

50376
1988
91

N° d'ordre : 254



50376
1988
91

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRES-ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Mention : Sciences des Matériaux

par

ABDELGHANI LAAMYEM

DENSITE ELECTRONIQUE DU COMPOSE :
 μ - DITER-BUTYLACETYLENE
HEXACARBONYLE DI-FER :
ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

Soutenue le 4 Juillet 1988 devant la Commission d'Examen

H. FONTAINE	Professeur, U.S.T.L. Lille I	Président
M. BENARD	Directeur de recherches C.N.R.S. Strasbourg	Rapporteur
C. LECOMTE	Professeur, Université de Nancy I	Rapporteur
F. BAERT	Directeur de recherches C.N.R.S. U.S.T.L. Lille I	Examineur
R.H. BLESSING	Professeur, Medical Foundation of Buffalo I.N.C. (U.S.A)	Examineur

A mes parents
A ma femme
A tous ceux
qui me sont chers

Remerciements

* * * * *

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois dans l'Equipe de Dynamique des Cristaux Moléculaires, associée au C.N.R.S. (U.A. 801) que dirigent Messieurs les professeurs R. FOURET et H. FONTAINE.

Monsieur H. FONTAINE a accepté de présider le jury qui examinera mon travail. Je le remercie de la confiance qu'il m'a accordée et lui exprime toute ma reconnaissance et mon respect.

Monsieur F. BAERT, Directeur de recherche au C.N.R.S. m'a fait profiter de son expérience de grande qualité. Il m'a toujours conseillé efficacement dans la conduite de ce travail. Sa compétence, ses critiques et ses suggestions m'ont toujours été très précieuses. Je lui suis extrêmement redevable et tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Monsieur M. BENARD, Directeur de recherche au C.N.R.S. 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.

Monsieur C. LECOMTE, Professeur à l'Université de Nancy 1 et Monsieur BLESSING, Professeur, "Medical Foundation of Buffalo L.N.C. (U.S.A)" ont accepté de juger ce travail. C'est un très grand honneur pour moi et je les en remercie.

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.

Je voudrais remercier M. MULLER, Ingénieur au C.N.A.M. qui s'est souvent chargé de la cristallisation des produits avec une grande compétence et bonne humeur, malgré l'aspect ingrat de ce type de problèmes. Il a mis à ma disposition son temps et son expérience pour la recherche des solutions adaptées aux cristallisations difficiles.

Qu'il sache, que j'ai beaucoup apprécié de travailler avec lui et qu'il trouve ici l'expression sincère de ma gratitude.

Mes remerciements iront également à Monsieur D. PREVOST pour avoir synthétisé les produits.

Je tiens aussi à remercier tous mes collègues du Laboratoire qui ont participé d'une manière ou d'une autre à l'élaboration de ce travail.

Un grand merci et toutes mes excuses à Madame DUPONT pour la tâche pénible que je lui ai imposée lors de la frappe de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les membres du personnel de l'U.F.R. de Physique et plus particulièrement à Monsieur RAFFAUD qui a dessiné avec compétence les figures, à Monsieur GHESTEM qui a préparé avec beaucoup de maîtrise et de patience les photographies et les diapositives. A Messieurs S. FAUQUEMBERGUE et GUILLAUMOT qui ont assuré avec beaucoup de soins la reproduction et l'assemblage de ce mémoire.

INTRODUCTION

La détermination de la densité électronique dans les solides moléculaires a connu un développement important lors de ces deux dernières décennies. En ce qui concerne les molécules contenant des atomes légers, des études par diffraction X à basse température permettent de reproduire des densités de charge en excellent accord avec celles obtenues à partir de calculs théoriques très élaborés. Cependant dans la majorité des cas, pour les systèmes contenant uniquement des atomes légers, la distribution électronique aurait pu être prédite au moins qualitativement sur la base de modèles simples de liaison de valence.

La détermination expérimentale et théorique de la distribution de la densité électronique apparaît par conséquent potentiellement plus utile pour la compréhension des structures électroniques des complexes métalliques - contenant des métaux de transition où les mécanismes de liaison métal - métal, métal - ligand semblent beaucoup moins évident.

Dans ce domaine grâce aux développements de la synthèse organique et inorganique de nouveaux ligands viennent sans cesse perturber le comportement du ou des centres métalliques, faisant varier tant la structure que la stabilité ou la réactivité des complexes ; des exemples sont nombreux en chimie moléculaire, en photochimie ou en catalyse homogène.

Notre étude a pour objet la détermination de la densité électronique dans un complexe organométallique binucléaire du type $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{R}_2\text{C}_2$ ou $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, elle est le prolongement de travaux antérieurs sur des organométalliques du même type renfermant soit du Co (F. Baert, A. Guelzim, J.M. Poblet, R. Wiest, J. Demuynck and M. Bernard ; 1986), soit du Nickel (Wang and P. Coppens - 1976). Les études de la répartition de la densité électronique, qu'elles soient expérimentales ou théoriques doivent permettre de décrire la structure électronique de ces complexes bi ou polynucléaires et d'apporter ainsi une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

La très courte liaison Fe - Fe (2,316 Å) par rapport à la liaison Co - Co (2,46 Å) est-elle synonyme d'une double liaison avec forte accumulation d'électrons au milieu de la liaison comme pour les composés organiques ?

- s'agit-il au contraire d'un transfert de charge analogue à celui avancé par Chatt et Dewar.

- Finalement, du fait de la perte de la symétrie C_{2v} , et de la disposition décalé des CO, n'y a t'il pas des ligands affectés de rôles particuliers, par exemple sont ils liés tous à un seul centre métallique ?

- Comment est répartie la densité électronique autour du fer, et dans quelle configuration électronique sont-ils ?

Des études par diffraction X à basse température couplées à des calculs théoriques sophistiqués permettent actuellement de répondre en partie à ces différentes questions.

Voyons tout d'abord les méthodes utilisées pour déterminer la distribution de la densité électronique expérimentale dans les cristaux.

La densité totale étant peu sensible aux réarrangements des électrons lors de la formation de la molécule, on préfère s'intéresser à la fonction densité de déformation. Deux méthodes sont couramment employées : la méthode de la série différence et les modèles de déformation $\Delta \rho$. Dans la première méthode, suivant l'origine des paramètres utilisés pour le calcul du facteur de structure, on parlera de densité de déformation X - N ou X - XH0.

Dans la méthode X - XH0 les paramètres atomiques sont obtenus à partir d'un spectre RX non biaisé par la densité électronique localisée dans les liaisons (réflexions de hauts ordres).

Avec les méthodes de déformation, $\Delta \rho(\vec{r})$ est sous forme d'un développement de fonctions analytiques dont les divers paramètres sont affinés en même temps que les paramètres structuraux habituels. L'asphéricité de la densité électronique autour des atomes est exprimée par un développement multipolaire d'ordre 4. Les modèles particulièrement employés sont :

- le modèle d'HIRSHFELD, où la déformation est exprimée par un développement en $\cos^n \theta$.

- le modèle de Hansen et Coppens, où $\Delta \rho$ est basée sur un développement en harmoniques sphériques.

De point de vue théorique, la détermination de la structure électronique des molécules et la compréhension de la liaison chimique ont constitué un pôle d'intérêt constant depuis l'avènement de la théorie de la mécanique ondulatoire (équation de Schrodinger - 1926). Les travaux de chimie quantique occupent une place importante dans la littérature scientifique, mais malgré la puissance de celle-ci, une difficulté est apparue dès que l'on a voulu étudier les systèmes contenant plus d'un électron. En effet, l'équation de Schrodinger admet des

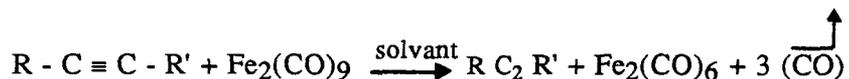
solutions rigoureuses pour les systèmes monoélectroniques mais devient impossible à résoudre pour les systèmes multiélectroniques. L'effet a donc porté sur la recherche de méthodes d'approximation capables de se rapprocher le plus possible de la réalité. La plus utilisée est la méthode LCAO-MO-SCF (Chapitre II). Un tel calcul a été effectué pour notre composé en collaboration avec M. Benard (Laboratoire de Chimie Quantique - Strasbourg).

Les composés organométalliques, dans de nombreux cas, s'oxydent facilement au contact de l'air. 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.

Le procédé de départ en vue d'obtenir le composé $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 [\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ est le suivant :

On prépare ce produit par l'action d'un dérivé acétylénique $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}'$ sur le difer-nonacarbonyle dans un solvant approprié. Ce traitement déplace les groupements pontants pour conduire à un dérivé contenant un acétylénique.

La réaction est la suivante :



Le composé $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se consume très rapidement en présence de l'oxygène, pour cette raison, il est indispensable de manipuler sous atmosphère d'azote inerte dans la boîte à gants.

Dans un tricol, on introduit les produits de départ ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -ditertio-butyle-acétylène et l'hexane), et sous agitation constante on chauffe à 40°C pendant 24^{h} en maintenant le volume du solvant constant par apport avec du gaz (N_2 porteur d'hexane) (figure I).

La réaction terminée, la solution est filtrée et le soluté purifié à travers une colonne de Silice de 25 cm de hauteur et de 25 g. La solution récupérée (verte foncée) est mise à évaporation à très basse température (-40°C) pour la fabrication des cristaux.

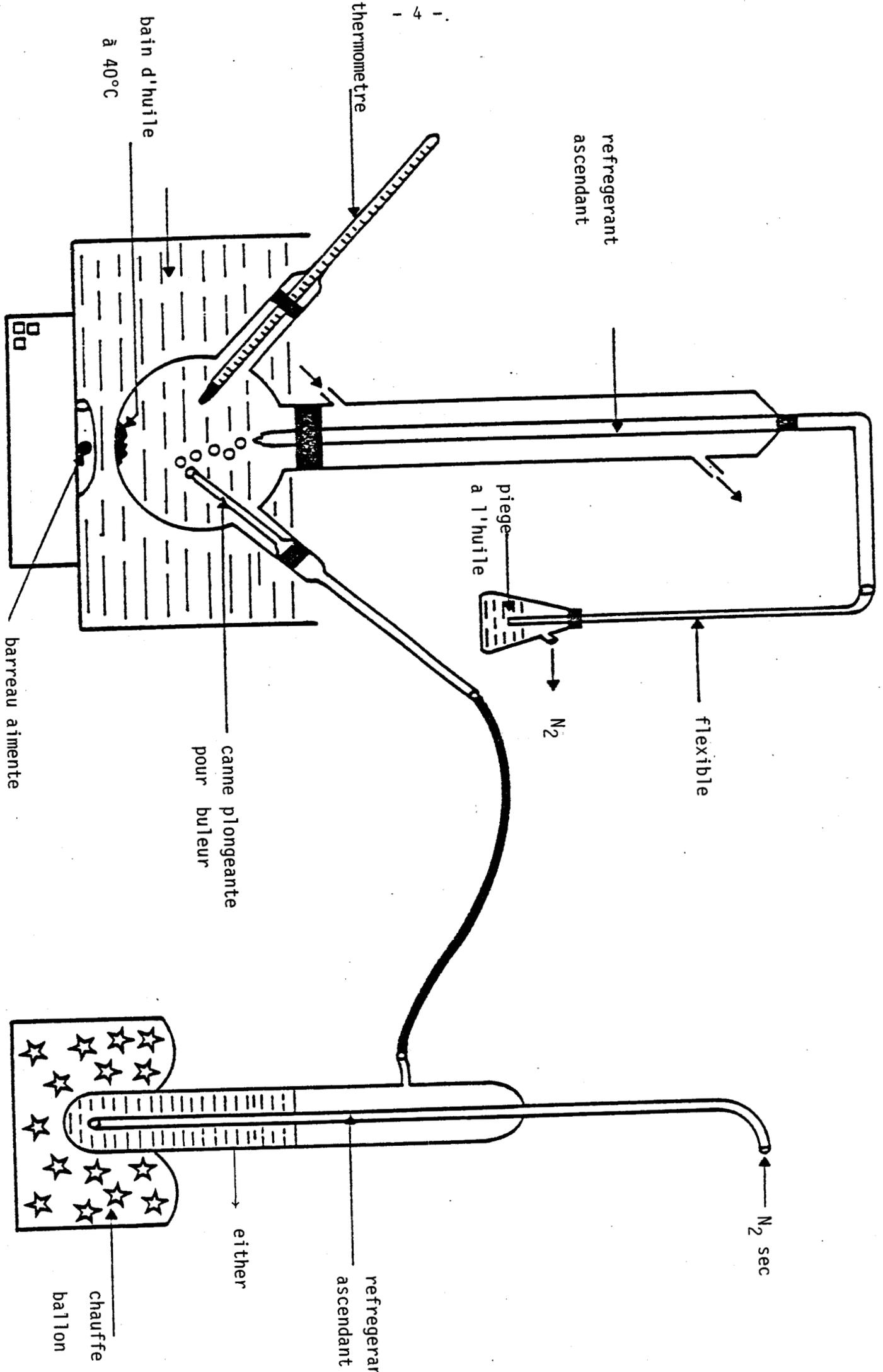


Figure 1.: Montage utilisé pour la fabrication des cristaux.





Références de l'introduction

F. Baert, A. Guelzim, J.M. Poblet, R. Wiest, J. Demuynck and M. Benard
Inorg - Chem. (1986), Vol. 25, n° 11, 1830.

Wang and P. Coppens
Inorg - Chem. (1976), Vol. 15, n° 5, 1122.

P. Coppens (1968)
Acta Cryst. B24, 1272.

P. Coppens (1974)
Acta Cryst. B30, 255.

N.K. Hansen and P. Coppens (1978)
Acta Cryst. A34, 909.

L. Devos, Thèse d'état, n° d'ordre 546 (1982), Lille

Références de l'introduction

F. Esch, A. Guenzlin, J.M. Popiel, R. Wiest, J. Demaynok and M. Barand
Inorg - Chem. (1988), Vol. 26, n° 11, 1930.

Wang and P. Coppens
Inorg - Chem. (1978), Vol. 16, n° 5, 1122.

