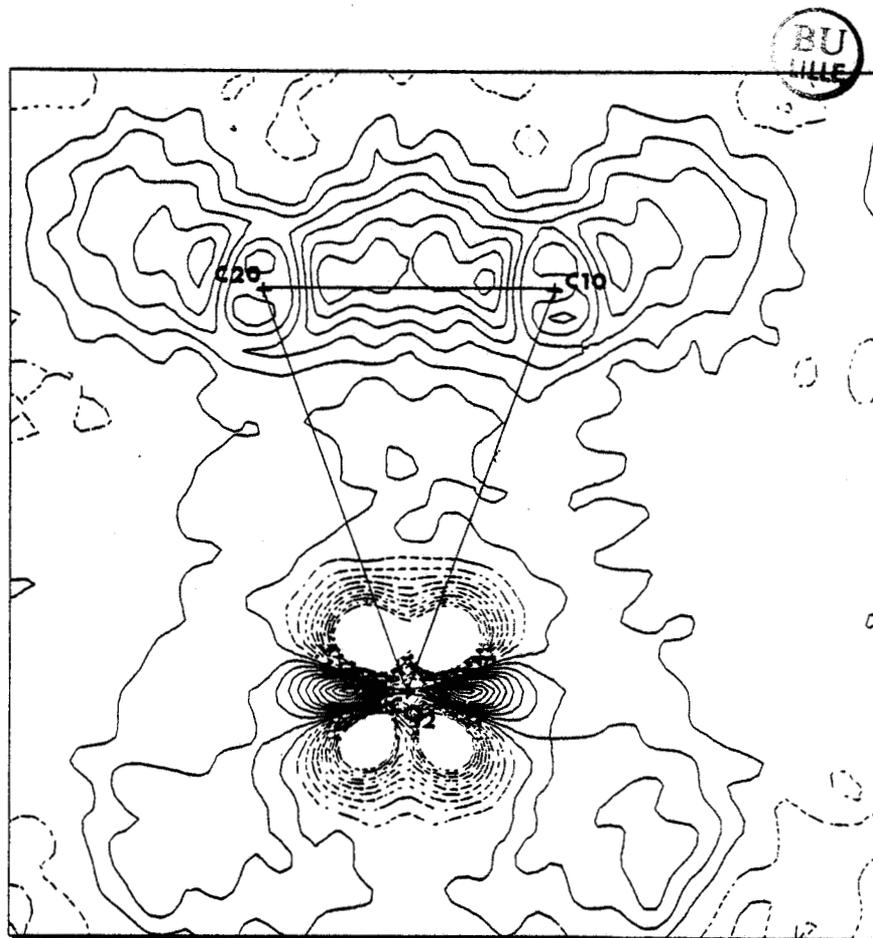


Figure IV-10 : Densité de déformation statique
dans le plan $(C_{10}-CO_2-C_{20})$ - Modèle 3 - pas de contours $0.1 e^{-\text{Å}^3}$

BU
LILLE

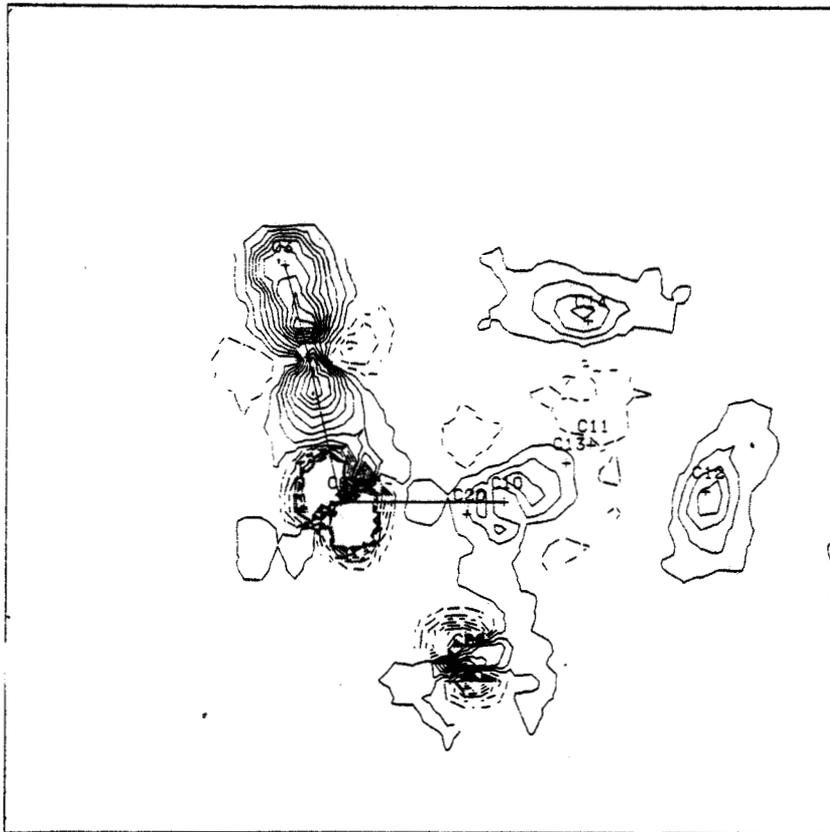


Figure IV-11 : Densité de déformation statique
dans le plan (C_{01}, C_{10}, C_3) - Modèle 3 - pas de contours $0.1 \text{ e}^{-}/\text{Å}^3$

d - Plan (Co, C_{acet}, C_{carbonyle})

La figure IV.11 montre un pic de densité très élargi du côté du métal et dont le maximum est fortement déplacé vers l'atome de carbone du groupement carbonyl. Ce schéma représente typiquement le phénomène de donation - back donation observé dans la liaison métal-carbonyl. Le doublet libre de l'oxygène du carbonyl est mal résolu, ceci étant dû aux contraintes imposées lors de l'affinement.

3.3. Cartes de déformation dynamiques (programmes NIELS et PNIELS)

Les premières cartes de déformation du modèle 3, déterminées par l'équation IV.2 indiquent une distribution électronique considérable autour des atomes Co ($6 e^-/\text{Å}^3$) (figures IV.12 et IV.16) alors qu'aucune différence significative n'est observée entre les figures IV.14 et III.11 au niveau de la liaison acétylénique.

On remarque sur la liste des facteurs de structure que les facteurs calculés à partir du modèle de déformation sont systématiquement supérieurs à ceux du modèle sphérique ; nous avons alors affiné le facteur d'échelle. La valeur trouvée ($k = 1.028$), bien que très proche de la valeur de départ ($k = 1$), conduit à un réarrangement de la distribution électronique (figures IV.13, IV.15 et IV.17). La figure IV.13 relative au plan (Co₁, Co₂, $\frac{C_{10}+C_{20}}{2}$) fait apparaître 2 lobes de densité autour des atomes Co, dont la forme et l'orientation ont été mises en évidence dans la déformation X-XHO (figure III.14), la hauteur des pics reste cependant importante ($1.5 e^-/\text{Å}^3$). Par contre la hauteur des pics des liaisons C_{acet} - C_{acet} (figure IV.15) ou C-O (figure IV.17) n'a pas changé.

Ces résultats soulignent une fois de plus les anomalies rencontrées au niveau des atomes Co, dans la déformation statique fournie par les modèles 1 et 2.

Le modèle 3 semble le mieux adapté pour décrire la densité autour des atomes de métal de transition, avec cependant certaines insuffisances :

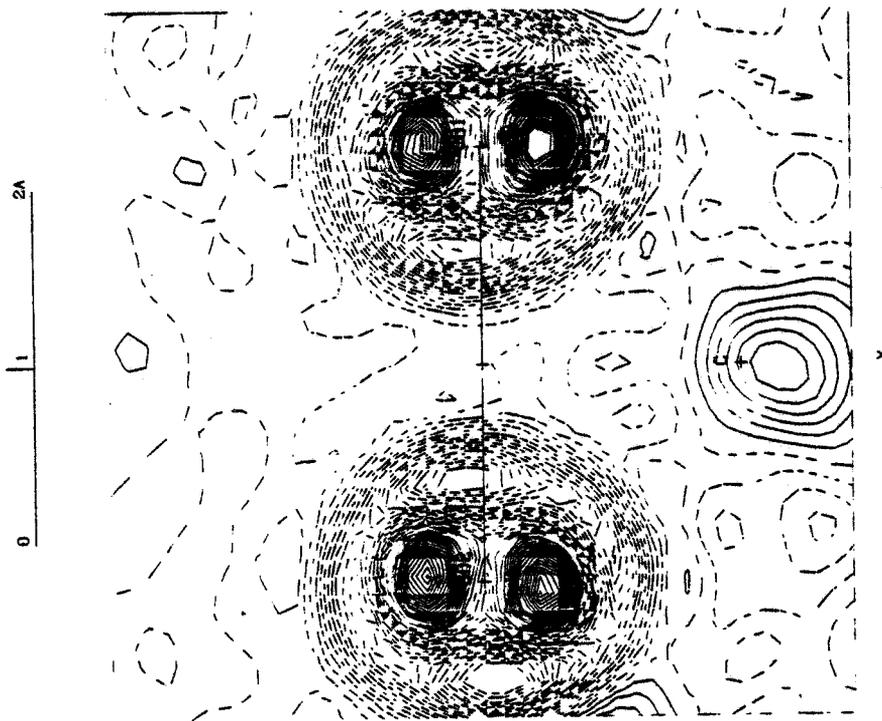


Figure IV-12 : Densité de déformation dynamique dans le plan (Co_1, Co_2, C) - Modèle 3 - pas de contours $0.05 e^{-\frac{3}{A}}$ ($k=1$)

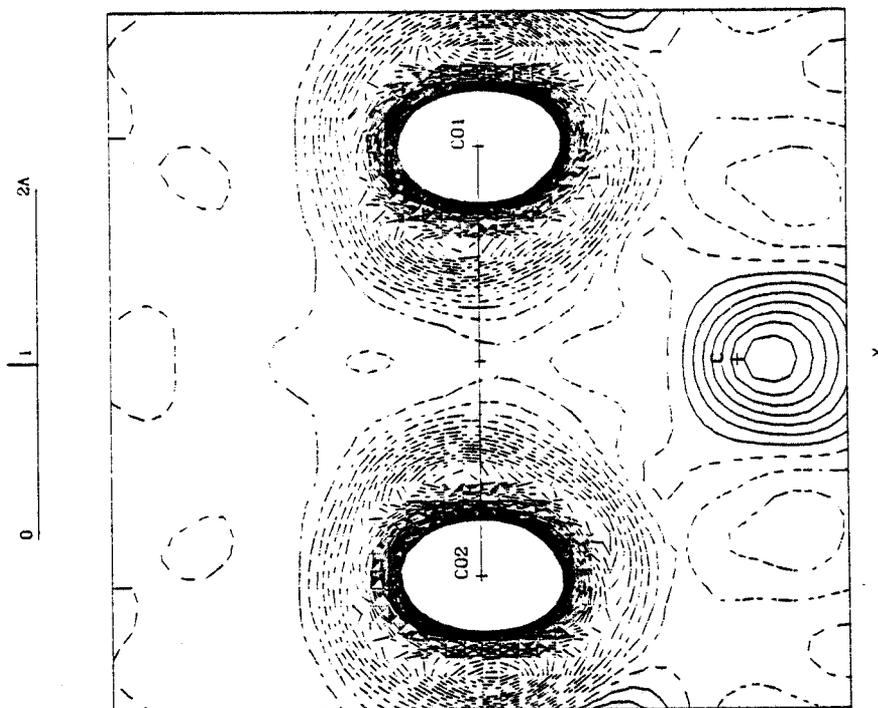


Figure IV-13 : Même plan que IV-12 ($k=1.028$)