P. Coppens (1989)
Acta Cryst. B34, 1272.

P. Coppens (1974)
Acta Cryst. B30, 325.

H.K. Hansen and P. Coppens (1978)
Acta Cryst. B34, 501.

J. Dvorak, Thèse d'état, n° d'ordre 548 (1982), Lille.

CHAPITRE I

Partie expérimentale



Sommaire du Chapitre I

I - LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE A RAYONS X

- A) Le système goniométrique
- B) L'ordinateur
- C) Chambre basse température
- D) Méthodes de travail

II - CORRECTION DE TEMPS MORT

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- III-1. Données cristallographiques
- III-2. Remise à l'échelle des intensités des réflexions
- III-3. Interaction des rayons X et de la matière

- III-3.1. Correction de l'absorption
- III-3.2. Calcul du coefficient d'absorption

III-4. Extinction

- III-4.1. Rappels concernant la théorie cinématique
- III-4.2. Extinction dans un cristal idéal
- III-4.3. Extinction dans un cristsal mosaïque
- III-4.4. Expression de $W(\eta)$



I - LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE A RAYONS X (figure I-1)

A) Le système goniométrique

C'est un dispositif mécanique permettant quatre rotations autour de son centre. Trois rotations ω , χ , ϕ concernant l'orientation du cristal, et une rotation 2θ relative au détecteur (figure I-2.a).

Ces différentes rotations sont nécessaires pour amener une famille de plans réticulaires d'un cristal d'orientation quelconque en position de réflexion sélective selon la formule de Bragg :

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

Il est à noter que la précision de la réalisation mécanique de cet appareil est telle que les quatres axes de rotation se croisent dans une sphère de diamètre inférieur à 10 μm .

Considérons un vecteur du réseau réciproque en position quelconque repéré \vec{M}_1 (figure I-2.b)

- La rotation ϕ fait passer ce vecteur de \vec{M}_1 à \vec{M}_2 . Celui-ci se trouve alors dans le plan χ perpendiculaire au faisceau incident. La rotation χ amène ce vecteur de \vec{M}_2 en \vec{M}_3 dans le plan d'incidence.

- Il reste maintenant à faire tourner \vec{M}_3 de l'angle ω pour amener son extrémité sur la sphère d'Ewald : soit \vec{M}_4 cette position de réflexion.

- La rotation compteur 2θ de même axe que ω permet de détecter le faisceau diffracté.

Si on définit un système d'axe X Y Z tel que (figure I-3)

\vec{X} est suivant le faisceau incident

\vec{Z} est vertical

\vec{Y} est tel que le trièdre X Y Z soit direct.

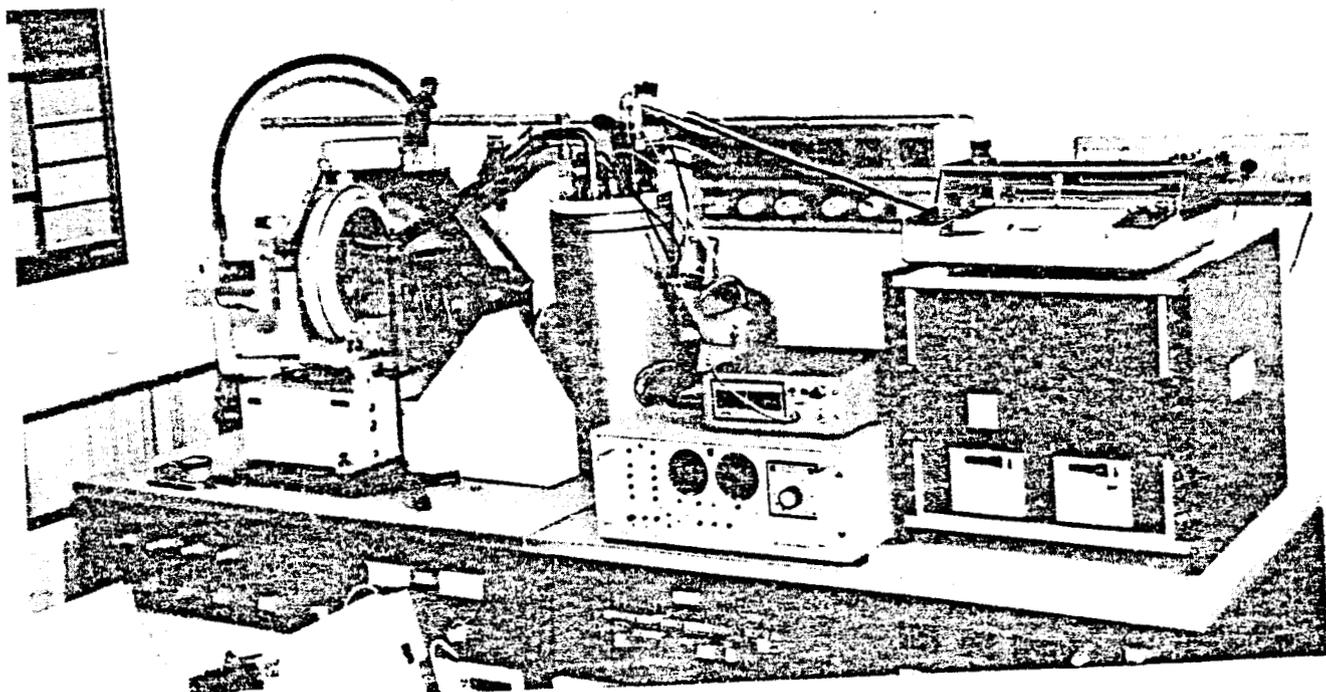
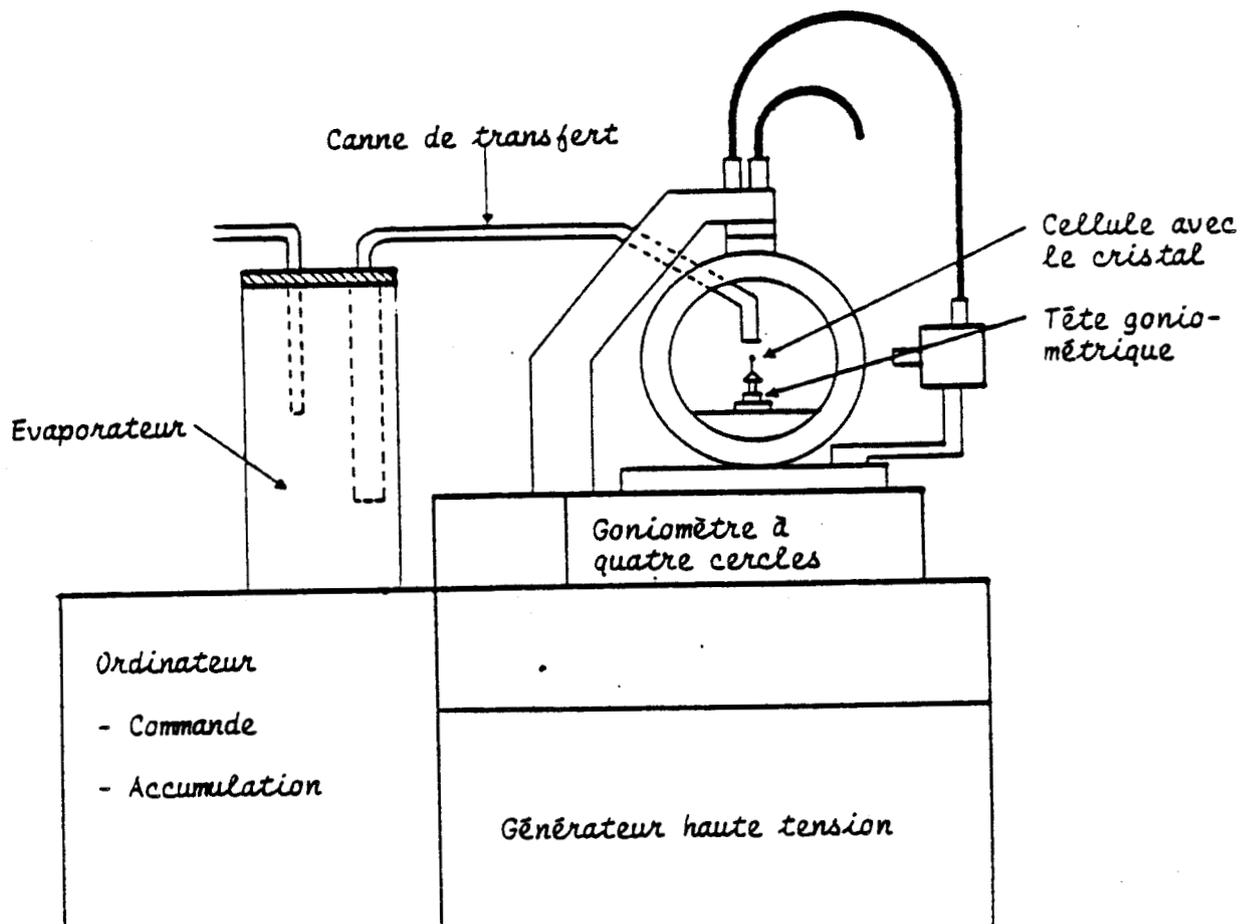


Figure I-1 : Vue d'ensemble du dispositif diffractométrique

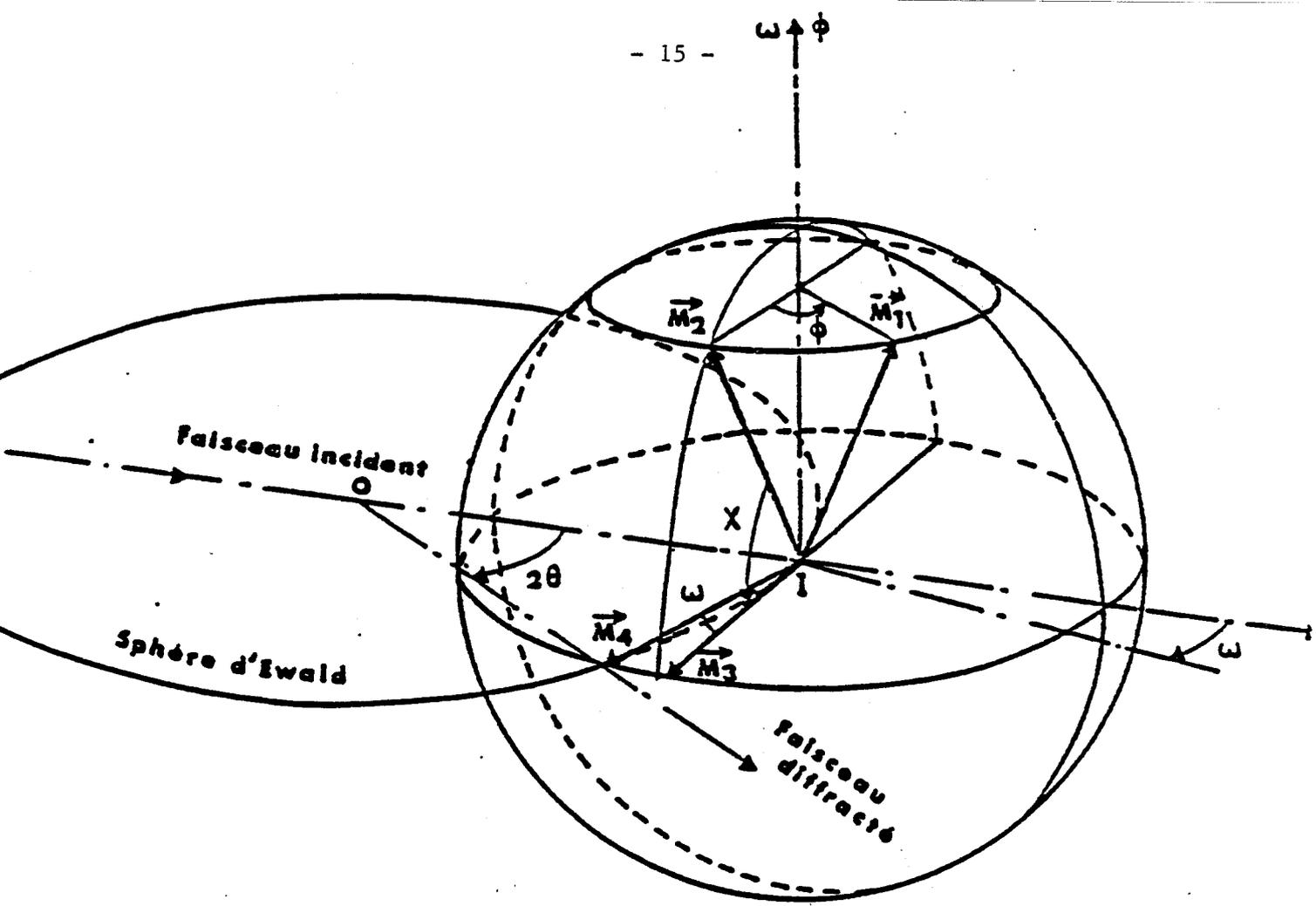


Figure I-2.b : Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion

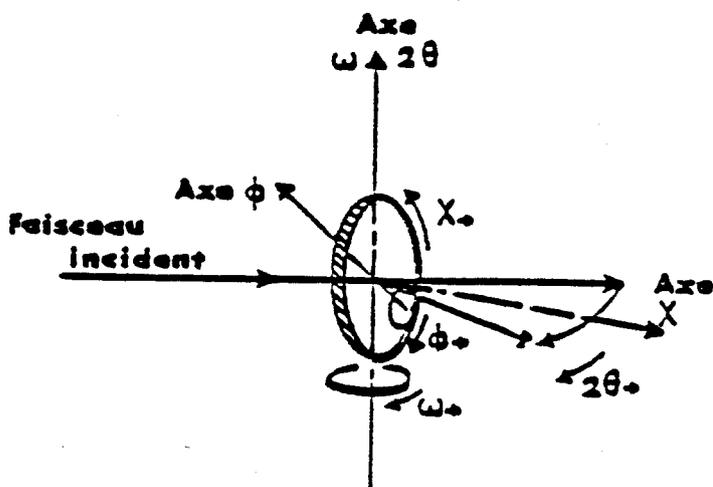


Figure I-2.a : Différentes rotations sur un goniomètre à quatre cercles

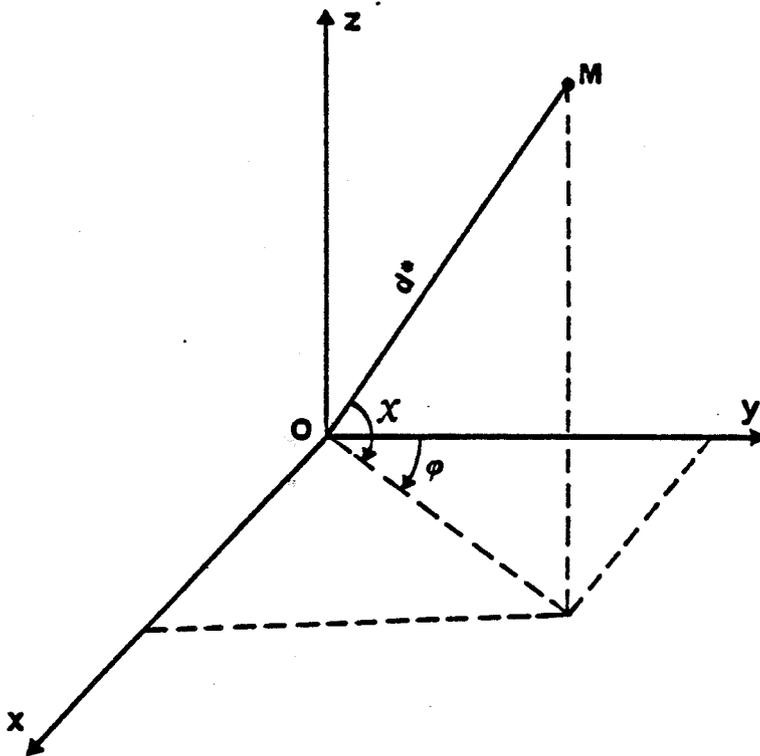


Figure I-3 : Trièdre attaché au cristal.