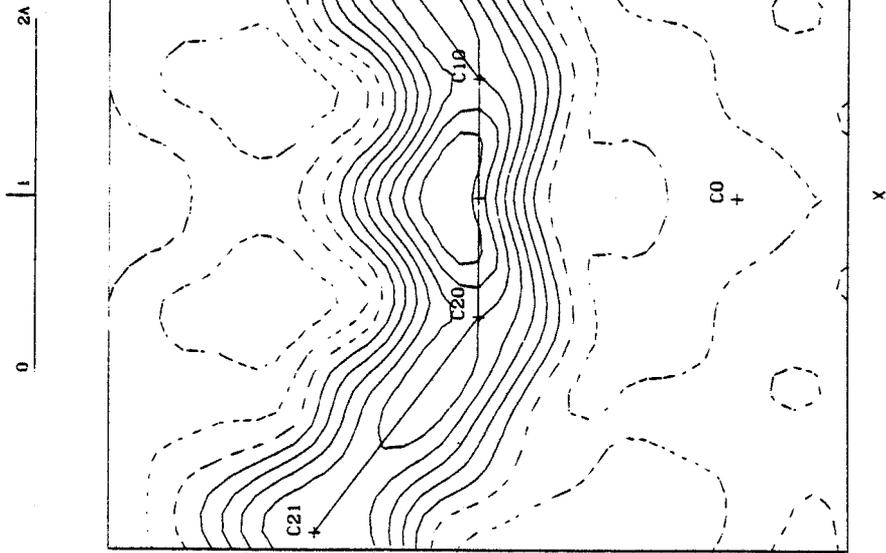


Figure IV-14 : Densité de déformation dynamique dans le plan (C_{10}, C_{20}, C_0) - Modèle 3 - pas de contours $0.05 e^{-\frac{\circ}{A^3}}$; $(k=1)$

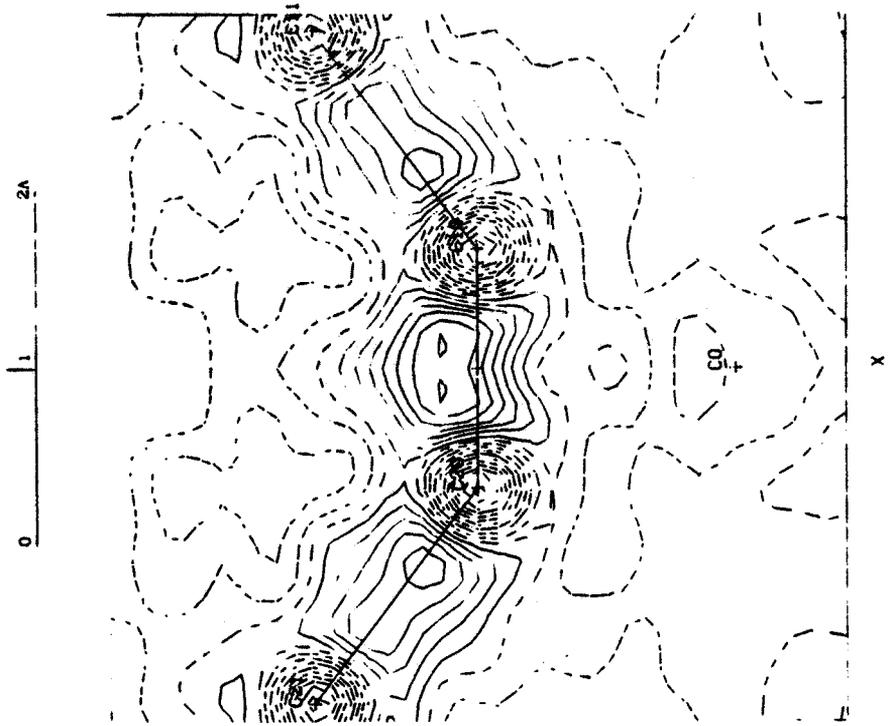


Figure IV-15 : Même plan que IV-14 ; $(k=1.028)$



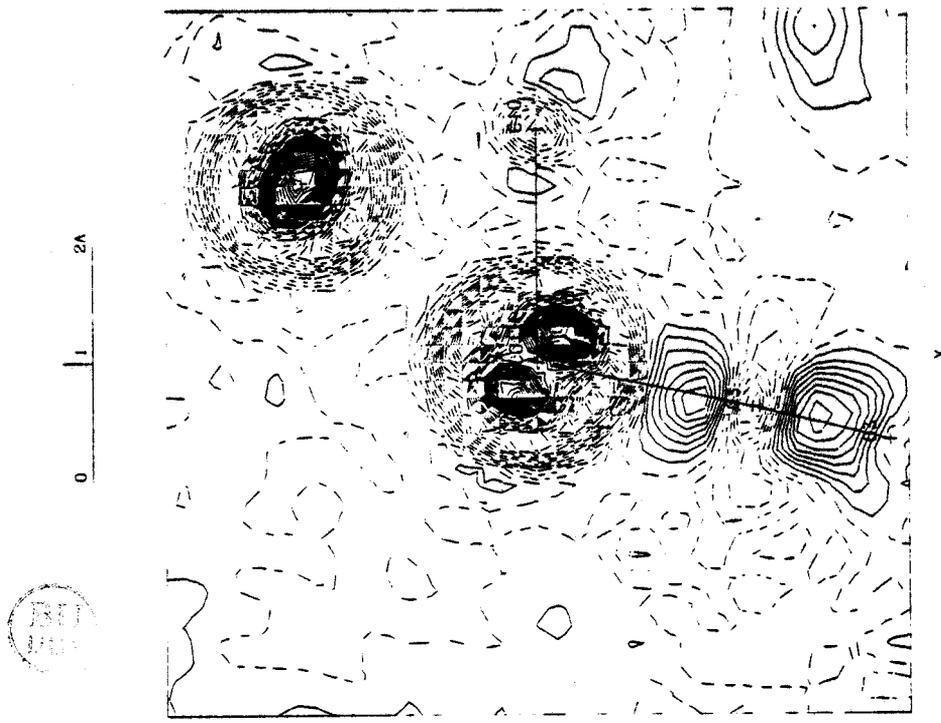


Figure IV-17 : Même plan que IV-16 ; ($k=1.028$)

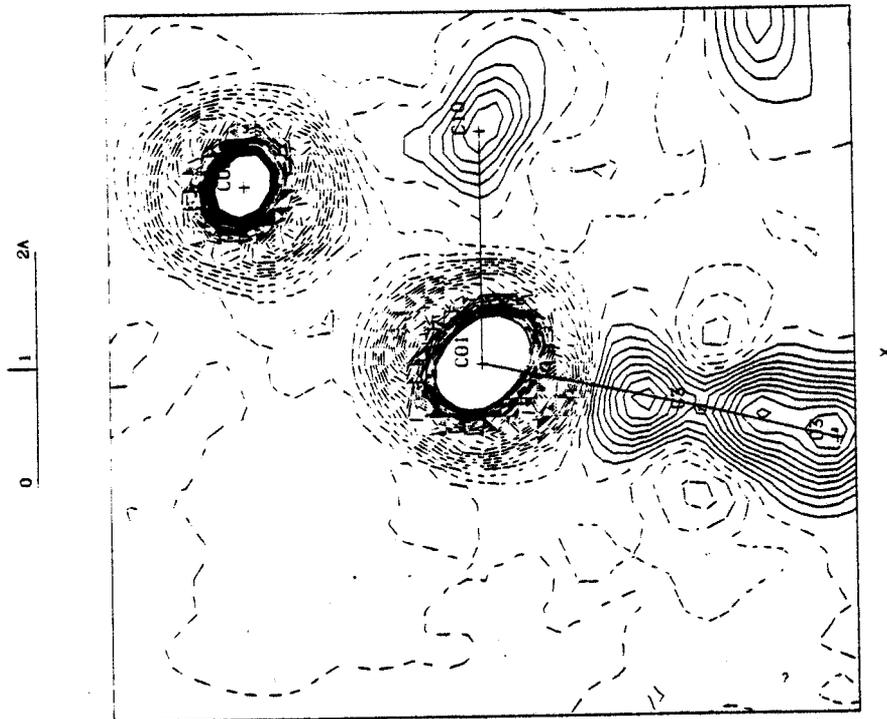


Figure IV-16 : Densité de déformation dynamique dans le plan (C_3, CO_1, C_{10})

- Modèle 3 - pas de contours $0.05 e^-/A^3$; ($k=1$)

- les calculs ont été effectués avec les mêmes coefficients ξ_1 des fonctions radiales pour un même type d'atome ($\xi_1 = 7$ pour chaque multipole de C_0 par exemple) ce qui ne correspond pas à la réalité ;

- les fonctions radiales employées (équation II.27) manquent de flexibilité et n'ont pas une portée suffisante pour rendre compte de tous les détails de la répartition de la densité électronique dans le cristal ;

- enfin, la résolution maximum $\frac{\lambda}{2} \approx 0.35 \text{ \AA}$ ne permet pas d'obtenir l'information tout près des atomes (particulièrement pour les atomes C_0).

Toutefois, d'un point de vue qualitatif, les résultats sont satisfaisants et il y a accord avec les cartes de déformation expérimentales.

3.4. Cartes de densité résiduelles (uniquement pour le modèle 3)

a - Plan ($C_{10}, C_{20}, \frac{C_{01} + C_{02}}{2}$) (figure IV.18)

Ce plan montre qu'il subsiste des pics de densité électronique non négligeables particulièrement au niveau de la liaison acétylénique et la liaison $C_{20}-C_{21}$, où la hauteur est de l'ordre de 0.10 à 0.15 $e^-/\text{\AA}^3$.

Hors de ces zones, on voit apparaître quelques pics de hauteur plus importante ($0.20 e^-/\text{\AA}^3$) ; ces valeurs ne sont pas supérieures à celles observées dans la littérature sur des molécules organiques de petites tailles et proviennent certainement des erreurs systématiques et de certaines réflexions mal mesurées. Au niveau des atomes, on remarque qu'il ne subsiste plus de densité résiduelle.

b - Plan ($C_{01}, C_{02}, \frac{C_{10} + C_{20}}{2}$) (figure IV.19)

Dans ce plan, on note essentiellement des pics de hauteur variant de 0.15 à 0.30 $e^-/\text{\AA}^3$ localisés dans un rayon de 0.85 \AA autour du noyau de C_0 ; ces pics témoignent de l'insuffisance du modèle pour décrire la densité électronique dans ces zones ; en effet, la portée de la fonction radiale

BU
LILLE

0 1 2Å

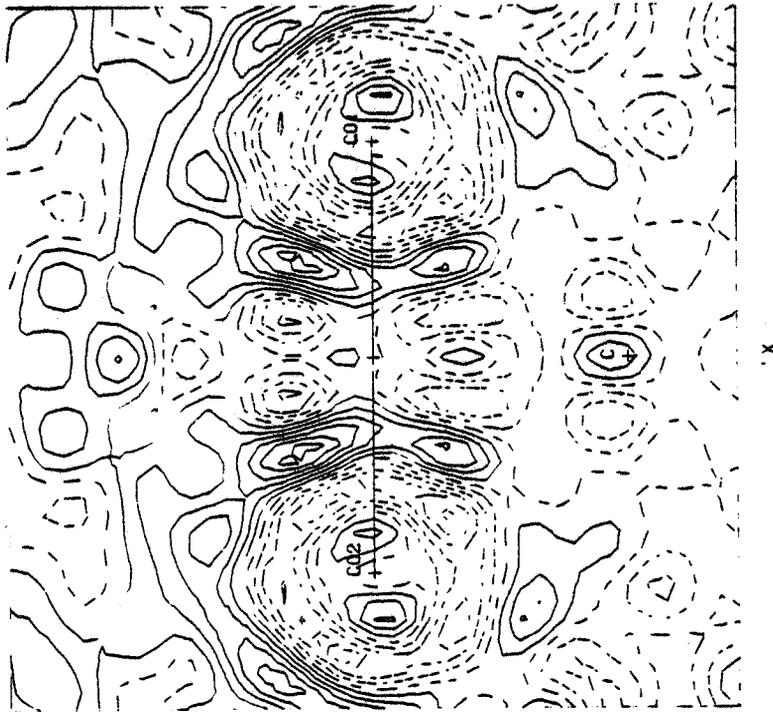


Figure IV-19 : Densité résiduelle
dans le plan (Co₁, Co₂, C)

- Modèle 3 - pas de contours 0.05 e⁻/Å³

0 1 2Å

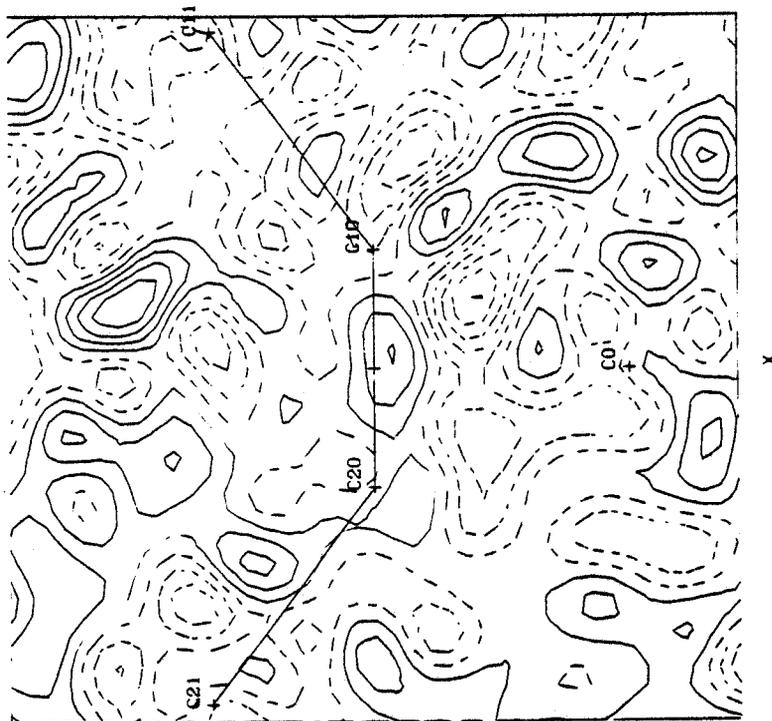


Figure IV-18 : Densité résiduelle
dans le plan (C₁₀, C₂₀, Co)

- Modèle 3 - pas de contours 0.05 e⁻/Å³

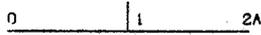


Figure IV-20 : Densité résiduelle dans le plan (C_3, Co_1, C_{10})
- Modèle 3 - pas de contours $0.05 e^{-/A^3}$

relative à chaque multipole de Co est restreinte à la valeur 0.48 Å pour le modèle 3 (figure IV.2). Les pics résiduels situés à 0.25 Å de l'atome Co sont probablement dus au manque de résolution ($0.25 \text{ Å} < \frac{\lambda}{2}$); ils restent cependant de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

c - Plan (C₁₀, Co₁, C₃) (figure IV.20)

Dans ce plan, outre les pics résiduels autour du Cobalt, lesquels ont été observés dans le plan précédent, on constate qu'au niveau des carbonyles, la fonction de déformation rend bien compte de la densité électronique, les faibles pics (de l'ordre de $0.1 \text{ e}^-/\text{Å}^3$) distribués çà et là sont dus certainement aux erreurs expérimentales.

4. Population des orbitales d des atomes de Cobalt

Les relations entre les populations $P_{1m\pm}$ des multipoles et les coefficients d'occupation des orbitales d peuvent être résumées par une matrice de passage \tilde{M} , réductible selon la symétrie locale utilisée (Holladay, Leung et Coppens, 1983) (Annexe 3).

4.1. Densité électronique en terme d'orbitales atomiques

La densité des électrons d peut être exprimée en fonction d'orbitales d_i :

$$\rho_d = \sum_{i=1}^5 P_i d_i^2 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j>i}^5 P_{ij} d_i d_j \quad (\text{IV.6})$$

$$\text{où } d_i = R(r) Y_{1m\pm}$$

Dans le cas d'atomes isolés, les termes croisés $d_i d_j$ n'apparaissent pas. L'expression IV.6 correspond au cas du groupe de symétrie $\bar{1}$.

4.2. Densité électronique en terme de fonctions multipolaires

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{coeur}}(\vec{r}) + P_v \rho_{\text{valence}}(\kappa r) + \sum_{l=0}^4 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{1m\pm} Y_{1m\pm} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \quad (\text{IV.7})$$

Cette expression est utilisée lors de la procédure d'affinements par moindres carrés, au cours desquels les paramètres κ , κ' , P_V et $P_{1m\pm}$ sont déterminés.

Pour un métal de transition, la densité des électrons d sera décrite par les 2 derniers termes de l'équation IV.7 :

$$\rho_d = P_V \rho_V(\kappa r) + \sum_{l=0}^4 \left\{ R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{1m\pm} Y_{1m\pm} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \right\} \quad (\text{IV.8})$$

4.3. Relation entre les coefficients des orbitales atomiques et les populations des multipoles

L'expression IV.6 peut être exprimée sous forme de combinaison linéaire d'harmoniques sphériques (Annexe 3) ; par la suite, par analogie avec l'équation IV.8, nous pouvons déduire une relation entre les coefficients P_i , P_{ij} et les populations $P_{1m\pm}$. Nous pouvons ainsi écrire :

$$\vec{P}_{1m\pm} = \tilde{M} \vec{P}_i \quad (\text{IV.9})$$

et nous aboutissons alors aux coefficients d'occupation P_i des orbitales d par l'intermédiaire des populations $P_{1m\pm}$ déterminées par les affinements multipolaires :

$$\vec{P}_i = \tilde{M}^{-1} \vec{P}_{1m\pm} \quad (\text{IV.10})$$

où \tilde{M}^{-1} est la matrice inverse de \tilde{M} ; \tilde{M}^{-1} est donnée en annexe 3.

Cette relation n'est valable que si l'on suppose au préalable que les orbitales d du métal peuvent être représentées par des fonctions de type Slater et que l'on est dans l'approximation du champ cristallin.

La matrice \tilde{M}^{-1} donnée en tableau IV.7 et qui correspond au groupe ponctuel C_{2v} a permis de déterminer l'occupation des orbitales d (Tableau IV.8).

4.4. Coefficients de population des orbitales d des atomes de Cobalt

Les valeurs de ces coefficients sont reportées dans le tableau IV.8 pour nos 3 modèles. Ces résultats font apparaître un dépeuplement des orbitales

Tableau IV.8 - Population des orbitales d des atomes de Cobalt

	Modèle 1		Modèle 2		Modèle 3		Calculs ab-initio Co ₁ , Co ₂	modèle sphérique
	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₂	Co ₁	Co ₂		
dz ²	1.19 (16,4%)	1.13 (15,6%)	1.24 (15,6%)	1.19 (14,9%)	0.968(15,4%)	0.961(15,2%)	1.49 (18,9%)	1.40 (20 %)
dxz	1.48 (20,4%)	1.34 (18,5%)	1.66 (20,9%)	1.48 (18,5%)	1.23 (19,6%)	1.12 (17,7%)	1.78 (22,7%)	1.40 (20 %)
dyz	1.29 (17,8%)	1.32 (18,2%)	1.34 (16,8%)	1.40 (17,6%)	1.09 (17,3%)	1.16 (18,4%)	1.18 (15,0%)	1.40 (20 %)
dx ² -y ²	1.76 (24,3%)	1.77 (24,2%)	2.00 (25,1%)	2.00 (25,1%)	1.59 (25,3%)	1.57 (24,9%)	1.85 (23,5%)	1.40 (20 %)
dxy	1.52 (21,0%)	1.69 (23,3%)	1.71 (21,5%)	1.90 (23,8%)	1.40 (22,3%)	1.49 (23,6%)	1.55 (19,7%)	1.40 (20 %)



dz^2 lesquelles sont orientées suivant l'axe (Co_1, Co_2) ; ceci en désaccord avec l'absence de pics entre les atomes Co et nous incite à penser que malgré le caractère diamagnétique du complexe métallique, les interactions Co-Co demeurent assez faibles. Par ailleurs, la donation en électron se fait du ligand vers le métal ; par conséquent, elle fait intervenir des orbitales d peu peuplées de façon à compléter l'environnement électronique du métal. Par contre, la rétrodonation se fait du métal vers le ligand et s'effectue par l'intermédiaire des orbitales d fortement peuplées. Dans le cas présent, l'orbitale dxy participe effectivement à la rétrodonation, de même que l'orbitale dxz. L'orbitale dyz est relativement dépeuplée et participerait au phénomène de donation.

Le cas de l'orbitale dx^2-y^2 est particulier : cette orbitale ne participe en fait à aucune interaction de donation ou de rétrodonation (M. Bernard, 1985). Le Cobalt neutre étant un atome riche en électrons, l'orbitale dx^2-y^2 interviendrait simplement comme "réservoir" d'électrons.

B - CALCULS LCAO-MO-SCF-CI SUR LE COMPOSE $Co_2(CO)_6 C_2 H_2$

Les calculs de la fonction d'onde électronique dans le système modélisé : $Co_2(CO)_6 C_2 H_2$ ont été effectués par Marc Bénard, du Laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg que dirige le Professeur A. Veillard, utilisant la méthode LCAO-SCF (chaîne de programmes ASTERIX), méthode développée au chapitre II.

Les résultats de cette étude sont à comparer avec nos résultats, notamment ceux de la déformation statique.

1. Calcul de l'énergie SCF

Les bases contractées [5s, 3p, 3d] pour les atomes Co, [3s, 2p] pour les atomes C et O et [2s] pour les atomes d'hydrogène ont été utilisées ; elles proviennent des bases étendues (double zeta) : (13s, 8p, 6d), (9s, 5p) et (4s) respectivement. Par exemple une base (9s, 5p) contractée [3s, 2p] signifie que les 9 GTO de type (1s) et les 5 GTO de type (2p) ont été regroupées en 3 CGTO de type (1s) et 2 CGTO de type (2p).

Les tableaux IV.9 donnent les valeurs des exposants ξ utilisés ainsi que les coefficients des AO de contraction.

La base du système $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{H}_2$ comporte 188 MO dont 76 doublement occupées. Ainsi, les 152 électrons de la molécule se placent dans ces 76 MO que l'on notera a_1, b_1, a_2, b_2 à cause de leur appartenance à la représentation irréductible du groupe de symétrie C_{2v} de la molécule idéalisée.

A la 13ème itération, au bout de laquelle le calcul a été arrêté, l'énergie SCF fournie est :

$$E_{\text{SCF}} = - 3509, 3680 \text{ u.a. (unités atomiques)}$$

Le tableau IV.10 fournit l'énergie des 76 MO par valeurs décroissantes. L'énergie de la première MO non occupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital) est :

$$E_{\text{LUMO}} = 0,06549 \text{ u.a.}$$

2. Calcul de l'énergie avec interaction de configurations (E_{CI})

Le calcul CI a été limité aux MO occupées et virtuelles de poids significatif d'orbitales 3d du métal. Ce nombre d'orbitales (orbitales actives) a été restreint à 34 MO (19 occupées et 15 virtuelles), alors que la base totale des orbitales de valence du système représentait 76 MO.

Toutes les excitations simples et doubles par rapport à la configuration fondamentale SCF ont été générées sur la base des 34 MO actives pour donner 10 400 configurations.

D'autre part, toutes les excitations se rapportent à la configuration fondamentale SCF, par conséquent, il s'agit là d'un développement CI par rapport à un état de référence unique.