On déduit les coordonnées de $M_4 = 2 \sin \theta_{\text{bragg}} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$ (en prenant λ comme unité) (I-2).

$$X = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \sin \phi$$

$$Y = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \cos \phi \quad (I-3)$$

$$Z = - 2 \sin \theta \cdot \sin \chi$$

Pour un nombre limité de réflexion (25 généralement) l'ordinateur mesure X Y Z, et à partir de là, bâtit autour de l'origine le réseau réciproque du cristal.

Il choisit pour \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* les trois noeuds les plus proches de l'origine et linéairement indépendants.

Les coordonnées d'un vecteur de base du réseau réciproque correspondant sont :

$$\vec{a} \begin{cases} a^*_x \\ a^*_y \\ a^*_z \end{cases} \quad \vec{b}^* \begin{cases} b^*_x \\ b^*_y \\ b^*_z \end{cases} \quad \vec{c}^* \begin{cases} c^*_x \\ c^*_y \\ c^*_z \end{cases} \quad (I-4)$$

Plus généralement les coordonnées d'un vecteur d^* s'écrivent :

$$\begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix} = \begin{bmatrix} a^*_x & a^*_y & a^*_z \\ b^*_x & b^*_y & b^*_z \\ c^*_x & c^*_y & c^*_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$
$$= UB \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (I-5)$$

B) L'ordinateur.

De faible capacité (8 K), cet appareil servira d'organe de commande de l'automatisme du goniomètre et d'accumulateur de données.

Nous avons employé essentiellement deux programmes :

a) Peak Hunting

Au cours d'une exploration systématique d'une portion de l'espace, définies par l'opérateur par les limites angulaires ω, χ, ϕ , le calculateur trouve vingt cinq réflexions sélectives. A partir de ces réflexions, il détermine comme vu précédemment la matrice UB d'orientation du cristal qui permet le calcul des paramètres de la maille primitive.

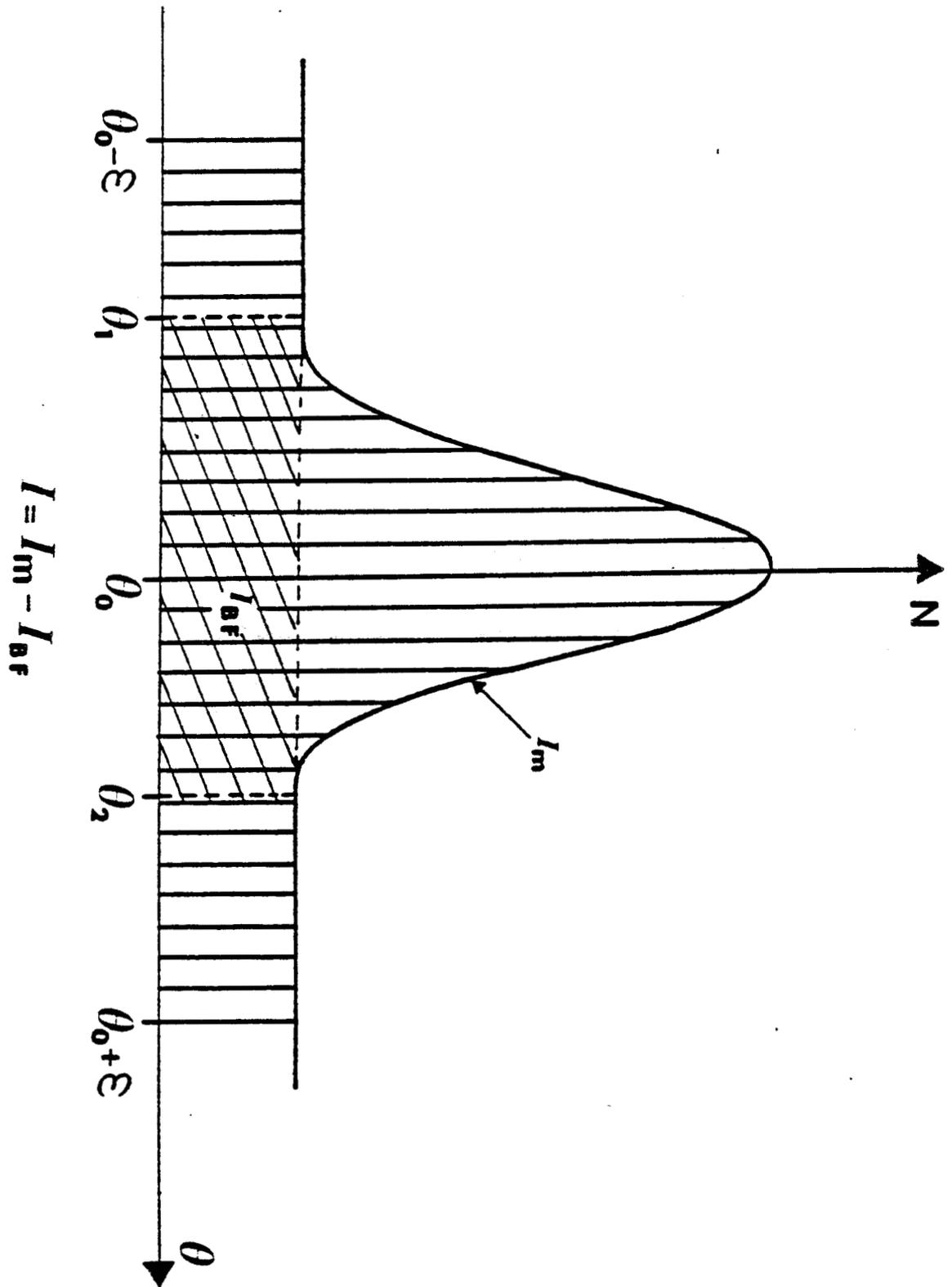
Dès lors, il est possible de pratiquer les différents tests de qualité du cristal étudié : profil et largeur de raies, affinements de la maille, comparaison de l'intensité intégrée des réflexions équivalentes. Il est à noter qu'un jeu de fente permet l'affinement de la maille.

b) Step Scan data collection

Pour chaque réflexion mesurée, le cristal va tourner à une vitesse angulaire donnée d'un angle 2ϵ donné, défini suivant le cristal étudié. Ce programme permet d'enregistrer point par point le profil de chaque réflexion sélective entre $\theta_0 - \epsilon$ et $\theta_0 + \epsilon$ avec un pas déterminé (figure I-4).

En utilisant l'algorithme de Lehman et Larsen on détermine les limites θ_1 et θ_2 de la raie et on en déduit l'intensité intégrée I ainsi que son écart type $\sigma(I)$. On

Figure I-4 : Intensité d'une raie mesurée en balayage pas à pas



montre que l'écart type $\frac{\sigma(I)}{I}$ est plus petit pour les limites vraies θ_1 et θ_2 de la raie que les limites $\theta_0 - \varepsilon$ et $\theta_0 + \varepsilon$, du balayage continu.

On obtient une meilleure précision sur I et ceci présente un grand intérêt dans le cas de raies de faible intensité. De plus le profil de chaque raie peut être examiné à tout moment au cours de l'exploitation des données.

C) Chambre basse température

De l'azote gazeux froid et sec est obtenu par ébullition contrôlée d'azote liquide dans l'évaporateur (1) figure I-5. Ce gaz, s'écoulant de façon quasi-laminaire dans une canne de transfert à double paroi (2), est dirigé sur le cristal (4) par l'intermédiaire d'un diffuseur (5) de forme étudiée pour favoriser l'écoulement du gaz.

A fin d'empêcher la formation du givre sur la tête goniométrique, un jet d'azote, à température supérieur 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 trois résistances en platine (11), asservi à la commande de l'électrovane (12). Elle permet la liaison de l'évaporateur aux différents réservoirs (3).

La canne de transfert en acier inox est en deux parties reliées 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 commandant un régulateur "Tout ou rien".

D) Méthodes de travail

La première démarche que nous avons effectuée, est l'étude de l'homogénéité du faisceau incident. On sait que si le cristal n'a pas de forme sphérique, pour une certaine réflexion, l'échantillon peut être éclairé par les zones les plus intenses du faisceau incident, tandis que pour d'autres réflexions, certaines de ses parties peuvent se trouver dans des zones d'intensité plus faible. Ce problème d'inhomogénéité de faisceau se pose surtout quand on utilise un monochromateur.

- 1 Evaporateur
- 2 Canne de transfert
- 3 Réservoir
- 4 Cristat
- 5 Détecteur
- 6 Flux de dégivrage

- 7 Thermocouple
- 8 Résistance d'évaporation
- 9 Réchauffeur
- 10 Manomètre
- 11 Détecteur de niveau
- 12 Electrovanne

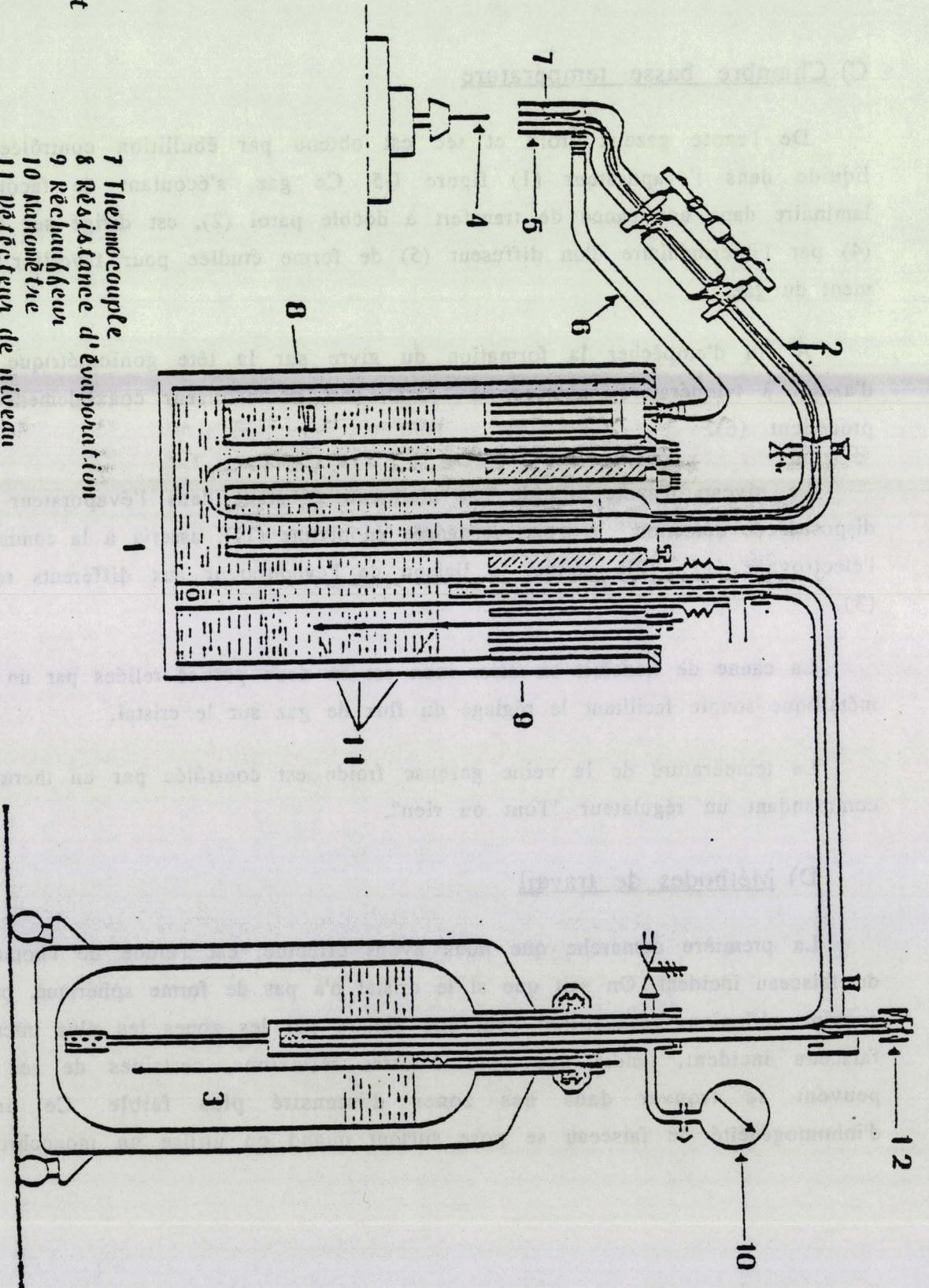


Figure I-5 : Chambre basse température

L'influence de l'inhomogénéité sur la mesure des intensités intégrées a été étudiée par Flack et Vincent (1979) et Harkema, Dam, Van Hummel et Reuvers (1980).