Ce type de calcul n'est justifié que si le poids de l'état fondamental est largement prépondérant dans le développement CI. Dans le cas présent, ce poids est de 77 % ce qui justifie le calcul à une seule référence. L'énergie CI fournie est :

$$E_{\text{CI}} = - 3509,6584 \text{ u.a.}$$

Tableau IV.9 - Base de Gaussiennes contractée relative à l'atome Co

Orbitale	ξ	Coefficient normalisé	Numéro de la CGTO
s	231664,00	$0,3783 \cdot 10^{-3}$	1
s	34037,40	$0,3036 \cdot 10^{-2}$	1
s	7496,53	$0,1652 \cdot 10^{-1}$	1
s	2036,69	$0,6930 \cdot 10^{-1}$	1
s	635,10	0,2200	1
s	218,71	0,4445	1
s	80,03	0,3833	1
s	20,97	0,3948	2
s	8,82	0,6367	2
s	2,35	0,4643	3
s	0,94	0,5727	3
s	0,13	1,000	4
s	0,05	1,000	5
p	701,58	$0,1248 \cdot 10^{-1}$	6
p	166,26	$0,8785 \cdot 10^{-1}$	6
p	53,28	0,3063	6
p	19,56	0,5044	6
p	7,45	0,2703	6
p	2,58	0,6240	7
p	0,83	0,4625	7
p	0,15	1,000	8
d	39,07	$0,3759 \cdot 10^{-1}$	9
d	10,74	0,1957	9
d	3,53	0,4523	9
d	1,13	0,5559	9
d	0,31	1,000	10
d	0,10	1,000	11

Tableau IV.9 (Suite)

Base de Gaussiennes contractée relative à l'atome C

Orbitale	ξ	Coefficient normalisé	Numéro de la CGTO
s	4240,31	$0,1216 \cdot 10^{-2}$	1
s	637,78	$0,9284 \cdot 10^{-2}$	1
s	146,74	$0,4533 \cdot 10^{-1}$	1
s	42,53	0,1551	1
s	14,18	0,3585	1
s	5,17	0,4347	1
s	2,00	0,1495	1
s	0,49	1,0000	2
s	0,15	1,0000	3
p	18,09	$0,1865 \cdot 10^{-1}$	4
p	3,98	0,1158	4
p	1,14	0,3841	4
p	0,36	0,6409	4
p	0,11	1,0000	5



Base de Gaussiennes contractée relative à l'atome O

Orbitale	ξ	Coefficient normalisé	Numéro de la CGTO
s	8046,16	$0,1132 \cdot 10^{-2}$	1
s	1211,98	$0,8657 \cdot 10^{-2}$	1
s	279,52	$0,4238 \cdot 10^{-1}$	1
s	80,93	0,1478	1
s	26,93	0,3521	1
s	9,84	0,4385	1
s	3,83	0,1611	1
s	0,95	1,0000	2
s	0,29	1,0000	3
p	34,90	$0,1991 \cdot 10^{-1}$	4
p	7,84	0,1252	4
p	2,30	0,3932	4
p	0,72	0,6268	4
p	0,21	1,0000	5

Tableau IV.9 (Suite)

Base de Gaussiennes contractée relative à l'atome H

Orbitale	ξ	Coefficient normalisé	Numéro de la CGTO
s	13,36	$0,3282 \cdot 10^{-1}$	1
s	2,01	0,2312	1
s	0,45	0,8172	1
s	0,12	1,0000	2



Tableau IV.10 - Energie LCGO-MO-SCF des orbitales moléculaires dans $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \text{C}_2 \text{H}_2$



OM	Energie en ua
1a ₁	-282,845
1b ₂	-282,845
2b ₁	-34,1943
2a ₁	-34,1936
3b ₁	-30,2376
3a ₁	-30,2375
4a ₁	-30,2263
4b ₁	-30,2263
1a ₂	-30,2222
1b ₂	-30,2222
5a ₁	-20,6994
5b ₁	-20,6994
6a ₁	-20,6618
6b ₁	-20,6618
2a ₂	-20,6618
2b ₂	-20,6618
7a ₁	-11,4359
7b ₁	-11,4359
3a ₂	-11,4359
8a ₁	-11,4081
8b ₁	-11,4081
3b ₂	-11,4081
9a ₁	-11,2495
4b ₂	-11,2479
10a ₁	-4,2652

OM	Energie en ua
9b ₁	-4,2646
11a ₁	-2,9027
10b ₁	-2,8983
12a ₁	-2,8961
11b ₁	-2,8942
4a ₂	-2,8887
5b ₂	-2,8876
12b ₁	-1,5732
13a ₁	-1,5732
6b ₂	-1,5376
14a ₁	-1,5375
5a ₂	-1,5362
13b ₁	-1,5360
15a ₁	-1,0335
14b ₁	-0,82635
16a ₁	-0,82614
17a ₁	-0,80295
15b ₁	-0,79520
7b ₂	-0,79210
6a ₂	-0,78710
8b ₂	-0,74980
18a ₁	-0,70770
16b ₁	-0,70495
19a ₁	-0,70209
9b ₂	-0,69808

OM	Energie en ua
7a ₂	-0,69623
17b ₁	-0,69524
20a ₁	-0,68025
21a ₁	-0,67752
10b ₂	-0,67671
18b ₁	-0,66691
22a ₁	-0,66631
11b ₂	-0,65492
8a ₂	-0,65491
19b ₁	-0,64993
9a ₂	-0,64845
23a ₁	-0,64436
12b ₂	-0,64356
20b ₁	-0,63775
10a ₂	-0,62843
24a ₁	-0,59057
21b ₁	-0,56961
13b ₂	-0,56439
11a ₁	-0,54304
22b ₁	-0,52509
25a ₁	-0,49838
23b ₁	-0,41235
26a ₁	-0,40039
14b ₂	-0,39341
12a ₂	-0,33484
27a ₁	-0,24588

3. Analyse de population

Le calcul de la population de chacune des orbitales actives a été effectué après CI ; pour les orbitales occupées, la population est donnée par :

$$P_a = 2 \left(1 - \sum_{i=1}^{10400} C_i^2 \alpha_a \right)$$

où C_i représente le coefficient du vecteur correspondant à la configuration i et

$$\alpha_a = \begin{cases} 1 & \text{si la configuration } i \text{ est une excitation à partir de } a \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Pour les orbitales virtuelles nous avons :

$$P_b = 2 \sum_{i=1}^{10400} C_i^2 \alpha_b$$

$$\text{où } \alpha_b = \begin{cases} 1 & \text{si } i \text{ représente une excitation vers } b \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

On obtient ainsi un jeu de 19 orbitales "fortement occupées" (doublement occupées dans la configuration SCF) et un jeu de 15 orbitales "faiblement occupées" (virtuelles dans la configuration SCF).

Ces nombres d'occupation permettent alors d'aboutir aux populations des orbitales d (Tableau IV.11). Les populations atomiques totales sont reportées dans le tableau IV.12.

Le développement CI effectué ne prétend pas fournir une part importante de l'énergie de corrélation, ni même une description quantitative de la distribution électronique, en raison de la restriction du nombre de MO actives prises en compte : un développement d'intérêt quantitatif devrait utiliser des orbitales virtuelles diffuses d'ordre supérieur (4d et 5d pour le métal).

Le rôle essentiel de ce CI était de montrer qu'il n'existait pas d'effet considérable de corrélation, susceptible de remettre en cause la description du système au niveau SCF, ou de modifier qualitativement la distribution de la densité électronique.

Tableau IV.11 - Population des orbitales d

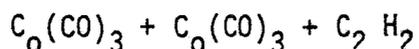
Orbitales	avec fonction d'onde SCF	avec fonction d'onde CI
dz^2	1.500	1.495
dyz	1.183	1.177
dxz	1.787	1.767
dx^2-y^2	1.858	1.850
dxy	1.549	1.530

Tableau IV.12 - Population atomique totale

Atomes	SCF	CI
Co ₁ ,Co ₂	26.798	26.735
C ₃ ,C ₆	5.671	5.698
C ₁ ,C ₂ , C ₄ ,C ₅	5.818	5.835
C ₁₀ ,C ₂₀	6.211	6.217
O ₃ ,O ₆	8.244	8.246
O ₁ ,O ₂ , O ₄ ,O ₅	8.260	8.257
Hydrogène	0.920	0.918

4. Cartes de densité de déformation

La densité de déformation a été calculée en utilisant comme système de référence d'une part la promolécule et d'autre part la superposition des 3 fragments :



La densité de déformation CI par rapport à la promolécule est définie par :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{CI}}(\vec{r}) - \rho_{\text{promolécule}}(\vec{r})$$

La détermination de la densité $\rho_{\text{promolécule}}$ s'effectue par un calcul LCAO-SCF pour chaque atome isolé et, à partir de la fonction d'onde de chaque atome, la densité de la promolécule est calculée en additionnant toutes les densités atomiques. Les figures IV.21, IV.22, IV.23 représentent les cartes $\Delta\rho_{\text{CI}}(\vec{r})$; on y retrouve les pics de déformation déjà observés (figures III.11, III.14, III.15).

Ces cartes ne peuvent être comparées qualitativement qu'avec les cartes de densité statiques. La figure IV.21 révèle l'existence de 2 lobes supplémentaires autour des atomes C_0 ; ces lobes n'ont pas été mis en évidence dans les cartes statiques du meilleur modèle, de même dans les cartes expérimentales. Dans les deux premiers modèles où les électrons $3d^7$ sont incorporés au monopole 1, le coefficient κ' des fonctions de déformation prend une valeur très importante (1.4, 1.6) (Tableau IV.5.b). Cette contraction de la densité de déformation vers le noyau de l'atome Co se manifeste alors par 4 lobes très proches de ceux des cartes théoriques (figure IV.21) mais avec une hauteur de pic de l'ordre de 6 à 8 $\text{e}^-/\text{Å}^3$, c'est-à-dire beaucoup trop importante. Cette divergence du coefficient κ' (pour les 2 premiers modèles) est en relation certainement avec la faible résolution de notre spectre de rayons X. Le fait d'introduire les électrons $3d^7$ dans le monopole 2 (modèle 3) impose une contrainte très importante sur le facteur κ' d'où sa valeur peu élevée (1.19) avec un pic maximum de densité de 1.2 $\text{e}^-/\text{Å}^3$ au niveau des Co, proche de la valeur obtenue par M. Bénard.

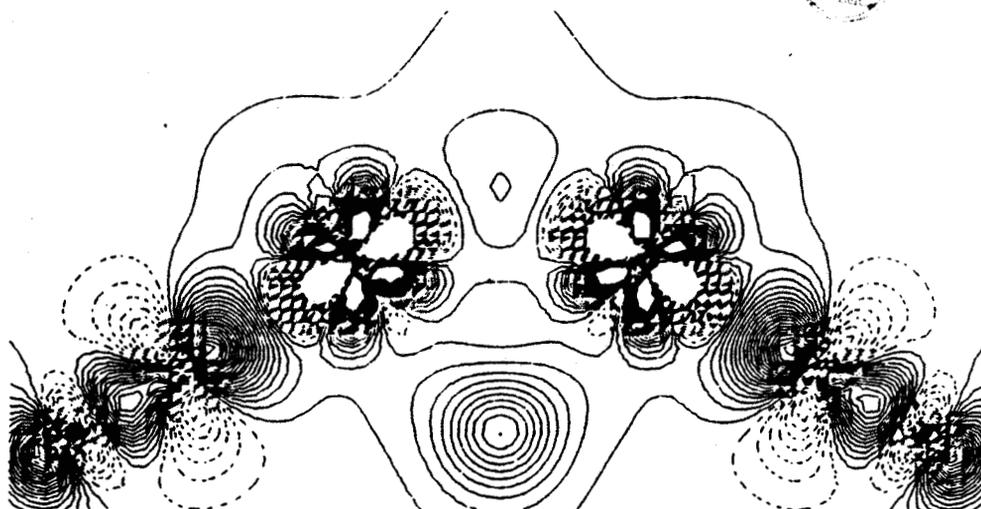


Figure IV-21 : Densité de déformation CI par rapport à la promolécule dans le plan (Co_1, Co_2, C) ; pas de contours $0.05 e^-/\text{Å}^3$

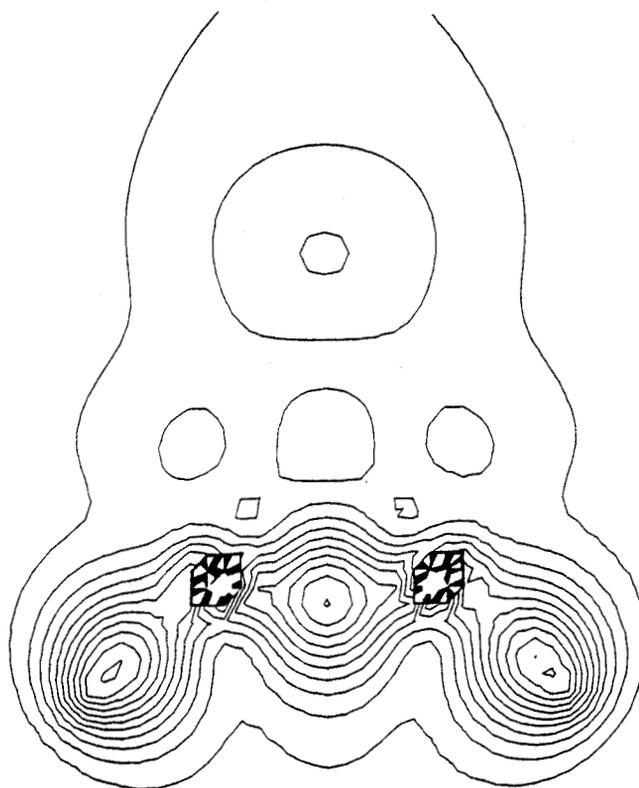


Figure IV-22 : Densité de déformation CI par rapport à la promolécule dans le plan (C_{10}, C_{20}, Co) ; pas de contours $0.05 e^-/\text{Å}^3$

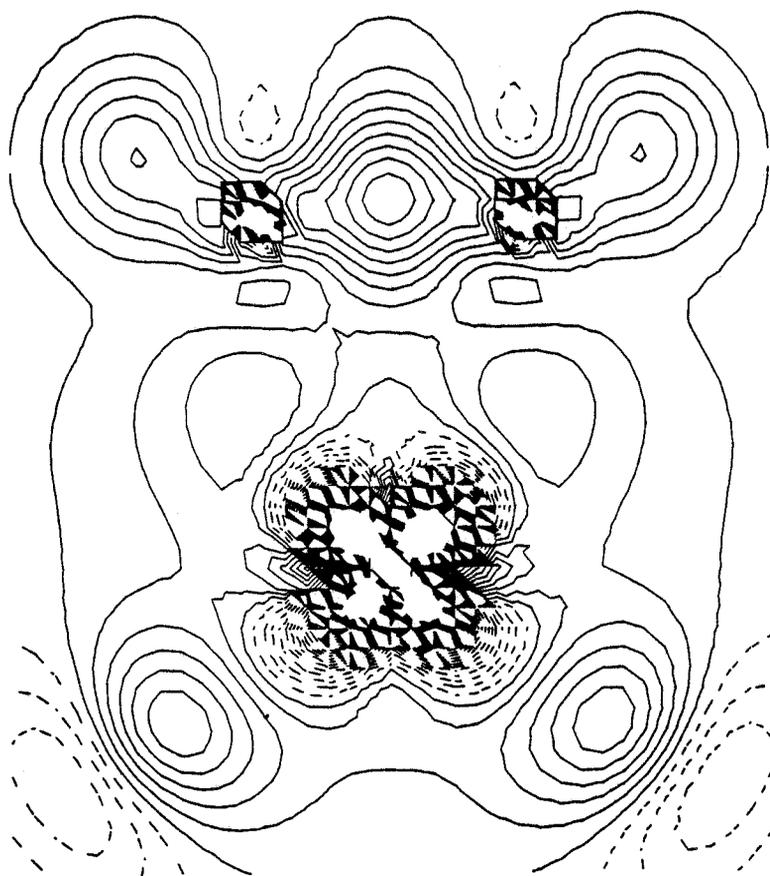


Figure IV-23 : Densité de déformation CI par rapport à la promolécule dans le plan (C₁₀, C₂₀, Co₁) ; pas de contours 0.05 e⁻/Å³

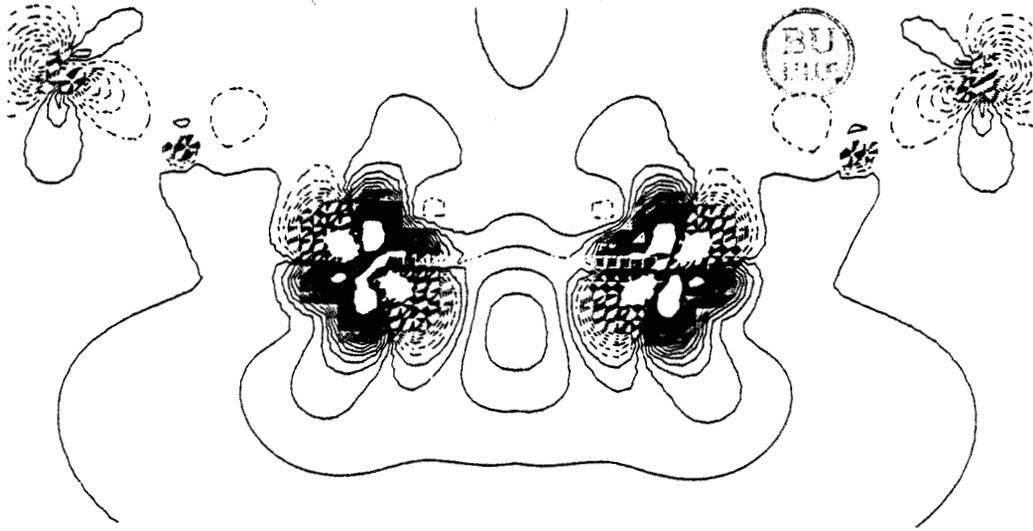


Figure IV-24 : Densité de déformation CI par rapport aux fragments $\text{Co}_1(\text{CO})_3 + \text{Co}_2(\text{CO})_3 + \text{C}_2\text{H}_2$ dans le plan $(\text{Co}_1, \text{Co}_2, \text{C})$; pas de contours $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

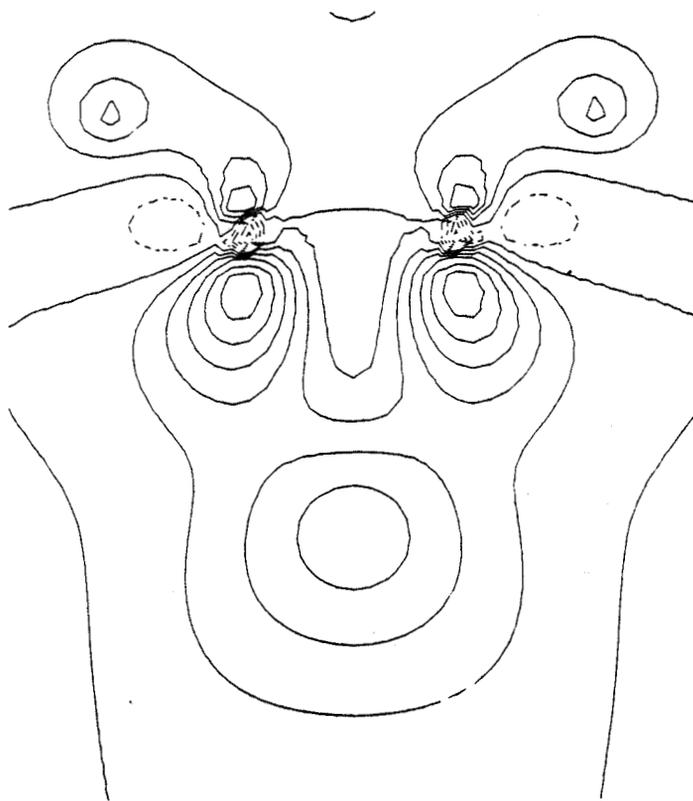


Figure IV-25 : Densité de déformation CI par rapport aux 3 fragments dans le plan $(\text{C}_{10}, \text{C}_{20}, \text{Co})$; pas de contours $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

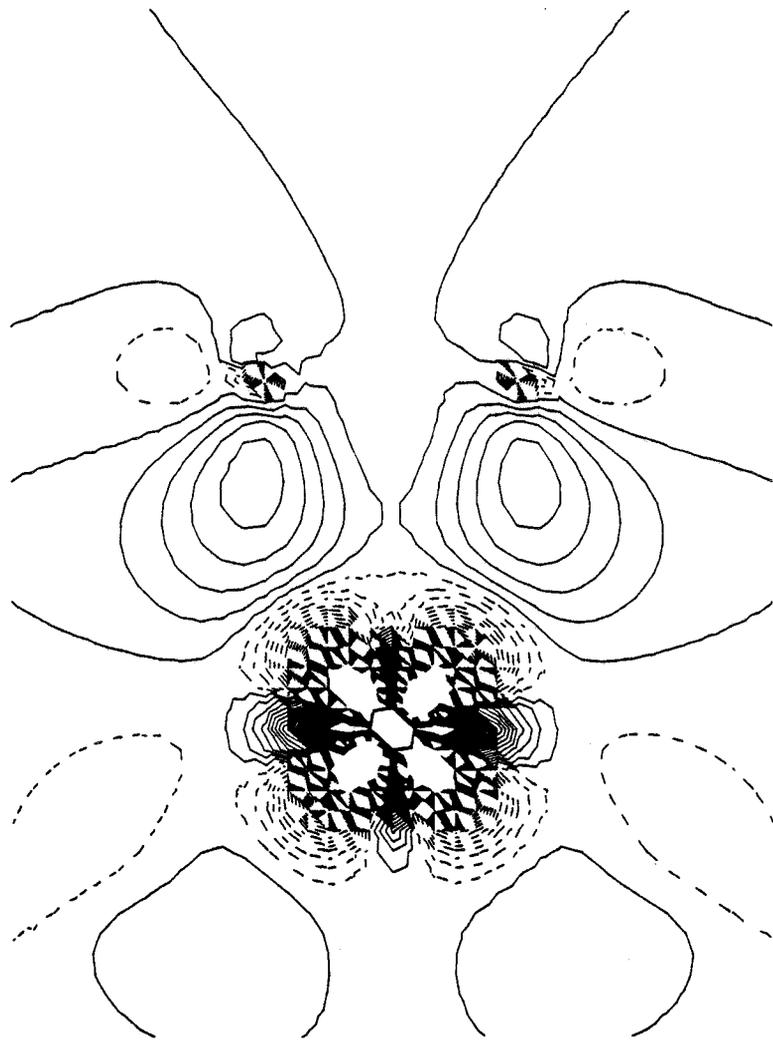


Figure IV-26 : Densité de déformation CI par rapport aux 3 fragments dans le plan (C_{10}, C_{20}, Co_1) ; pas de contours $0.05 e^{-}/\text{Å}^3$

La densité de déformation CI, par rapport aux fragments, a été effectuée afin de mettre en évidence les interactions entre le ligand et le métal. Cette densité de déformation est beaucoup plus parlante au point de vue chimique que la densité de déformation par rapport à la promolécule (figures IV.24, IV.25 et IV.26).

La figure IV.25 met en évidence l'interaction de donation σ de l'acétylène vers la liaison Co-Co avec une déformation de la densité électronique vers le milieu des atomes métalliques. Au niveau des atomes C_{acet}, on note une accumulation de densité électronique qui expliquerait et confirmerait la rétrodonation π du Cobalt vers les orbitales acceptrices de l'acétylène (figures IV.25 et IV.26). La dissymétrie dans la hauteur des pics autour des Co (figure IV.24) est en accord avec nos résultats : les pics les plus importants étant du côté des atomes acétyléniques et provenant des orbitales d les plus peuplées.