Dans les montages avec monochromateur, l'intensité du faisceau incident varie généralement peu dans la direction OX parallèle à la lame du monochromateur, mais varie au contraire beaucoup dans la direction OY perpendiculaire. Les auteurs précédents font alors l'hypothèse que le flux est constant suivant OX dans la partie occupée par le cristal, c'est-à-dire qu'il se présente selon des lignes d'égalité d'intensité parallèles à OX.

Pour la variation suivant OY, ils envisagent trois formes analytiques :

- une Lorentzienne,
- une Gaussienne
- un développement limité au second ordre en y.

Nous avons déterminé la distribution de l'intensité du faisceau incident au voisinage du centre du goniomètre sur le diffractomètre PW 1100 du laboratoire (raie $\kappa\alpha$ M_o , monochromateur plan en graphite, 50 kV, 30 mA).

Dans une section droite du faisceau contenant le centre du goniomètre, on déplace un trou de petit diamètre. Nous avons utilisé un diaphragme pour microscope électronique de diamètre 20 μ . Le montage de la pastille sur le goniomètre est identique à celui d'un échantillon cristallin, et le diaphragme est réglé perpendiculairement au faisceau incident.

Le réglage comporte les opérations suivantes :

a) Le centrage optique du trou de 20 μ pour que ce dernier reste invariant par la rotation χ .

b) Le 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 vectoriel de la pastille.

c) Pour $\chi = 90^\circ$ et $\phi = \phi_0$, on détermine l'angle ω_0 pour lequel le flux transmis est maximum ; cette opération nous permettra 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-6 représente la carte du faisceau utilisée pour nos mesures ; on constate que le faisceau est bien symétrique, indiquant ainsi que notre réglage est correct.

II - 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 important que le nombre d'impulsions par seconde sera plus grand. Couramment, on utilise 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 :

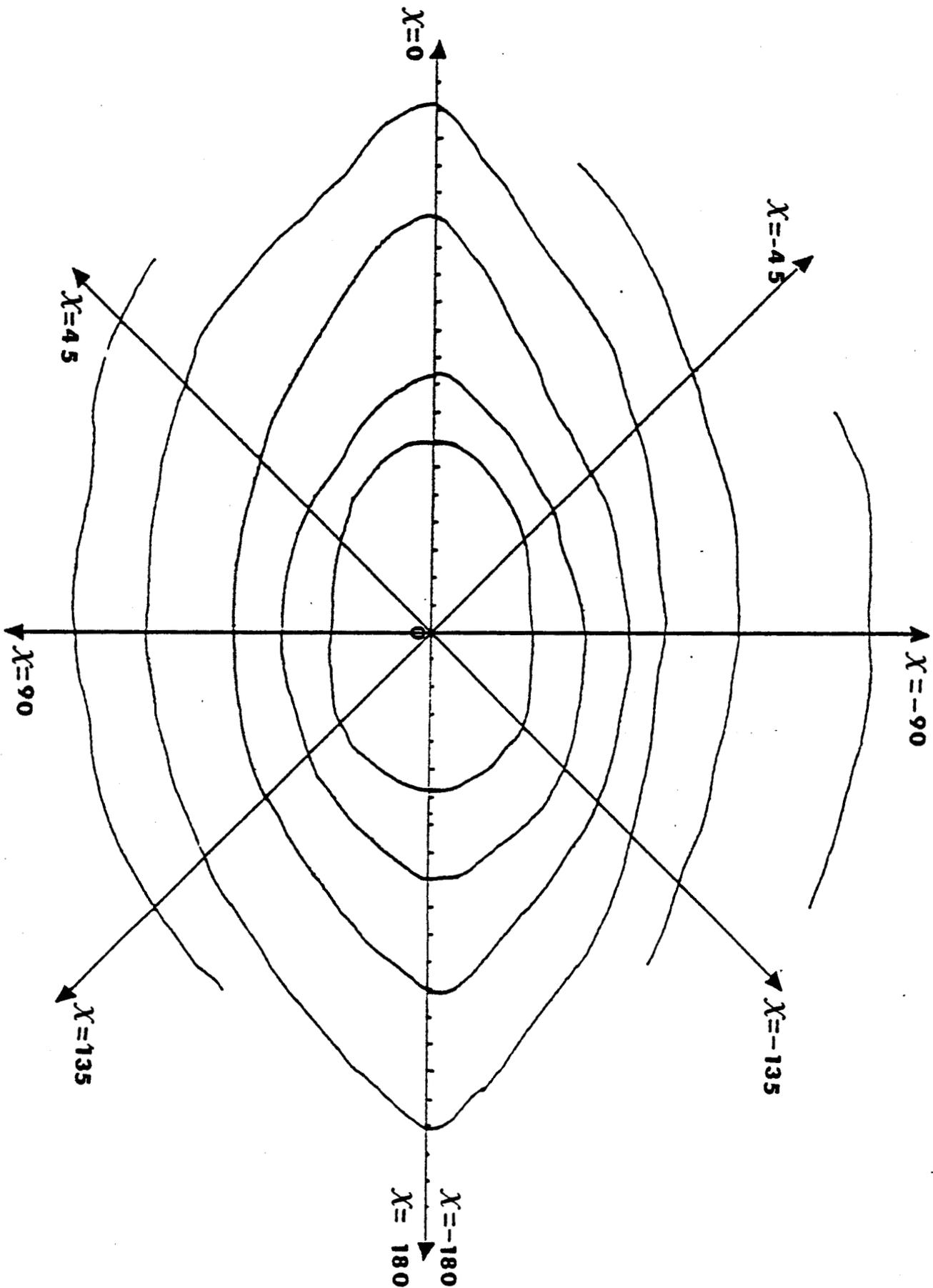
$$R = \frac{n_s}{n_a} \quad (I-7)$$

n_s = taux de comptage sans atténuateur

n_a = taux de comptage avec atténuateur

Sans l'existence du temps mort, on aurait $R = R_v$ quelque soit le taux de comptage.

*Figure I-6 : Structure du faisceau incident au niveau du centre de goniomètre
(1 division = 15 μ m).*



R_v est le facteur d'atténuation vrai.

En fait R et R_v sont reliés par :

$$R = R_v - n_s \cdot \tau \cdot (R_v - 1) \quad (I-8)$$

Il faut noter que dans (I-8), n_s est le taux de comptage observé, donc faussé par le phénomène de temps mort. L'équation (I-8) est celle d'une droite de pente $\tau (R_v - 1)$ et d'ordonnée à l'origine R_v , ce qui permet de déterminer les deux constantes τ et R_v .

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-1. Données cristallographiques

Le cristal $Fe_2(CO)_6 C_2 t-Bu_2$ a une maille monoclinique, le groupe d'espace étant $P2_1/n$ qui est centrosymétrique et qui comprend les éléments de symétrie suivant :

$$x, y, z ; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z ; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} ; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z.$$

L'expérience a eu lieu à basse température 122°K. Cette température est celle de la transition de phase du K D P. Les paramètres de la maille, reportés dans le tableau I-1, ont été déterminés au diffractomètre automatique à quatre cercles PW 1100 du laboratoire. L'expérience a été menée jusqu'à un domaine de la sphère d'Ewald de rayons $2 \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda}$, où θ prend la valeur 55°. 19000 réflexions ont ainsi été collectées.

L'indexation des faces du cristal a été confirmé par un dessin en perspective (figure I-7).

Les coordonnées des sommets de l'échantillon sont calculées à partir des équations des plans délimitant les faces. Les distances des faces à partir du sommet sont reportées dans le tableau I-2.

a (Å)	13.561	(2)
b (Å)	9.57	(3)
c (Å)	13.721	(2)
α°	90.00	
β°	94.60	(3)
γ°	90.00	
v (Å ³)	1774.7	
T° K	122	(0.5)
G _p	P2 ₁ /n	
λ° (Å)	0.71069	
Z	4	
$\theta^\circ_{\text{max}}$	55	

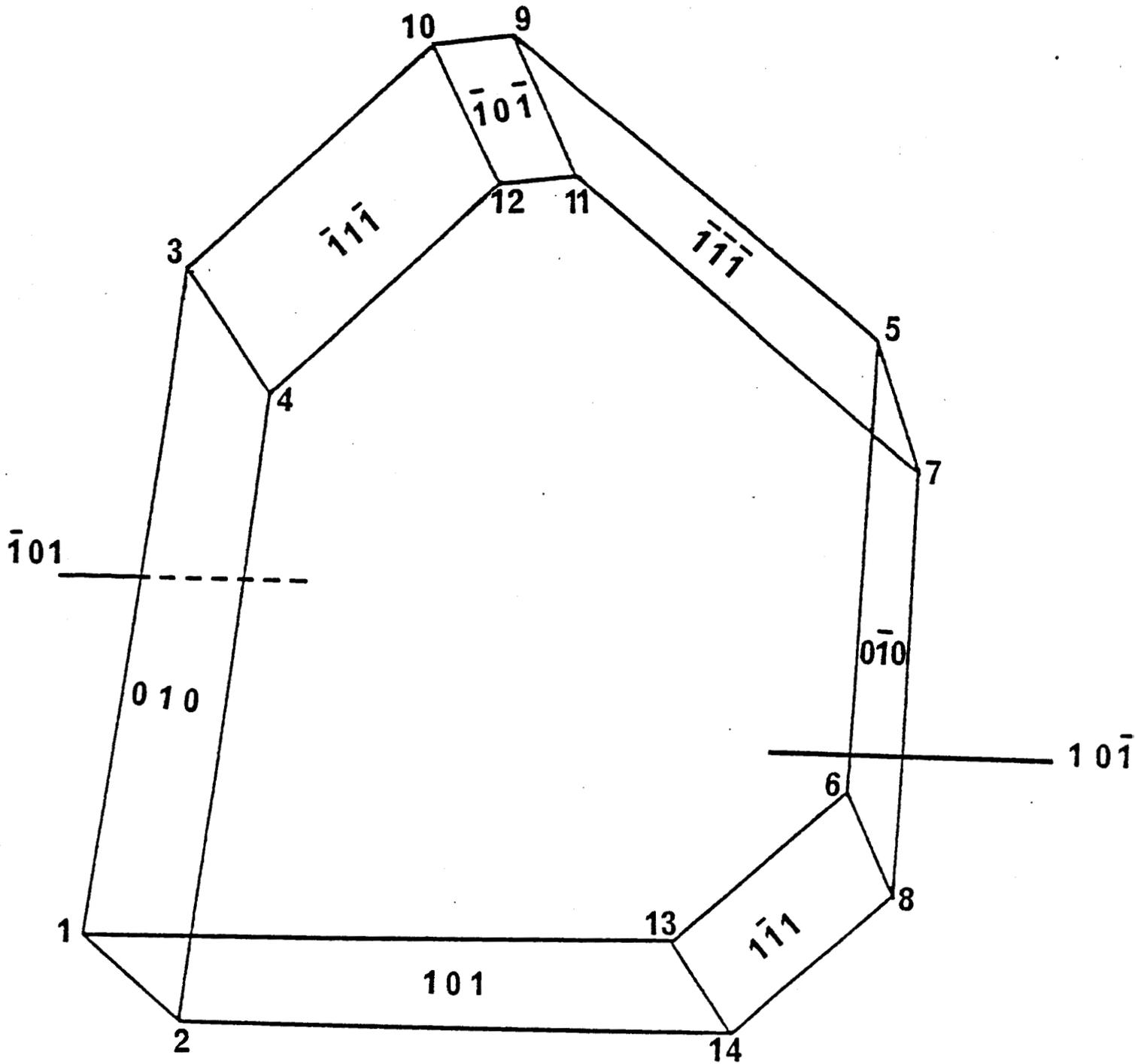
Tableau I-1 : Paramètres cristallins et conditions expérimentales

RAYONS X

faces	distances (cm)
0 1 0	0.0000
0 -1 0	0.0360
-1 0 -1	0.0480
1 0 1	0.0000
-1 0 1	0.0000
1 0 -1	0.0130
-1 -1 -1	0.0460
1 1 1	0.0090
1 -1 1	0.0200
-1 1 -1	0.0260

Tableau I-2 : Distances des faces cristallines par rapport à l'un des sommets du cristal

Figure 1-7 : Habitus du cristal $\text{Fe}_2(\text{Co})_6 (\text{C Bu}^t)_2$ - (Programme O.R.T.E.P)



III-2. 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.

$$f_i(t) = C + Bt + A t^2 \quad (I-9)$$

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

$$K_i(t) = \frac{I(i,0)}{f_i(t)} \quad (I-10)$$

Au cours de notre expérience nous avons choisi trois réflexions de référence mesurées toutes les 60 mn. Nous avons remarqué une lente décroissance au cours du temps de ces trois réflexions, cependant, pour les corriger, chaque intensité observée a été multipliée par un facteur $K(t)$ moyenne des $K_i(t)$

$$I = I_{obs} \cdot K(t) \quad (I-11)$$

III-3. Interaction des rayons x et de la matière

Un faisceau de rayons X est affaibli par la traversée de la matière. L'interaction du rayonnement et de la matière est assez complexe : les photons qui ne se trouvent pas dans le faisceau émergent, peuvent avoir subi diverses transformations :

a) Ils peuvent rester des photons mais avoir été déviés de leur trajet sans perte d'énergie : c'est le rayonnement diffusé sans changement de longueur d'onde ou effet Thomson.

b) Les photons peuvent avoir été absorbés par les atomes : c'est l'effet photoélectrique. L'atome excité réémet alors deux sortes de rayonnements

secondaires, des électrons et des rayons X dont la longueur d'onde n'a pas de rapport avec la longueur d'onde primaire, mais est caractéristique de l'atome excité. Nous allons d'abord étudier l'effet d'ensemble de ces phénomènes sans en analyser le détail, c'est-à-dire l'absorption des rayons X par la matière.