REFERENCES DU CHAPITRE IV

N.K. HANSEN, P. COPPENS,

Acta Cryst. (1978), A 34, 909-921.

A. HOLLADAY, P. LEUNG, P. COPPENS,

Acta Cryst. (1983), A 39, 377-387.

M. BENARD,

Communication privée (1984).

Y. WANG, P. COPPENS,

Inorganic Chemistry (1976), 15, 1122-1127.

M. BENARD,

Communication privée (1985).

CONCLUSION

Le but principal de ce travail a été de mettre en évidence les mécanismes de donation et de "back-donation" qui interviennent dans le complexe $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 (\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ entre le métal et le ligand acétylénique.

Dans une première partie, nous avons effectué des affinements XHO à partir desquels des cartes de déformation X-XHO ont été obtenues. Nous avons d'abord montré qu'il y avait une accumulation de densité électronique entre les atomes de Carbone acétylénique : le pic observé est fortement décentré à cause des contraintes géométriques du tétraèdre formé par les atomes de carbone acétylénique et les atomes de Cobalt. Par ailleurs, nous avons observé deux pics autour de chaque Cobalt, le plus élevé de ces pics se trouvant du côté de l'acétylénique proviendrait des orbitales fortement peuplées de l'atome Co. L'environnement des atomes Co nous paraît plus plausible que celui obtenu sur le complexe $\text{Ni}_2 (\text{C}_5\text{H}_5)_2 \text{C}_2\text{H}_2$ (Wang et Coppens, *Inorganic Chemistry*, 15, 1976).

Le modèle de déformation de Hansen et Coppens a été appliqué à notre complexe dans le but d'obtenir des informations plus quantitatives ; trois hypothèses ont été envisagées pour décrire la valence des atomes Co :

- I. (coeur)¹⁸, (valence)^{3d⁷}
- II. (coeur)^{18+4s²}, (valence)^{3d⁷}
- III. (coeur)¹⁸, (valence)^{4s²,3d⁷}

Dans les cas I et II, les affinements multipolaires ont montré que le coefficient de contraction dilatation κ' relatif aux atomes Co varie fortement (1.41, 1.61) en raison de la valeur nulle du second monopole et ceci se répercute dans les cartes de déformation multipolaire où l'on observe une forte accumulation de densité électronique autour des atomes Co. L'hypothèse III s'est avérée assez satisfaisante dans la mesure où le coefficient κ' peu élevé conduit à des cartes de déformation statiques présentant les mêmes caractéristiques que les cartes expérimentales X-XHO. Dans la déformation dynamique, on observe des similitudes avec les cartes X-XHO sauf au niveau des atomes de Cobalt où la hauteur des pics est fortement élevée, une explication éventuelle de cette anomalie a été donnée au paragraphe IV.A.3.3.

D'autre part, les coefficients de population des différents multipôles, déterminés par affinement multipolaire, nous ont permis de calculer le peuplement des orbitales d des atomes Co : les résultats font apparaître un dépeuplement des orbitales dz^2 en accord avec les résultats théoriques où un faible pic est observé (figures IV.22 et IV.25). Etant donné la convolution par l'agitation thermique, il apparaît normal que ce pic ne soit pas observé dans la déformation expérimentale.

Par ailleurs, nous avons souligné la participation des orbitales dxy et dxz , lesquelles sont les plus fortement peuplées, dans le mécanisme de rétrodonation en électrons, les orbitales dyz sont par contre impliquées dans le mécanisme de donation.

Des calculs de chimie quantique ont été effectués pour confirmer ces résultats : en effet, intéressé par nos résultats, M. Bénard a procédé à un calcul ab-initio sur le composé $Co_2(CO)_6 C_2 H_2$ à symétrie C_{2v} . La densité de déformation calculée par rapport à une superposition d'atomes isolés neutres et sphériques (promolécule d'Hirshfeld) a été utilement complétée par une distribution calculée par rapport aux 3 fragments $Co(CO)_3 + Co(CO)_3 + C_2H_2$ de façon à mettre en évidence l'interaction que l'on veut étudier.

Le travail présenté dans ce mémoire nous a initiés à la méthode expérimentale de la diffraction X par un cristal de $Co_2(CO)_6 C_2(C(CH_3)_3)_2$, ainsi qu'aux techniques de traitement des données obtenues par l'expérience. Nous nous sommes familiarisés avec le formalisme de Hansen et Coppens (programme Molly) qui emploie les mêmes tables de diffusion des multipôles et les mêmes valeurs des coefficients ξ_1 des fonctions radiales pour un même type d'atome, ce qui à notre avis ne correspond pas à une réalité physique. D'autres modèles contenant d'autres valeurs de ξ_1 et des tables de diffusion des multipôles devraient être étudiés et donneraient probablement des indications plus précises.

ANNEXE 1

- Définition du système d'axes locaux centrés sur un atome
- Calcul des fonctions harmoniques sphériques

Dans le modèle de Hansen-Coppens, les harmoniques sphériques sont décrites en fonction de coordonnées dans des systèmes d'axes locaux orthogonaux, centrés sur les atomes. On peut réduire le nombre de populations $P_{lm\pm}$ à affiner en orientant judicieusement ces systèmes en fonction des symétries moléculaires.

Chaque système d'axes locaux est défini par quatre points A_1, A_2, A_3, A_4 dont on connaît les positions dans l'unité asymétrique ; A_1 coïncide avec la position de l'atome centre du système.

Posons :

$$\vec{U}_1 = \overrightarrow{A_1 A_2} \quad \text{et} \quad \vec{U}_2 = \overrightarrow{A_3 A_4}$$

On définit alors un vecteur \vec{U}_3 tel que :

$$\vec{U}_3 = \vec{U}_1 \wedge \vec{U}_2$$

et un vecteur \vec{U}_2' orthogonal à \vec{U}_1 et \vec{U}_3 :

$$\vec{U}_2' = \vec{U}_3 \wedge \vec{U}_1$$

En posant $\vec{u}_1 = \frac{\vec{U}_1}{U_1}$, $\vec{u}_2 = \frac{\vec{U}_2'}{U_2}$ et $\vec{u}_3 = \frac{\vec{U}_3}{U_3}$, on définit le trièdre direct orthonormé $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$.

Pour l'atome K coïncidant avec le point A_1 ; on choisit un système d'axes locaux $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})_K$ comme étant une permutation circulaire de $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$; de plus, la symétrie de la molécule impose la permutation à choisir et permet ainsi de maintenir à la valeur zéro, certains coefficients de populations P_{lm} (voir tableau IV.2).

Les composantes des vecteurs $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ de l'atome K sont déterminées dans la base $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ du réseau direct et stockées sous une forme matricielle :

$$(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})_K = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3) D_K$$

Tout vecteur $\vec{H}(h, k, l)$ du réseau réciproque s'écrira dans le système $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})_K$:

$$\vec{H} = q_x \vec{i} + q_y \vec{j} + q_z \vec{k} = h \vec{a}_1^* + k \vec{a}_2^* + l \vec{a}_3^*$$

Les composantes q_x, q_y, q_z seront données par :

$$(q_x, q_y, q_z)_K = (h, k, l) \cdot D_{K,1}$$

Si la transformation des indices h, k, l dans la base $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ est connue, on peut alors déterminer la transformation des produits de ces indices pour tout ordre.

A l'ordre 2, on écrira :

$$(q_x^2, q_x q_y, q_x q_z, q_y^2, q_y q_z, q_z^2) = (h^2, hk, hl, k^2, kl, l^2) \cdot D_{K,2}$$

et à l'ordre 1, on aura :

$$(q_x^1, q_x^{1-1} q_y, \dots, q_z^1) = (h^1, h^{1-1} k, \dots, l^2) \cdot D_{K,1}$$

où $D_{K,1}$ est une matrice carrée de dimension $\frac{(1+1)(1+2)}{2}$.

Soit SH_1 la matrice qui définit les harmoniques sphériques Y_{1m} d'ordre 1 en fonction des produits de coordonnées ; cette matrice $(\frac{(1+1)(1+2)}{2}, 2|1+1)$ conduit à la relation :

$$(Y_{1,-1}, Y_{1,-1+1}, \dots, Y_{1,1}) = (q_x^1, q_x^{1-1} q_y, \dots, q_z^1) \cdot \frac{SH_1}{q}$$

avec $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2}$.

Pour chaque atome de l'unité asymétrique, les produits matriciels $D_{K,l} \cdot S_{Hl}$ sont stockés et fournissent ainsi les fonctions harmoniques sphériques réelles en termes de produits des indices h, k, l

$$(Y_{l,-l}, Y_{l,-l+1}, \dots, Y_{l,l}) = (h^l, h^{l-1} k, \dots, l^2) D_{K,l} \cdot \frac{S_{Hl}}{q^l}$$

ANNEXE 2

Le facteur de structure tenant compte des opérations de symétrie peut se mettre sous la forme suivante :

$$F(\vec{H}) = \sum_k \sum_{\lambda} \sum_p \exp [2\pi i (\vec{H} \cdot \vec{Q}_p \cdot \vec{r}_k + \vec{H} \cdot \vec{d}_p)] \cdot T_k(\vec{H} \cdot \vec{Q}_p) \cdot \begin{cases} P_{k,\lambda} & \text{pour } \lambda = 1, 2 \\ \sum_{m=-1} P_{k1m} Y_{k1m}(\vec{H} \cdot \vec{Q}_p / H) & \text{pour } \lambda > 2 \end{cases} \cdot \Phi_{k,\lambda}(H/\kappa)$$

où la sommation sur k s'effectue sur tous les atomes de l'unité asymétrique ; la sommation sur λ correspond au coeur ($\lambda=1$), à la valence ($\lambda=2$) et aux multipôles ($\lambda>2$ avec $l = \lambda-3 \leq 4$), la sommation sur p est effectuée sur les opérations de symétrie de la forme $\vec{H} \cdot \vec{Q}_p$, dans le réseau réciproque.

Le facteur de diffusion atomique du coeur $f_{\text{coeur}} = \Phi_{k,1}$ contient la diffusion anormale indépendante de la déformation de l'atome lié.

Les facteurs de diffusion atomique ainsi que les transformées de Fourier Bessel $\Phi_{k,\lambda}$ interviennent sous forme de tables dans le programme Molly ; les dérivées du facteur de structure $F(\vec{H})$ par rapport à κ et κ' sont obtenues par interpolation.

A partir de l'expression de $\Phi_{k,1}$ (II.37), il est possible de montrer que :

$$\Phi_{k,1}(\kappa \xi, H) = \Phi_{k,1}(\xi, H/\kappa)$$

Dans le programme Molly, ces fonctions sont tabulées ; ainsi nous avons :

$$\text{table}_{k,1}(\xi, H) = (H)^{-1} \Phi_{k,1}(\xi, H)$$

On obtient alors :

$$\text{table}_{k,1}(\kappa \xi, H) = (\kappa)^{-1} \text{table}_{k,1}(\xi, H/\kappa)$$

Les dérivées par rapport à κ sont alors :

$$\left(\frac{\partial \text{table}_{k,l}(\kappa \xi, H)}{\partial \kappa} \right)_{\kappa=\kappa_0} = -(\kappa_0)^{-(l+1)} \left[1 \cdot \text{table}_{k,l}(\xi, H') + H' \frac{\partial \text{table}_{k,l}(\xi, H')}{\partial H'} \right]_{H'=H/\kappa_0}$$

Les dérivées par rapport à H' sont déterminées par interpolation des valeurs des tables en fonction de H , ce qui détermine les dérivés $\frac{\partial F(\vec{H})}{\partial \kappa}$; dans la version actuelle du Molly, on emploie une interpolation à 3 points.

Le calcul des dérivées de $F(\vec{H})$ intervient dans l'affinement par moindres carrés qu'emploie le programme Molly : on distingue les dérivées par rapport aux paramètres standards U_{ij} , \vec{r} et celles par rapport aux contraction - dilatation κ , et les populations P_{klm} .

Ainsi, nous avons les dérivées suivantes :

$$\frac{\partial F(\vec{H})}{\partial P_{klm}} = \phi_{k,l}(\kappa' \xi, H) \cdot \sum_p Y_{klm}(\vec{H} \rho_p / H) \cdot \exp[2\pi i (\vec{H} \rho_p \vec{r}_k + \vec{H} \vec{d}_p)] \cdot T_k(\vec{H} \rho_p)$$

$$\frac{\partial F(\vec{H})}{\partial \kappa} = \sum_k \sum_{l=0}^L \sum_p \exp[2\pi i (\vec{H} \rho_p \vec{r}_k + \vec{H} \vec{d}_p)] \cdot T_k(\vec{H} \rho_p) \times \begin{cases} P_{k,v} & \text{pour } L = 0 \\ \sum_{m=-1}^1 P_{klm} Y_{klm}(\vec{H} \rho_p / H) \end{cases} \cdot (H)^l \frac{\partial \text{table}_{k,l}(H)}{\partial \kappa}$$

ANNEXE 3

Construction de la matrice $\tilde{M}(\tilde{M}^{-1})$

Pour mettre l'expression (IV.6) sous forme de combinaison linéaire d'harmoniques sphériques, il nous faut calculer les termes d_i^2 et $d_i d_j$.

Posons $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5 = Y_{20}, Y_{21+}, Y_{21-}, Y_{22+}, Y_{22-}$ (cas du groupe \bar{I}). On est alors amené au calcul du produit de 2 harmoniques sphériques (hs).

Le produit de 2hs se met sous la forme :

$$Y_{l_1 m_1 \pm} \cdot Y_{l_2 m_2 \pm} = \sum_{\alpha} \alpha_{\alpha} Y_{l m \pm}(\theta, \varphi) \quad (\text{A.3.1})$$

où $l = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2 + 2|; \dots, l_1 + l_2$

$m = |m_1 - m_2|$ et $|m_1 + m_2|$

et
$$\alpha_l = (-1)^{-m} \left[\frac{(2l+1)(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi} \right]^{-1/2} \begin{pmatrix} l & l_1 & l_2 \\ -m & m_1 & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l_1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

où les termes $\begin{pmatrix} l & l_1 & l_2 \\ m & m_1 & m_2 \end{pmatrix}$ sont les coefficients de Wigner ; ces derniers sont définis à partir des coefficients de Clechb-Gordon :

$$\begin{pmatrix} l & l_1 & l_2 \\ m & m_1 & m_2 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{l-l_1-m_2}}{(2l_2+1)^{1/2}} \langle l l_1, m m_1 / l_2 - m_2 \rangle$$

Ainsi nous avons :

$$Y_{20}^2 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} Y_{00} + \left(\frac{5}{49\pi}\right)^{1/2} Y_{20} + \left(\frac{9}{49\pi}\right)^{1/2} Y_{40}$$

$$Y_{21\pm}^2 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} Y_{00} + \left(\frac{5}{196\pi}\right)^{1/2} Y_{20} - \left(\frac{4}{49\pi}\right)^{1/2} Y_{40} \pm \left(\frac{15}{196\pi}\right)^{1/2} Y_{22} \pm \left(\frac{5}{49\pi}\right)^{1/2} Y_{42}$$

$$Y_{22\pm}^2 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} Y_{00} - \left(\frac{5}{49\pi}\right)^{1/2} Y_{20} + \left(\frac{1}{196\pi}\right)^{1/2} Y_{40} \pm \left(\frac{5}{28\pi}\right)^{1/2} Y_{44}$$

$$Y_{22\pm} Y_{21\pm} = \left(\frac{15}{196\pi}\right)^{1/2} Y_{21} - \left(\frac{5}{392\pi}\right)^{1/2} Y_{41} \pm \left(\frac{35}{392\pi}\right)^{1/2} Y_{43}$$

$$Y_{20} Y_{21\pm} = \left(\frac{5}{196\pi}\right)^{1/2} Y_{21\pm} + \left(\frac{30}{196\pi}\right)^{1/2} Y_{41\pm}$$

$$Y_{20} Y_{22\pm} = -\left(\frac{5}{149\pi}\right)^{1/2} Y_{22\pm} + \left(\frac{15}{196\pi}\right)^{1/2} Y_{42\pm}$$

$$Y_{21+} Y_{21-} = \left(\frac{5}{49\pi}\right)^{1/2} Y_{42-} + \left(\frac{30}{196\pi}\right)^{1/2} Y_{22-}$$

$$Y_{21\pm} Y_{22\mp} = \pm \left(\frac{15}{196\pi}\right)^{1/2} Y_{21-} \mp \left(\frac{5}{392\pi}\right)^{1/2} Y_{41-} + \left(\frac{35}{392\pi}\right)^{1/2} Y_{43-}$$

$$Y_{22+} Y_{22-} = \left(\frac{5}{28\pi}\right)^{1/2} Y_{44-}$$



L'expression (IV.6) se met alors sous la forme :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} (P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5) M_{00} Y_{00} + \left(\frac{5}{49\pi}\right)^{1/2} \left(P_1 + \frac{P_2}{2} + \frac{P_3}{2} - P_4 - P_5\right) M_{20} Y_{20} + \dots \\ & \dots + \left(\frac{5}{28\pi}\right)^{1/2} (P_4 - P_5) M_{44} Y_{44+} + \left(\frac{5}{28\pi}\right)^{1/2} (P_{45}) M_{44} Y_{44-} \end{aligned} \quad (\text{A.3.2})$$

Les termes M_{lm} sont définis par :

$$M_{lm} = \frac{N_{lm} \text{ (orbitales atomiques)}}{N_{lm} \text{ (fonction densité)}}$$

Les facteurs $N_{lm}(o a)$ et $N_{lm}(f d)$ sont donnés dans le tableau (A.3.3).

L'équivalence de l'expression (A.3.2) avec la relation (IV.6) permet de bâtir la matrice \hat{M} et par la suite d'établir la matrice \hat{M}^{-1} .

La matrice \hat{M}^{-1} est donnée dans le tableau (A.3.1). Suivant les sites de symétrie, cette matrice peut être réduite. Le tableau (A.3.2) indique la matrice \hat{M}^{-1} à utiliser suivant les différents cas de symétrie.

Tableau A.3.2.

Allowed multipole functions describing d-orbital density

	Point Group	Allowed values of ℓ, m^{\pm}	Dimension of M
I	1, $\bar{1}$	$\ell = 0, 2, 4, \text{all } m$	15 x 15
II	2, m, 2/m	00,20,22+,22-,40,42+,42-,44+,44-	9 x 9
III	222, m2m, mmm	00,20,22+,40,42+,44+	6 x 6
IV	4, 4/m, $\bar{4}$	00,20,40,44+,44-	5x5 (4x4)*
V	422, $\bar{4}2m, 4mm, 4/mmm$	00,20,40,44+	4 x 4
VI	3, $\bar{3}$	00,20,40,43+,43-	5x5 (4x4)*
VII	32, 3m, $\bar{3}m$	00,20,40,43+	4 x 4
VIII	6, $\bar{6}, 6/m, 622, 6mm, \bar{6}m2, 6/mmm$	00,20,40	3 x 3
IX	23, m3, 432, $\bar{4}3m, m3m$	00,20+(0.7403)44 ⁺ †	2 x 2

† This function is usually described as the cubic harmonic K_4

* Dimension can be reduced by rotation of coordinate system



Tableau A.3.3.

Harmoniques sphériques et coefficients de normalisations associés

Ordre ℓ	Symbole (l, m)	Fonction angulaire	N_{lm}	
			(f.d) Facteurs de normalisation de la densité	(o.a) la fonction d'onde
0	00	1	$\frac{1}{4\pi}$	$(\frac{1}{4\pi})^{1/2}$
1	11+	x	$\frac{1}{\pi}$	$(\frac{3}{4\pi})^{1/2}$
	11-	y		
	10	z		
2	20	$2z^2 - (x^2+y^2)$	$\frac{3\sqrt{3}}{8\pi}$	$(\frac{5}{16\pi})^{1/2}$
	21+	xz	$\frac{3}{4}$	$(\frac{15}{4\pi})^{1/2}$
	21-	yz		
	22+	$(x^2-y^2)/2$		
	22-	xy		
	3	30	$z(2z^2-3(x^2+y^2))$	$\frac{10}{13\pi}$
31+		$x(4z^2-(x^2+y^2))$	*	$(21/32\pi)^{1/2}$
31-		$y(4z^2-(x^2+y^2))$	*	
32+		$z(x^2-y^2)$	1	$(105/16\pi)^{1/2}$
32-		2xyz	1	
33+		$x(x^2-3y^2)$	$4/3\pi$	$(35/32\pi)^{1/2}$
33-		$y(y^2-3x^2)$	$4/3\pi$	
4	40	$8z^4-24z^2(x^2+y^2)+3(x^2+y^2)^2$	**	$(9/256\pi)^{1/2}$
	41+	$xz(4z-3(x^2+y^2))$	$\frac{735}{512\sqrt{7}-196}$	$(45/32\pi)^{1/2}$
	41-	$yz(4z-3(x^2+y^2))$	$\frac{105\sqrt{7}}{4(136+28\sqrt{7})}$	
	42+	$(x^2-y^2)(6z^2-(x^2+y^2))$		$5/4$
	42-	$2xy(6z^2-(x^2+y^2))$		
	43+	$xz(x^2-y^2)$	$15/32$	$(315/32\pi)^{1/2}$
	43-	$yz(y^2-x^2)$		
	44+	$x^4-6x^2y^2+y^4$	$(315/256\pi)^{1/2}$	
44-	$4xy(x^2-y^2)$			

BU
LILLE

* $[\text{Arc tg}(2) + \frac{14}{5} - \frac{\pi}{4}]^{-1}$

** $[\{14(A_-^5 - A_+^5) + 20(A_+^3 - A_-^3) + 6(A_- - A_+)\} 2\pi]^{-1}$ avec $A_{\pm} = (\frac{30 \pm \sqrt{480}}{70})^{1/2}$

ANNEXE 4

Téorie de Hückel. Méthode de Hückel. Etendue à l'étude des molécules non planes

L'étude des molécules conjuguées planes (présentant une suite de doubles liaisons, par exemple du type - = - = ...) a conduit à ce que l'on appelle l'approximation des électrons Π ; les électrons de la molécule plane sont séparés en 2 catégories :

- les électrons σ engagés dans des liaisons très analogues aux liaisons σ des molécules diatomiques et que l'on peut considérer comme des électrons localisés entre les atomes qu'ils lient ;
- les électrons Π (ou mobiles) qui ne peuvent donner lieu à une localisation et qui, dans une certaine mesure peuvent être traités à part. On écrit souvent un hamiltonien pour les électrons Π sous la forme :

$$\hat{H}_{\pi} = \sum_{i=1}^{n_{\pi}} \hat{H}_{\text{core}}(i) + \sum_{i=1}^{n_{\pi}} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.4.1})$$

avec $\hat{H}_{\text{core}}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i$

où V_i représente l'énergie potentielle de l'électron Π numéroté i , dans le champ produit par les noyaux et les électrons σ .

On cherche alors à résoudre l'équation de Schrödinger relative aux électrons Π :

$$\hat{H}_{\pi} \Psi_{\pi} = E_{\pi} \Psi_{\pi} \quad (\text{A.4.2})$$

où $\Psi_{\pi} = \prod_{i=1}^{n_{\pi}} \varphi_i \quad (\text{A.4.3})$

Notons que la fonction d'onde Ψ_{π} est écrite sans tenir compte des spin. Certaines simplifications peuvent être apportées à l'équation (A.4.2.).