III-3.1. Correction de l'absorption

Tout faisceau de rayons X est absorbé par la matière. La variation de l'intensité du faisceau sur une distance dl parcourue dans le cristal, se traduit par :

$$dI = - \mu I . dl \quad (I-12)$$

où μ représente le coefficient linéaire d'absorption.

Par intégration, on obtient :

$$I = I_0 . \exp (- \mu l) \quad (I-13)$$

ce qui se traduit par une décroissance de l'intensité du faisceau incident en fonction du trajet l effectué dans le cristal.

Pour un petit volume V du cristal, à chaque élément 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.

Par définition, le facteur de transmission d'un cristal est donné par :

$$A(\mu) = \frac{1}{V} \int_V \exp [- \mu (l_1 + l_2)] dV \quad (I-14)$$

Après correction d'absorption, l'intensité corrigée est :

$$I_{ob,corr} = I_{obs}/A(\mu) \quad (I-15)$$

Deux méthodes de calculs du facteur de transmission $A(\mu)$ sont actuellement employées pour des échantillons de formes quelconques.

- La méthode analytique (De Meulenaer et Tompa - 1965) qui est basée sur la décomposition de l'échantillon en polyèdres ; si $A^t(\mu)$ est une expression

analytique associée à chaque polyèdre, le facteur de transmission $A(\mu)$ de l'échantillon sera alors :

$$A(\mu) = \sum_t A^t(\mu) \quad (I-16)$$

- une méthode numérique (Busing et Levy, 1957) basée sur la méthode d'intégration de Gauss. La sommation porte sur une grille de point G non équidistants et dont l'espacement est plus faible au voisinage des faces et des coins du cristal, ce qui est favorable car les trajets varient beaucoup dans ces zones. A chaque point G est associé un poids W_G lié au volume élémentaire qu'il représente. Le facteur de transmission est donc défini par l'expression suivante :

$$A(\mu) = \frac{\sum_G W_G \cdot \exp[-\mu(l_1 + l_2)]}{\sum_G W_G} \quad (I-17)$$

Nous avons utilisé cette méthode pour la correction d'absorption des intensités, en utilisant le programme AGNOST. Cette méthode donne des résultats satisfaisants pour des dimensions de grilles de Gauss acceptables (10-6-10).

III-3.2. Calcul du coefficient d'absorption

Soit un écran très mince et homogène ; un faisceau de rayons monochromatiques, de section unité, en le traversant, y perd une énergie dI proportionnelle à la masse de l'écran par cm^2 dp ; et à l'intensité incidente I . On pose :

$$dI = -\mu \cdot I \cdot dp \quad (I-18)$$

μ est le coefficient d'absorption massique de la substance de l'écran. Pour un écran d'épaisseur finie, en intégrant (I-18) on trouve que le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente est relié à la masse par unité de surface P (g/cm^2) rencontrée par le faisceau par la formule suivante :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu P) \text{ ou encore } \frac{I}{I_0} = \exp(-\mu \rho x) \quad (I-19)$$

si x (cm) est l'épaisseur et ρ (g/cm^3) la masse spécifique de l'absorbant. La signification physique du coefficient d'absorption peut être illustrée de la façon suivante :

Un écran dont la masse par cm^2 est $\frac{1}{\mu}$ réduit l'intensité du faisceau dans le rapport $\frac{1}{e} = 0,35$.

μ , coefficient massique d'absorption, est caractéristique d'une substance donnée quelque soit son état physique.

$\mu(\rho)$, est le coefficient linéaire d'absorption ; il dépend de la densité de l'écran.

On utilise aussi quelque fois le coefficient atomique d'un élément μ_A . Nous nous servirons uniquement du coefficient massique que nous désignerons par μ (certains traités désignent par μ le coefficient linéaire, le coefficient massique est donc $\frac{\mu}{\rho}$).

L'absorption des rayons X par la matière est un phénomène atomique : pour un composé, elle est simplement la somme des absorptions des éléments constituants, et ne dépend pas de leurs modes de liaisons, en première approximation. Ceci résulte en effet de l'énergie élevée des électrons des couches internes, par contre pour la lumière, seuls interviennent les électrons externes dont l'état est influencé de façon fondamentale par les combinaisons atomiques. Ainsi un verre de plomb est absorbant pour les rayons X en proportions du plomb qu'il contient, mais reste transparent pour la lumière. Les formules suivantes sont utiles à connaître.

a) On connaît la composition centésimale en poids de la substance : si elle contient x_1 % de l'élément de coefficient μ_1 , x_2 % de celui de coefficient μ_2 etc..., le coefficient massique composé sera :

$$\mu = \frac{\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \dots}{100} \quad (\text{I-20})$$

b) On connaît la formule chimique du composé :

$A y_1 . B y_2$, la formule à utiliser est alors la suivante :

$$\mu = \frac{y_1 a \mu_1 + y_2 b \mu_2}{y_1 a + y_2 b} \quad (\text{I-21})$$

a, b étant les poids atomiques de A, B.

III-4. Extinction

Le phénomène d'extinction est l'un des obstacles majeurs à l'évaluation quantitative de la densité de charge. Son effet peut être décrit comme un affaiblissement des réflexions fortes due à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal.

Le premier traitement pratique fut proposé par Zachariazen et programmé par Larsen, et étendu dans le cas où l'extinction est anisotropique par Coppens et Hamilton. Le succès de la méthode fut considérable bien que très approximatif dans le cas d'extinction sévère. Ce traitement contient les formes de bases suivantes :

- Le cristal est décrit comme constitué de blocs mosaïques légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. La diffusion prend place à l'intérieur des blocs mosaïques, et elle est négligeable dans la région entre les blocs.

- C'est le concept du cristal mosaïque qui introduit une distinction entre l'extinction primaire et secondaire.

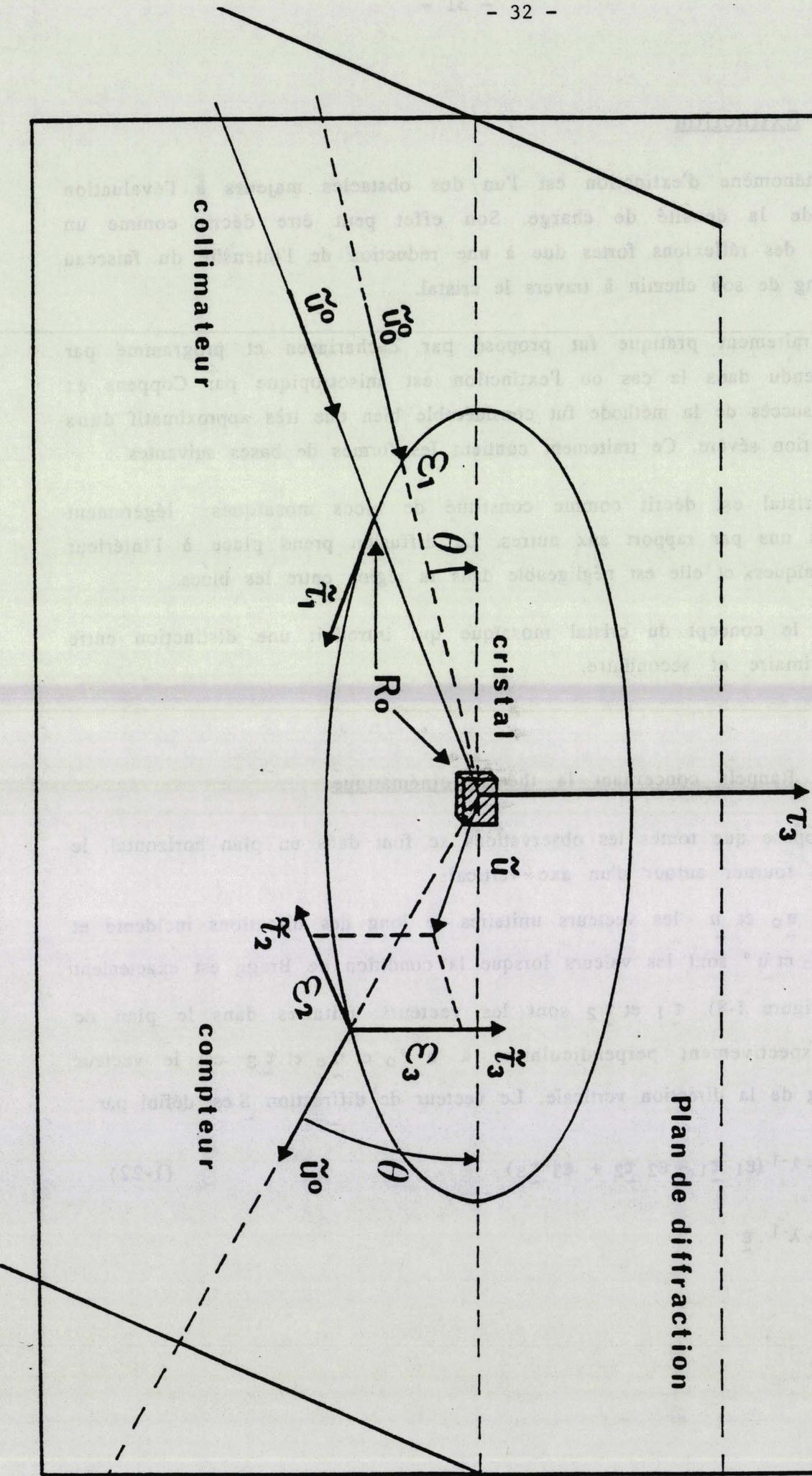
III-4.1. Rappels concernant la théorie cinématique

On suppose que toutes les observations se font dans un plan horizontal, le cristal pouvant tourner autour d'un axe vertical.

Soient \tilde{u}_0 et \tilde{u} les vecteurs unitaires le long des directions incidente et diffractée (\tilde{u}_0° et \tilde{u}° sont les valeurs lorsque la condition de Bragg est exactement remplie voir figure I-8). $\tilde{\tau}_1$ et $\tilde{\tau}_2$ sont les vecteurs unitaires dans le plan de diffraction, respectivement perpendiculaires à \tilde{u}_0° et \tilde{u}_0 et $\tilde{\tau}_3$ est le vecteur unitaire le long de la direction verticale. Le vecteur de diffraction \tilde{S} est défini par :

$$\begin{aligned} \tilde{S} &= \tilde{H} + \lambda^{-1} (\epsilon_1 \tilde{\tau}_1 + \epsilon_2 \tilde{\tau}_2 + \epsilon_3 \tilde{\tau}_3) & (I-22) \\ &= \tilde{H} + \lambda^{-1} \cdot \tilde{\epsilon} \end{aligned}$$

Figure I-8 : Définition des directions du faisceau incident u_0^0 et du faisceau diffracté u par rapport à leur valeurs idéales u_0^0 et u^0 (définissant le plan de diffraction) quand la condition de Bragg est remplie. R_0 est la distance entre le cristal et le compteur.



où \underline{H} est le vecteur réciproque associé à une réflexion donnée. On montre que l'intensité du rayonnement diffracté dans la direction \underline{u} est :

$$I_k(\underline{\varepsilon}) = I_0 \left| \frac{a \cdot F \cdot K}{R_0} \right|^2 \left| \sum_L \exp(2 \pi i \cdot \lambda^{-1} \cdot \underline{\varepsilon} \cdot \underline{L}) \right|^2 \quad (I-23)$$

R_0 = distance entre le cristal et le détecteur

I_0 = intensité du faisceau incident dans la direction \underline{u}^0 en $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$

F = Facteur de structure

$a = \frac{e^2}{m c^2}$ dans le cas des rayons X

K = coefficient de polarisation

\underline{L} = un vecteur du réseau cristallin

$\underline{\varepsilon} = \underline{S} - \underline{H}$

\underline{S} = vecteur de diffraction = $\frac{\underline{u} - \underline{u}_0}{\lambda}$

La puissance reçue par le détecteur, pour une direction incidente fixée, $P_k(\varepsilon_1)$ est donnée par :

$$P_k(\varepsilon_1) = R_0^2 \iint I_k(\underline{\varepsilon}) \cdot d\varepsilon_2 \cdot d\varepsilon_3 \quad (I-24)$$

La section efficace unitaire de diffraction est définie par :

$$\sigma(\varepsilon_1) = I_0^{-1} \cdot v^{-1} \cdot P_k(\varepsilon_1) \quad (I-25)$$

$\sigma(\varepsilon_1)$ est supposée constante à l'intérieur du cristal, dépendant seulement de la géométrie moyenne des blocs constituant le cristal mosaïque. Enfin, par intégration de $\sigma(\varepsilon_1)$ par rapport à ε_1 , on obtient la section efficace moyenne Q .

$$Q = v^{-1} \cdot |a \cdot F \cdot K|^2 \iiint \left| \sum_L \exp(2 \pi i \cdot \lambda^{-1} \cdot \underline{\varepsilon} \cdot \underline{L}) \right|^2 d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 \quad (I-26)$$

$$= \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} |a \cdot F \cdot K|^2 \cdot v^{-1} \cdot \sum_L \delta(\underline{L} - \underline{L}') \quad (I-27)$$

$$= \frac{|a.F.K|^2}{|V|} \cdot \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \quad (I-28)$$

L'intensité intégrée P_k est donnée par :

$$P_k = \int P_k(\epsilon_1) \cdot d\epsilon_1 = I_0 \cdot v \cdot Q \quad (I-29)$$

Si les phénomènes d'extinction sont considérés, l'intensité intégrée devient P , reliée à P_k par :

$$P = P_k \cdot Y \quad (I-30)$$

Y est la correction d'extinction qui doit être maintenant calculée.

III-4.2. Extinction dans un cristal idéal

Etant donné un cristal idéal de forme définie, il est possible d'après ce qui précède, de calculer la section efficace de diffraction $\sigma(\epsilon_1)$. Si on considère une section du cristal par un plan parallèle au plan de diffraction (figure I-9), un système de coordonnées est défini d'origine O et d'axes parallèles à la direction incidente et à la direction diffractée (coordonnées x_1 et x_2). La coordonnée x_3 est prise suivant la direction verticale. Les angles à l'intérieur du domaine de mesure étant très petits, on peut, pour les calculs géométriques, assimiler \tilde{u}_0 avec u_0^0 et \tilde{u}_0 avec u_0 .