Dans la méthode semi-empirique de Hückel (1930), on fait l'approximation du modèle des particules indépendantes et l'on écrit :

$$\hat{H}_{\pi} = \sum_{i=1}^{n_{\pi}} \hat{H}^{\text{eff}}(i) \quad (\text{A.4.4})$$

La méthode de Hückel ne spécifie aucune forme explicite quant à la forme de l'hamiltonien $\hat{H}^{\text{eff}}(i)$.

Par ailleurs, le hamiltonien des électrons Π (eq. A.4.4) étant la somme d'hamiltoniens monoélectriques, la séparation des variables est alors possible et la résolution de l'équation (A.4.2) passe par celle des équations :

$$\hat{H}^{\text{eff}}(i) \varphi_i = e_i \varphi_i \quad (\text{A.4.5})$$

La méthode de Hückel introduit la notion d'orbitales moléculaires φ_i que l'on peut développer selon une combinaison linéaire d'AO où seules les AO de symétrie Π interviennent.

Pour les hydrocarbures plans, les AO utilisées sont les orbitales atomiques $2p_{\Pi}$ (des atomes de Carbone) qui sont perpendiculaires au plan de la molécule ; on écrit alors :

$$\varphi_i = \sum_{r=1}^{n_c} C_{ir} f_r \quad (\text{A.4.6})$$

où f_r est l'AO $2p_{\Pi}$ qui est sur l'atome de carbone r ; n_c représente le nombre de carbone dans la molécule.

En appliquant la méthode variationnelle, on obtient les équations :

$$\sum_{s=1}^{n_c} [(H_{rs}^{\text{eff}} - S_{rs} e_i) c_{is}] = 0 \quad \text{pour } r = 1, 2, \dots, n_c \quad (\text{A.4.7})$$

les valeurs e_i sont les solutions de l'équation séculaire :

$$\det [H_{rs}^{\text{eff}} - S_{rs} e_i] = 0 \quad (\text{A.4.8})$$

Les intégrales de recouvrement S_{rs} sont définies par :

$$S_{rs} = \int f_r^*(i) f_s(i) dv_i = \delta_{rs} \quad (\text{A.4.9})$$

En outre, on suppose que les intégrales H_{rr} prennent la même valeur pour tout carbone :

$$H_{rr}^{\text{eff}} = \int f_r^*(i) \hat{H}^{\text{eff}}(i) f_r(i) dv_i \equiv \alpha \quad (\text{A.4.10})$$

On définit les intégrales H_{rs} par :

$$H_{rs}^{\text{eff}} = \begin{cases} \int f_r^*(i) \hat{H}^{\text{eff}} f_s(i) dv_i = \beta & \text{pour les atomes } C_r \text{ et } C_s \text{ liés} \\ 0 & \text{dans le cas contraire} \end{cases} \quad (\text{A.4.11})$$

Les intégrales α et β sont appelées respectivement intégrale de Coulomb et intégrale de liaison ou de résonance.

Pour illustrer cette méthode, considérons le cas du 1,3 Butadiène :



D'après les hypothèses de Hückel, nous avons :

$$\begin{aligned} H_{11}^{\text{eff}} &= H_{22}^{\text{eff}} = H_{33}^{\text{eff}} = H_{44}^{\text{eff}} = \alpha \\ H_{12}^{\text{eff}} &= H_{23}^{\text{eff}} = H_{34}^{\text{eff}} = \beta \\ H_{13}^{\text{eff}} &= H_{14}^{\text{eff}} = H_{24}^{\text{eff}} = 0 \end{aligned}$$

L'équation séculaire (A.4.8) s'écrit :

$$\begin{vmatrix} \alpha - e_k & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - e_k & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - e_k & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - e_k \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.4.12})$$

En posant $x = \frac{\alpha - e_k}{\beta}$, l'équation (A.4.12) devient :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.4.13})$$

La résolution de cette dernière équation fournit les valeurs

$$x = -1.618 ; -0.618 ; 0.618 ; 1.618$$

les équations (A.4.7) correspondantes sont :

$$x C_{j1} + C_{j2} = 0$$

$$C_{j1} + x C_{j2} + C_{j3} = 0$$

$$C_{j2} + x C_{j3} + C_{j4} = 0$$

$$C_{j3} + x C_{j4} = 0$$

On obtient alors les MO de Hückel (A.4.6) :

$$\varphi_1 = 0.372 f_1 + 0.602 f_2 + 0.602 f_3 + 0.372 f_4$$

$$\varphi_2 = 0.602 f_1 + 0.372 f_2 - 0.372 f_3 - 0.602 f_4$$

$$\varphi_3 = 0.602 f_1 - 0.372 f_2 - 0.372 f_3 + 0.602 f_4$$

$$\varphi_4 = 0.372 f_1 - 0.602 f_2 + 0.602 f_3 - 0.372 f_4$$

Les énergies de ces MO sont alors :

$$e_1 = \alpha + 1.618 \beta \quad e_2 = \alpha + 0.618 \beta$$

$$e_3 = \alpha - 0.618 \beta \quad e_4 = \alpha - 1.618 \beta$$

L'intégrale de résonance β étant négative, il apparaît que l'orbitale moléculaire φ_1 possède la plus basse énergie ; cela nous permet de déterminer les MO liantes et antiliantes (fig. A.4.1)

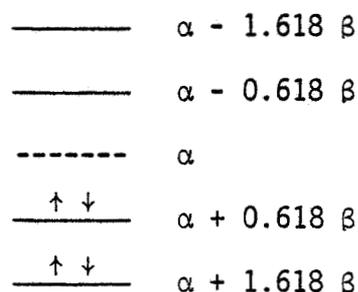


Fig. A.4.1. : Diagramme d'énergie

Une généralisation de la méthode de Hückel (Théorie de H : étendue) a été introduite par Hoffmann (1963) pour le traitement des molécules non planes. La théorie de Hückel étendue fait l'approximation suivante :

Les électrons de valence peuvent être traités séparément des électrons de coeur. Par analogie avec l'équation (A.4.4), nous écrivons pour les électrons de valence l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H}_{val} = \sum_i \hat{H}^{eff}(i) \quad (A.4.14)$$

Les MO sont approximées par la combinaison linéaire des AO de valence f_j des atomes présents dans la molécule :

$$\varphi_i = \sum_j C_{ij} f_j \quad (A.4.15)$$

Ainsi, pour les hydrocarbures non plans, chaque MO de valence contiendra la contribution de 4 AO sur chaque atome de carbone (une AO : 2s et 3 AO : 2p) et une AO 1s sur chaque atome d'hydrogène ; les AO utilisées sont couramment des orbitales de type Slater.

Par l'application du principe variationnel, on obtient les équations :

$$\det (H_{jk}^{eff} - e_i S_{jk}) = 0 \quad (A.4.16)$$

$$\sum_k [(H_{jk}^{eff} - e_j S_{jk}) C_{jk}] = 0 \quad (A.4.17)$$

qui sont similaires à (A.4.7) et (A.4.8) ; toutefois les recouvrements entre orbitales atomiques différentes ne sont pas négligés ; les valeurs des intégrales de recouvrement sont explicitement évaluées d'une part d'après la forme choisie pour les AO et d'autre part d'après des considérations de distances internucléaires.

Par ailleurs, les H_{jj}^{eff} sont évaluées au signe près par les valeurs des potentiels d'ionisation de l'état de valence.

Par exemple, pour les atomes de Carbone et d'hydrogène, la paramétrisation du potentiel d'ionisation donne les intégrales :

$$\begin{aligned} \langle C_{2s} / \hat{H}^{eff} / C_{2s} \rangle &= - 20.8 \text{ eV} \\ \langle C_{2p} / \hat{H}^{eff} / C_{2p} \rangle &= - 11.3 \text{ eV} \\ \langle H_{1s} / \hat{H}^{eff} / H_{1s} \rangle &= - 13.6 \text{ eV} \end{aligned}$$

Pour les éléments matriciels non diagonaux H_{jk}^{eff} ($j \neq k$), Wolfsberg et Helmholz (1952) écrivent :

$$H_{jk}^{eff} = K \frac{H_{jj}^{eff} + H_{kk}^{eff}}{2} S_{jk} \quad (A.4.18)$$

où K est une constante ($1.5 < K < 2.0$).

Une fois que les intégrales H_{jk}^{eff} et S_{jk} sont évaluées, la résolution de l'équation séculaire (A.4.16) fournit les valeurs des énergies orbitales e_i ; les valeurs des coefficients C_{jk} sont alors déterminées, fournissant ainsi les MO (eq. A.4.15) qui déterminent la géométrie moléculaire.

Allen et Russel (1967) comparent les résultats de cette méthode à ceux obtenus par des calculs ab-initio SCF, pour quelques molécules ; ils utilisent la relation suivante :

$$H_{jk}^{eff} = -K (H_{jj}^{eff} \cdot H_{kk}^{eff})^{1/2} \cdot S_{jk} \quad (A.4.19)$$

avec $K = 1.5$

Cette relation est analogue à (A.4.18) pour des valeurs H_{jj}^{eff} et H_{kk}^{eff} du même ordre de grandeur.

Pour les molécules faiblement polaires, le graphe de l'énergie $E_V = \sum_i e_i$ en fonction de l'angle de liaison, déterminé par chacune des deux méthodes, fournit des minimums aux mêmes positions ; par contre la méthode de Hückel étendue s'est avérée défailante pour des molécules présentant des liaisons fortement polaires (H_2O , Li_2O , $LiOH$, FOH). Par ailleurs, les coefficients C_{ij} déterminés par l'équation (A.4.17) présentent des différences significatives par rapport à ceux déterminés par le calcul ab-initio.

La méthode Hückel étendue a été largement appliquée pour le traitement des molécules organiques et inorganiques, traitement qui indique surtout la conformation des molécules ; par contre, on ne peut espérer par cette méthode semi-empirique, qui est certainement l'une des meilleures, atteindre d'autres grandeurs comme par exemple les moments dipolaires et on a le plus souvent recours à la méthode SCF de Hartree Fock (voir chapitre II).

RESUME

L'étude présentée a pour objet la détermination de la répartition de la densité électronique précise dans le composé organométallique : $\text{Co}_2[\text{CO}]_8 \text{C}_2 [\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$.

La nature de la liaison dans ce type de complexes n'a à notre connaissance pas été élucidée à ce jour. Le système métal-acétylène fournit un modèle très utile à la description du mode de formation des liaisons dans les complexes organométalliques : l'interprétation de Dewar et Chatt, la plus communément admise, repose sur le schéma d'interaction suivant: il y aurait donation d'électrons de la part du ligand acétylénique vers le métal, compensée par une rétrodonation au profit du ligand. Cette synergie entre les constituants du complexe serait à l'origine de la formation et de la stabilité de ce type de composé.

Ces hypothèses sont en accord avec les résultats de notre travail : en effet, les méthodes de la série différence X-XHO et des modèles de déformation (modèle de Hansen-Coppens) ont permis, à partir des données obtenues par la diffraction des rayons X, d'apporter des renseignements précieux à la compréhension de la stabilité et la formation de la molécule. La détermination des populations des orbitales d du métal apportent un complément à l'interprétation des interactions entre les orbitales moléculaires du ligand et du fragment métallique.

Notre étude expérimentale a été complétée par une étude théorique (calculs ab-initio): la confrontation des résultats expérimentaux et de ceux obtenus par des calculs de chimie quantique s'est révélée enrichissante en renseignement quantitatif et ne peut que conduire à une amélioration de chacune de ces deux méthodes.

MOTS CLES :

Distribution Charge électronique ; Composé Organométallique ; Acétylène Dérivé ; Liaison Transfert Charge ; Analyse Diffraction X ; Basse Température ; Cobalt Complexe; Structure Cristalline Moléculaire ; Théorie Hartree-Fock ; Fonction Onde ; Modèle Déformation Charge.