Pour chaque point M intérieur au cristal, de coordonnées x_1 et x_2 , les points M_1^0 , M_1^1 , M_2^0 et M_2^1 sont définis (voir figure I-9), ayant respectivement pour coordonnées (x_1^0, x_2) , (x_1^1, x_2) , (x_1, x_2^0) , (x_1, x_2^1)

Il est important de remarquer que x_1^0 et x_1^1 sont fonctions de x_2 (fonctions données par l'équation de la surface limitant le cristal) et que x_2^0 et x_2^1 sont fonctions de x_1 . Les distances :

$$\begin{aligned} t_1 &= \overline{M_1^0 M} = x_1 - x_1^0 \\ t_2 &= \overline{M_2^0 M} = x_2 - x_2^0 \\ t'_2 &= \overline{M \cdot M_2^1} = x'_2 - x_2 \end{aligned} \quad (I-31)$$

sont définies. t_1 et t'_2 sont les chemins optiques associés au point M le long du faisceau incident et du faisceau diffracté. On désignera l'intensité du faisceau

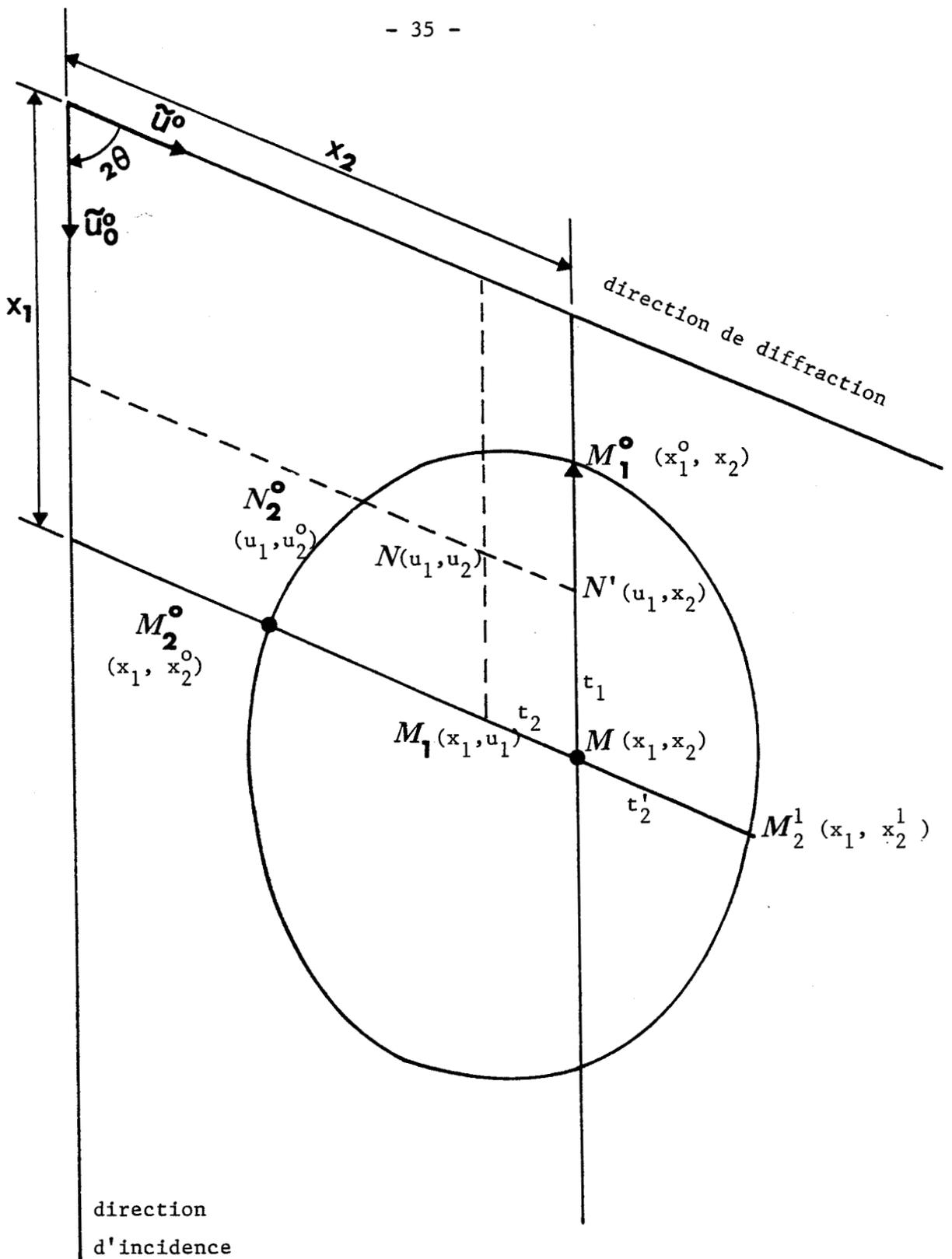


Figure I-9: Section du cristal par un plan parallèle à u_0 et \tilde{u} , les directions incidente et diffractée. Les coordonnées de chaque point sont écrites entre parenthèses $t_1 = M^0_1 M$; $t_2 = M M^1_2$.

diffraité en M par $I(M)$, celle du faisceau incident par $I_0(M)$. Ces intensités sont soumises aux conditions aux limites :

$$\begin{aligned} I_0(M_1^0) &= I_0 \\ I(M_2^0) &= 0 \end{aligned} \tag{I-32}$$

Si on considère l'échange incohérent d'énergie entre le faisceau incident et diffracté (Zachariazen - 1965), on obtient le système :

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_0}{\partial x_1} &= -\sigma (I_0 - I) \\ \frac{\partial I}{\partial x_2} &= -\sigma (I - I_0) \\ \frac{\partial I_0}{\partial x_1} + \frac{\partial I}{\partial x_2} &= 0 \end{aligned} \tag{I-33}$$

La résolution des équations (I-33) permet d'obtenir la puissance reçue par le détecteur, soit :

$$P(\varepsilon_1) = \sigma \int_v I_0(x_1, x_2) \cdot e^{-\sigma t'^2} \cdot dv \tag{I-34}$$

avec :

$$I(x_1, x_2) = I_0 e^{-\sigma t_1} + \left\{ \sigma^2 e^{-\sigma(x_1+x_2)} \cdot \int_{x_1^0}^{x_1} du_1 \int_{u_2^0}^{x_2} I_0(u_1, u_2) e^{\sigma(u_1+u_2)} \cdot du_2 \right\} \tag{I-35}$$

On définit alors la fonction $\phi(\sigma)$ par :

$$P(\varepsilon_1) = I_0 \cdot v \cdot \sigma \cdot \phi(\sigma) = P_k(\varepsilon_1) \cdot \phi(\sigma)$$

soit :

$$\phi(\sigma) = \frac{P(\varepsilon_1)}{P_k(\varepsilon)} = \frac{P(\varepsilon_1)}{I_0 \cdot v \cdot \sigma} \tag{I-36}$$

L'équation (I-30) devient alors :

$$y = Q^{-1} \cdot \int \sigma \cdot \phi(\sigma) \cdot d\epsilon_1 \quad (I-37)$$

Lorsque $\phi(\sigma)$ et $\sigma(\epsilon_1)$ sont connues, la relation (I-37) permet le calcul de la correction d'extinction pour un cristallite idéal.

III-4.3. Extinction dans un cristal mosaïque.

Pour un cristal mosaïque, le traitement mathématique est identique. Les équations (I-33) gardent la même forme, mais x_1 et x_2 sont maintenant des coordonnées décrivant l'intérieur du cristal mosaïque. Si on tient compte de la désorientation des divers cristallites, le faisceau incident arrivant sur un bloc donné, fait l'angle $(\epsilon_1 + \eta)$ avec la direction de Bragg, où ϵ_1 est toujours l'angle exprimant la divergence du faisceau incident et où η est l'angle exprimant la désorientation du bloc. La section efficace unitaire de diffraction à l'intérieur de ce bloc est donc $\sigma(\epsilon_1 + \eta)$.

Soit $W(\eta)$ la distribution angulaire des cristallites. Si on considère le trajet des faisceaux incident et diffracté à l'intérieur du cristal mosaïque, mais en dehors d'un cristallite donné, $\sigma(\epsilon_1)$ dans l'équation (I-33) doit être remplacée par :

$$\overline{\sigma(\epsilon_1)} = \int \sigma(\epsilon_1 + \eta) \cdot W(\eta) \cdot d\eta \quad (I-38)$$

$$\overline{\sigma(\epsilon_1)} = \sigma * W.$$

si on fait l'hypothèse que tous les cristallites peuvent être décrits par une même forme moyenne.

Cette fonction $\overline{\sigma(\epsilon_1)}$, moyenne de la section efficace unitaire de diffraction dans un cristal mosaïque, correspond à l'extinction secondaire. Du fait qu'elles décrivent un transfert d'intensité, les équations (I-33) sont physiquement plus satisfaisantes pour évaluer la correction d'extinction secondaire (Werner - 1969), puisque la diffraction devient incohérente si elle met en jeu des domaines orientés au hasard. La relation (I-38) fait apparaître deux causes d'élargissement pour la réflexion : la taille des cristallites dans σ , exprimée par une demi largeur ϵ_σ inversement proportionnelle à la taille effective des blocs $\langle l \sin 2\theta \rangle$, et la désorientation dans W , exprimée par une demi largeur ϵ_w . Il y a deux cas limites importants :

- La taille effective des cristallites est l'effet dominant la largeur de la réflexion. Dans ce cas $\langle 1 \sin 2\theta \rangle$ est petit (l'extinction primaire est négligeable) et on a :

$$\overline{\sigma(\varepsilon_1)} \sim \sigma(\varepsilon_1) \quad (\text{I-39})$$

Si, au contraire, la dimension des blocs est importante ou la désorientation importante, ($\varepsilon_\sigma \ll \varepsilon_w$) l'extinction est dominée par la distribution des blocs et ainsi :

$$\sigma(\varepsilon_1) \sim Q \cdot W(\varepsilon_1) \quad (\text{I-40})$$

Si la dimension des cristallites devient importante, il peut devenir nécessaire de considérer le trajet des faisceaux à l'intérieur d'un cristallite donné (extinction primaire). Par passage dans chaque bloc, Q est affaibli par le coefficient Y_p traduisant l'extinction primaire et $\overline{\sigma(\varepsilon_1)}$ devient, au lieu de (I-40) :

$$\overline{\sigma(\varepsilon_1)} \sim Q \cdot Y_p \cdot W(\varepsilon_1) \quad (\text{I-40a})$$

L'équation (I-38) deviendrait plus généralement :

$$\sigma(\varepsilon_1) \sim y_p \cdot \sigma \cdot W \quad (\text{I-40b})$$

Pour une direction donnée d'incidence ε_1 , les phénomènes d'extinction primaire et secondaire sont en première approximation indépendants, conduisant à :

$$\phi(\sigma, w) \sim \phi_p(\sigma) \cdot \phi_s(\bar{\sigma})$$

(les indices p et s se rapportant respectivement à l'extinction primaire et à l'extinction secondaire). Si on garde cette factorisation en intégrant sur les diverses valeurs de ε_1 , on obtient :

$$Y \sim y_p \cdot y'_s \quad (\text{I-41})$$

Si y_s est la correction d'extinction secondaire obtenue en utilisant (I-38) ou (I-40), qui dépend d'un paramètre x_s proportionnel à Q (y_p dépend de x_p) y'_s est alors donné par :

$$y'_s = y_s (y_p \cdot x_s) \quad (\text{I-41.a})$$

(I-41) peut s'écrire :

$$y = y_p \cdot y_s (y_p \cdot x_s) \quad (\text{I-41.b})$$

Si l'extinction primaire sans être négligeable est faible, une simplification utile de l'équation (I-41.b) sera :

$$y \approx y_p \cdot y_s$$

III-4.4. Expressions de $w(\eta)$

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

Pour une distribution Gaussienne, nous avons :

$$W_G(\eta) = g\sqrt{2} \cdot \exp(-2\Pi^2 g^2 \eta^2) \quad (\text{I-42})$$

Pour une Lorentzienne, on écrira :

$$W_L(\eta) = \frac{2g}{1 + 4\Pi^2 \eta^2 g^2} \quad (\text{I-43})$$

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

a) Une forme Gaussienne.

$$\bar{\sigma}_G(\epsilon_1) = Q \cdot \alpha_G \cdot e^{-\Pi^2 \cdot \alpha_G^2 \cdot \epsilon_1^2} \quad (\text{I-44})$$

avec

$$\alpha_G = \frac{\langle \alpha \rangle}{\left(1 + \frac{\langle \alpha \rangle^2}{2g^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{I-45})$$

dans l'expression (I-45), $\langle \alpha \rangle = \langle l \rangle = \frac{\sin 2\theta}{\lambda}$

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

b) Une forme Lorentzienne

$$\overline{\sigma_L(\epsilon_1)} = \frac{\frac{4}{3} Q \cdot \alpha_L}{1 + \left(\frac{4}{3} \Pi \alpha_L \epsilon_1\right)^2} \quad (I-46)$$

où

$$\alpha_L = \frac{\langle \alpha \rangle}{1 + \frac{2 \langle \alpha \rangle}{3g}} \quad (I-47)$$

afin d'aboutir à Y (équation I-37) ; il nous faut calculer $\phi(\bar{\sigma})$; Becker et Coppens (1974) proposent l'approximation suivante (Abramowitz et Segun - 1965) :

$$\phi(\bar{\sigma}) = \frac{1}{v} \int_v e^{-\bar{\sigma}(t_1 + t_2)} \cdot J_0(2i \bar{\sigma} \sqrt{t_1 t_2'}) \cdot dv \quad (I-48)$$

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

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

$$y_s = \left[1 + 2 X_{G,L} + \frac{A_{G,L}(\theta) \cdot X_{G,L}^2}{1 + B_{G,L}(\theta) \cdot X_{G,L}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (I-49)$$

Ce résultat montre la dépendance de y_s entre θ et X, X étant donné par :

$$X_{G,L} = \frac{2}{3} \cdot Q \cdot \alpha_{G,L} \langle T \rangle \quad (I-50)$$

$\langle T \rangle$ 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 du premier ou second ordre en $\cos 2\theta$.

En tenant compte de l'absorption, les équations (I-33) deviennent :

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

(I-51)

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

L'inclusion du facteur y_s dans le calcul d'affinement par moindres carrés permet de déterminer les quantités g et $\bar{\alpha}$ et par suite y_s pour chaque h k l .

En tenant compte de l'absorption, les équations (I-33) deviennent

$$\frac{\partial I_1}{\partial t} = -(\delta + \alpha) I_1 + \delta I_2$$

(I-34)

$$\frac{\partial I_2}{\partial t} = -(\delta + \alpha) I_2 + \delta I_1$$

L'inclusion du facteur α dans le calcul s'effectue par méthodes courtes permet de déterminer les quantités g et δ par suite α pour chaque h et l .

REFERENCES DU CHAPITRE I

M. MULLER,

Mémoire C.N.A.M. (1981)

A. GUELZIM

Thèse d'Université ; n° d'ordre 7 (1985), Lille.

GUINIER. (Propriétés générales des rayons X, page 14-15)

M.S. LEHMAN, F.K. LARSEN

Acta Crys (1974), A 30, 580

M.D. FLACK, M.G. VINCENT

Acta. Cryst. (1979), A35, 795.

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

Acta Cryst. (1980), A 36, 433.

TOJO

Nuclear instruments and Méthods (1978) 154-369.

J. DE MEULENAER, H. TOMPA

Acta Cryst. (1965), 19, 1014.

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

Acta Cryst. (1957), 10, 180.

W.H. ZACHARIAZEN

Acta Cryst. (1967), 23, 558.

ZACHARIAZEN

Acta Cryst. (1965), 18, 710 ; 18, 714.

P. COPPENS, W.C. HAMILTON

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

P.J. BECKER, P. COPPENS

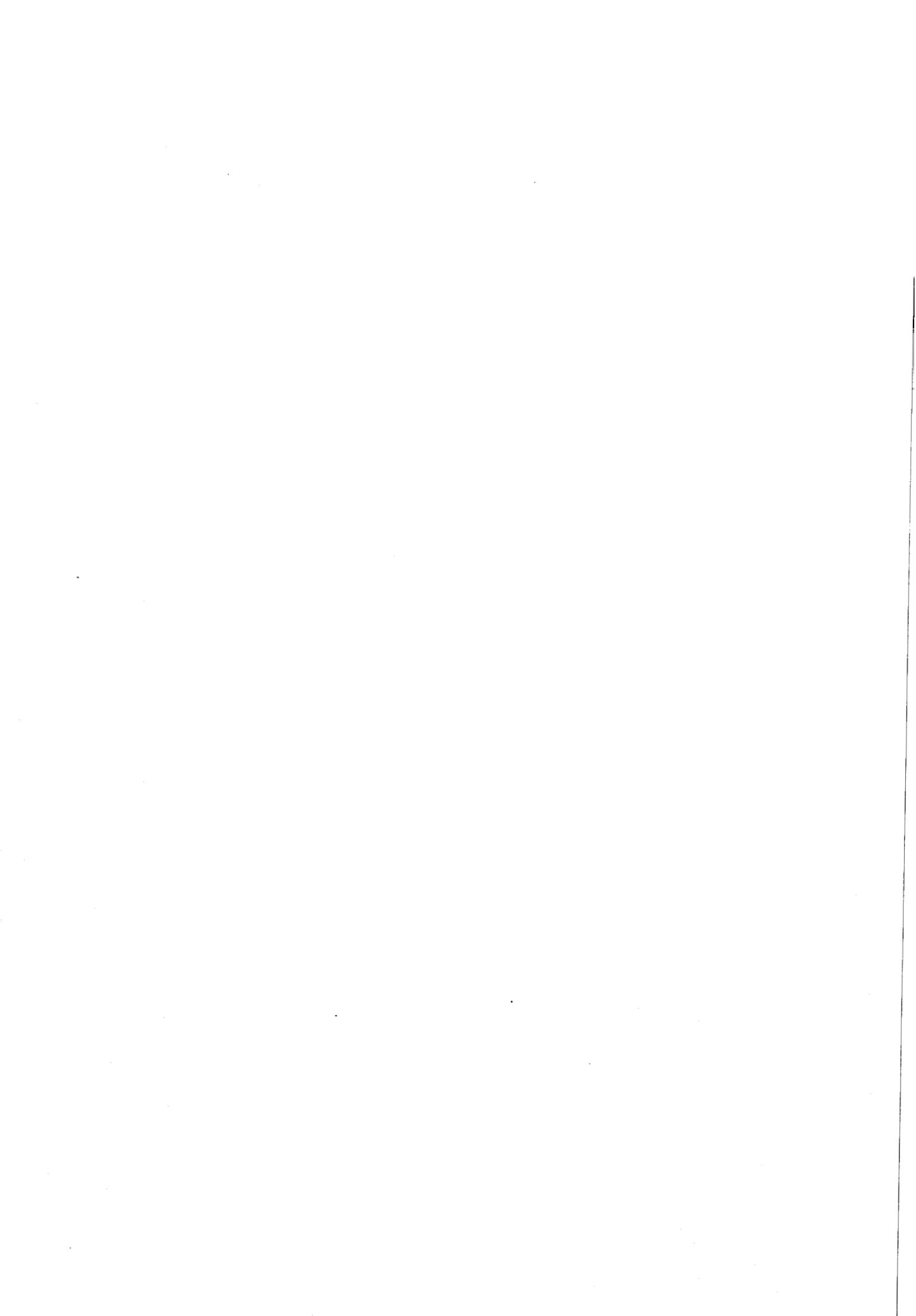
Acta Cryst. (1974), A 30, 129 ; A 30 148

M. ABRAMOWITZ, I.A. SEGUN

Handbook of Mathematical fonctions (1965)

BECKER, thèse

L. DEVOS, thèse d'état, n° d'ordre 546 (1982), Lille.



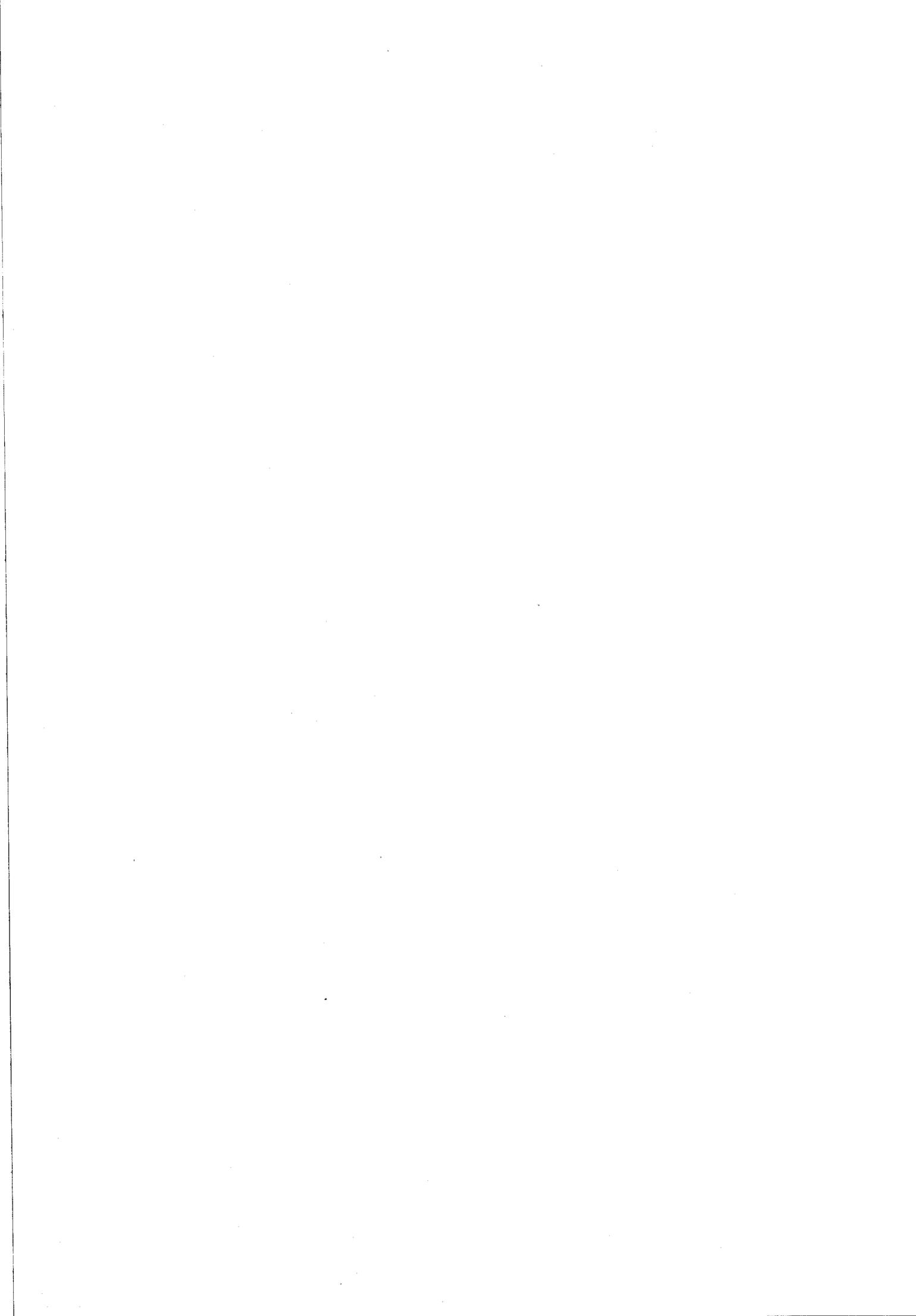


CHAPITRE II

Diffraction des rayons X

Détermination de la densité électronique

Modèles de déformation - modèles théoriques



Sommaire du chapitre II

A) ACCES A LA DENSITE ELECTRONIQUE $\rho(\vec{r})$ A PARTIR DES EXPERIENCES DE DIFFRACTION X.

B) APPROXIMATION DES PSEUDO ATOMES RIGIDES. FACTEUR DE TEMPERATURE

B-1. Facteur de température - hypothèse harmonique

C) MODELE DE MOLECULES RIGIDES

D) LES MODELES DE PSEUDO-ATOMES RIGIDES ET LEUR RELATION AVEC LA DETERMINATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE

D-1. Modèle des atomes sphériques

D-2. Méthode de la série différence X - N ou X - XHO.

D-3. Modèle de déformation (Hansen et Coppens)

D-4. Expression du facteur de structure dans le modèle de déformation.

E) THEORIE LCAO-SCF-MO

E-1. Combinaisons linéaires d'orbitales atomiques

E-2. Forme analytique des A O utilisées

E-3. Choix de la base d'A O.



A) Accès à la densité électronique $\rho(\vec{r})$ à partir des expériences de diffraction X

La théorie cinématique permet de décrire le phénomène de simple diffusion élastique, et la probabilité pour qu'un photon incident de vecteur \vec{k}_0 soit diffusé élastiquement avec un vecteur d'onde \vec{k} est donnée par :

$$P(\vec{s}) = |\langle \psi_0 | D | \psi_0 \rangle|^2 \quad (\text{II-1})$$

où $\vec{S} = \vec{k} - \vec{k}_0$

avec \vec{k} et \vec{k}_0 les vecteurs d'onde des faisceaux diffusé et incident

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{1}{\lambda} \quad \text{d'où} \quad |\vec{S}| = 2 \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

$$D = \sum_j D_j = \sum_j e^{i 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{ij}} \quad (\text{II-2})$$

où D_j est l'opérateur de diffusion, la sommation s'étend à tous les électrons du système diffusant considéré dans l'état fondamental défini par la fonction d'état $|\psi_0\rangle$.

r_{ij} est le vecteur de position de l'électron j

Soit $\rho(\vec{r}, \vec{Q})$ la densité électronique en un point extrémité du vecteur \vec{r} . Le vecteur \vec{Q} symbolise l'ensemble des coordonnées instantanées de ces noyaux. On peut écrire :

$$\int \rho(\vec{r}, \vec{Q}) \cdot e^{i 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} dv = \langle \psi_0 | D | \psi_0 \rangle = A(\vec{S}, \vec{Q}) \quad (\text{II-3})$$

La densité électronique réelle, accessible par l'expérience, donc directement liée au facteur de structure est en fait :

$$\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) = \langle \rho(\vec{r}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{Q}} \quad (\text{II-4})$$

le terme exprimant la densité électronique en un point \vec{r} du cristal, moyennée par rapport à l'agitation thermique, est périodique et peut s'écrire en fonction des vecteurs \vec{X} du réseau réciproque :

$$\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{X}} k(\vec{X}) \cdot e^{-i 2\pi \cdot \vec{X} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-5})$$

Si V_m est le volume de la maille, on peut écrire :

$$K(\vec{X}) = \frac{1}{V_m} \int_{\text{maille}} \rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) \cdot e^{i 2\pi \cdot \vec{X} \cdot \vec{r}} \cdot dv \quad (\text{II-6})$$

où l'intégration se fait sur la maille.

Soit :

$$F(\vec{X}) = \int_{\text{maille}} \rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) \cdot e^{i 2\pi \cdot \vec{X} \cdot \vec{r}} \cdot dv = K(\vec{X}) \cdot V \quad (\text{II-7})$$

D'après l'équation (II-3) on pourra écrire :

$$\begin{aligned} \langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{Q}} &= \int \langle \rho(\vec{r}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{Q}} \cdot e^{i 2\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}} \cdot dv \\ &\int \rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) \cdot e^{i 2\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}} \cdot dv \end{aligned} \quad (\text{II-8})$$

où encore :

$$\langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{Q}} = \sum_{\vec{X}} k(\vec{X}) \cdot \int e^{i 2\pi \cdot (\vec{S} - \vec{X}) \cdot \vec{r}} \cdot dv = \sum_{\vec{X}} K(\vec{X}) \delta(\vec{S} - \vec{X}) \quad (\text{II-9})$$

$\delta(\vec{S} - \vec{X})$ est la fonction de Dirac à 3 dimensions. L'intensité diffractée est donc nulle si $\vec{S} \neq \vec{X}$ et infinie si $\vec{S} = \vec{X}$. Pour un cristal de dimensions finies, on montre que l'intensité diffractée par le cristal est de la forme :

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{S}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 \cdot P \cdot \left| \langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{Q}} \right|^2 \quad (\text{II-10})$$

où :

$$r_e = \frac{e^2}{m c^2} \quad \text{est le rayon de l'électron de J.J. Thomson.}$$

R = distance entre le centre diffusant et le récepteur

$P = \overline{\sin^2 \phi}$ = facteur de polarisation dépendant de l'angle ϕ entre le vecteur champ électrique \vec{E}_0 du faisceau de rayon X incident polarisé rectilignement et le vecteur unitaire \vec{U}_R porté par le faisceau réfléchi. Lorsque \vec{E}_0 est perpendiculaire au plan de diffraction, $\phi = 90^\circ$ et $P = 1$; si \vec{E}_0 est dans le plan de diffraction, $\phi = \pi - 2\theta$ et $P = \cos^2 2\theta$

On montre facilement que pour un faisceau non polarisé :

$$P = \sin^2 \phi = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (\text{II-11})$$

En tenant compte de l'expression (II-9), on peut écrire :

$$I_{\text{Bragg}}(S) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 \cdot P \cdot \left| \sum_{\vec{X}} K(\vec{X}) \cdot \delta(\vec{S} - \vec{X}) \right|^2 \quad (\text{II-12})$$

et déterminer

$$\delta(\vec{S} - \vec{X}) = \int e^{i 2\pi(\vec{S} - \vec{X}) \cdot \vec{r}} \cdot dv \quad (\text{II-13})$$

En effet, le vecteur $\vec{S} - \vec{X}$ est un vecteur de l'espace réciproque donc :

$$\vec{S} - \vec{X} = \sum_i \alpha_i \cdot \vec{a}_i^* \quad (\text{II-14})$$

et \vec{r} est un vecteur de l'espace direct donc :

$$\vec{r} = \sum_i x_i \cdot \vec{a}_i \quad (\text{II-15})$$

{ a_i } et { a_i^* } sont respectivement les vecteurs de base du réseau direct et du réseau réciproque.

Dans ces conditions :

$$(\vec{S} - \vec{X}) \cdot \vec{r} = \sum_i \alpha_i \cdot \vec{a}_i^* \cdot \sum_j x_j \cdot \vec{a}_j \quad (\text{II-16})$$

Si dans le cristal, on a $2 n_1$ mailles suivant \vec{a}_1 , $2 n_2$ mailles suivant \vec{a}_2 et $2 n_3$ mailles suivant \vec{a}_3 , l'intégration de l'expression (II-13) donne :

$$\delta(\vec{S} - \vec{X}) = V \prod_i \frac{\sin 2\pi \alpha_i \cdot n_i}{\pi \alpha_i} \quad (\text{II-17})$$

A la diffraction, $\vec{S} = \vec{X}$, on en déduit :

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{X}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 \cdot P \cdot |\mathbf{K}(\vec{X}) \cdot \delta(\vec{O})|^2 \quad (\text{II-18})$$

ou encore

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{X}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 \cdot P \cdot |\mathbf{K}(\vec{X})|^2 \left(\sum_i 2 n_i\right)^2 \quad (\text{II-19})$$

avec $\sum_i 2 n_i = N$, N étant le nombre de maille.

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{X}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 \cdot P \cdot N^2 |\mathbf{F}(\vec{X})|^2 \quad (\text{II-20})$$

$\mathbf{F}(\vec{X})$ est le facteur de structure habituel et s'exprime comme la transformée de Fourier de la densité électronique dynamique $\rho_{\text{dyn}}(\vec{r})$. Réciproquement la densité $\rho_{\text{dyn}}(\vec{r})$ est égale à la série de Fourier :

$$\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{X}} \mathbf{F}(\vec{X}) \cdot e^{-i 2\pi \cdot \vec{X} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-21})$$

B) Approximation des pseudo-atomes rigides. Facteur de température

En s'inspirant de l'existence d'atomes isolés, on peut décomposer la densité $\rho(\vec{r})$ en une superposition de densités électroniques partielles, chacune relative à un noyau. Le noyau et sa distribution électronique qui lui est associée constituent ce qu'on appelle "Pseudo-atome".

Dans cette approximation, la densité électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}, \vec{Q}) = \sum_{j,l} \rho_j(\vec{r} - \vec{Q}_{jl}) \quad (\text{II-22})$$

où Q_{jl} représente la position du noyau j dans la maille l .

L'expression (II-3) devient alors :

$$A(\vec{S}, \vec{Q}) = \int \sum_{j,l} \rho_j(\vec{r} - \vec{Q}_{jl}) \cdot e^{2i\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}} d\mathbf{v} \quad (\text{II-23})$$

Posons $\vec{r}'_{jl} = \vec{r} - \vec{Q}_{jl}$

$$A(\vec{S}, \vec{Q}) = \int \sum_{j,l} \rho_j(\vec{r}'_{jl}) \cdot e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}'_{jl}} \cdot e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{Q}_{jl}} \cdot dv' \quad (\text{II-24})$$

$$= \sum_{j,l} e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{Q}_{jl}} \int \rho_j(\vec{r}_{jl}) \cdot e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{jl}} \cdot dv \quad (\text{II-25})$$

On définit le terme :

$$f_j(\vec{S}) = \int \rho_j(\vec{r}_{jl}) \cdot e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{jl}} \cdot dv \quad (\text{II-26})$$

comme étant le facteur de diffusion généralisé relatif au pseudo-atome j.

Dans ces conditions, la quantité $A(\vec{S}, \vec{Q})$ devient alors :

$$A(\vec{S}, \vec{Q}) = \sum_{j,l} f_j(\vec{S}) \cdot e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{Q}_{jl}} \quad (\text{II-27})$$

On peut décomposer le vecteur \vec{Q}_{jl} de la façon suivante :

$$\vec{Q}_{jl} = \vec{l} + \vec{R}_j + \vec{u}_{jl}$$

ou \vec{R}_j est le vecteur de position moyen du noyau j dans la maille l (on suppose que \vec{R}_j est le même dans toutes les mailles). Le vecteur \vec{u}_{jl} est le déplacement instantané du noyau j par rapport à sa position moyenne.

On peut donc écrire :

$$\langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \rangle_{\vec{Q}} = \sum_{j,l} f_j(\vec{S}) \cdot e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j} \cdot e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{l}} \cdot \langle e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{u}_{jl}} \rangle$$

$$= \sum_j \left[f_j(\vec{S}) \langle e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{u}_{jl}} \rangle \cdot e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j} \sum_l e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{l}} \right]$$

En supposant que $\langle e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{u}_{jl}} \rangle$ ne dépend pas de l ; cette quantité définit le facteur de température T_j .

Le terme \sum_l peut encore s'écrire :

$$\sum_{\vec{l}} e^{i2\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{l}} = N \cdot \Delta(\vec{S} - \vec{X}) \quad (\text{II-29})$$

$$\text{d'où } \langle A(\vec{S}, \vec{Q}) \rangle = N F(\vec{S}) \cdot \Delta(\vec{S} - \vec{X}) \quad (\text{II-30})$$

avec

$$\begin{aligned} F(\vec{S}) &= \sum_j f_j(\vec{S}) \cdot \langle e^{2i\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{u}_j} \rangle \cdot e^{2i\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{R}_j} \\ &= \sum_j f_j(\vec{S}) \cdot T_j \cdot e^{2i\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{R}_j} \end{aligned} \quad (\text{II-31})$$

L'intensité diffractée s'écrit :

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{S}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 \cdot P \cdot N^2 |F(\vec{S}) \cdot \Delta(\vec{S} - \vec{X})|^2 \quad (\text{II-32})$$

qui n'est différente de zéro que si $\vec{S} = \vec{X}$ et vaut alors :

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{X}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 \cdot P \cdot N^2 |F(\vec{X})|^2 \quad (\text{II-33})$$

A partir du modèle du pseudo-atome, on retrouve bien l'expression de l'intensité diffractée calculée précédemment.

B-1. Facteur de température - hypothèse harmonique

Le rôle du facteur de température est très important dans la détermination de la densité électronique à partir des données de diffraction des rayons X. Le facteur de température T_j peut se calculer dans l'hypothèse harmonique du mouvement des noyaux (déplacements faibles) ; en effet :

$$T_j = e^{-1/2 \langle (2\pi \cdot \vec{x} \cdot \vec{u}_{jl})^2 \rangle} \quad (\text{II-34})$$

et dans le repère direct,

$$\vec{u}_{jl} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (\text{II-35})$$

Dans le repère normé réciproque défini par

$$\vec{i}^* = \frac{\vec{a}_1^*}{|\vec{a}_1^*|}, \quad \vec{j}^* = \frac{\vec{a}_2^*}{|\vec{a}_2^*|}, \quad \vec{k}^* = \frac{\vec{a}_3^*}{|\vec{a}_3^*|} \quad (\text{II-36})$$

Le vecteur \vec{X} peut s'écrire :

$$\vec{X} = X_1 \vec{i}^* + X_2 \vec{j}^* + X_3 \vec{k}^* \quad (\text{II-37})$$

On peut alors calculer

$$\langle (\vec{X} \cdot \vec{u}_{ij})^2 \rangle = \sum_i \sum_j X_i U_{ij} \cdot X_j \quad (\text{II-38})$$

où
$$U_{ij} = \frac{\langle \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \rangle}{|\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j^*|} \quad (\text{II-39})$$

Le facteur de température devient :

$$T_j = \exp \left\{ -2\pi^2 \left(h_1^2 a_1^{*2} U_{11} + h_2^2 a_2^{*2} U_{22} + h_3^2 a_3^{*2} U_{33} + 2 h_1 h_2 a_1^* a_2^* U_{12} + 2 h_2 h_3 a_2^* a_3^* U_{23} + 2 h_1 h_3 a_1^* a_3^* U_{13} \right) \right\} \quad (\text{II-40})$$

Dans cette hypothèse harmonique, l'expression du facteur de température est parfaitement définie et on peut donc introduire la notion de molécule rigide.

C) Modèle de molécules rigides

Dans un cristal contenant des groupes moléculaires pour lequel, les forces interatomiques à l'intérieur des groupes sont plus solides que les forces entre les groupes, les vibrations peuvent être séparées en modes internes et modes externes. Le modèle de groupe rigide suppose que les distances entre les noyaux des atomes de la molécule sont constantes au cours du temps, ce qui revient à négliger les vibrations internes.

Le déplacement d'une molécule rigide par rapport à une position moyenne peut se décomposer en une rotation autour d'un point O' de la molécule déplacée suivie d'une translation $\overline{O'O}$ qui amène le point O' sur le point O correspondant à la molécule initiale.

La rotation autour du point O' peut toujours se ramener à une rotation autour d'un axe passant par le point fixe.

La translation a généralement une composante suivant la direction de cet axe (composante longitudinale) et une composante perpendiculaire (transversale). La composante longitudinale et la rotation ne dépendent que du point O et celui-ci peut donc être choisi de manière à annuler la composante transversale. Ce point O sera donc pris comme origine d'un système d'axes orthonormé moléculaire.

Si \vec{r} est le vecteur de position d'un atome défini dans ce système, tout déplacement de l'atome pourra s'écrire :

$$\vec{u} = \underset{\sim}{D} \cdot \vec{r} + \vec{t} \quad (\text{II-41})$$

où $\underset{\sim}{D}$ est un tenseur qui dépend de la rotation λ et dont les éléments peuvent s'écrire sous la forme :

$$D_{ij} = \sum_k e_{ijk} \lambda_k \quad (\text{II-42})$$

avec :

$e_{ijk} = 1$ si i, j, k est une permutation cyclique de 1, 2, 3

-1 pour une permutation non cyclique.

0 dans les autres cas

Le déplacement quadratique moyen de l'atome défini par :

$$B_{ij} = \langle u_i \cdot u_j \rangle \quad (\text{II-43})$$

s'écrit alors :

$$\begin{aligned} B_{ij} &= \langle \sum_{klmn} (e_{imk} \lambda_k r_m + t_i) \cdot (e_{jnl} \lambda_l r_n + t_j) \rangle \quad (\text{II-44}) \\ &= \sum_{klmn} (e_{imk} e_{jnl} r_m r_n \langle \lambda_k \lambda_l \rangle + l_{imk} r_m \langle \lambda_k \cdot t_j \rangle \\ &\quad + e_{jnl} r_n \langle \lambda_l \cdot t_i \rangle + \langle t_i \cdot t_j \rangle) \end{aligned}$$

On définit les tenseurs $\underset{\sim}{T}$, $\underset{\sim}{L}$ et $\underset{\sim}{S}$ par :

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \langle t_i \cdot t_j \rangle \\ L_{ij} &= \langle \lambda_i \lambda_j \rangle \\ S_{ij} &= \langle \lambda_i \cdot t_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-45})$$

Les tenseurs \tilde{T} et \tilde{L} sont symétriques et ont 6 composantes indépendantes et décrivent respectivement les mouvements de translation et libration 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, pour cela, il faut introduire le tenseur \tilde{S} , qui lui, traduit le couplage libration - translation.

Il faut noter que ces tenseurs sont réductibles par les opérations de symétrie du site moléculaire et peuvent être ajustés par moindres carrés en minimisant la quantité :

$$E = \sum_k (B_{ij,k}^{\text{calc}} - B_{ij,k}^{\text{obs}})^2 \quad (\text{II-46})$$

ou

$B_{ij,k}^{\text{cal}}$ = tenseur des déplacements quadratiques moyens, calculé par l'équation (II-44) pour le noyau k .

$B_{ij,k}^{\text{obs}}$ = tenseur observé, obtenu après affinement de la structure.

Le calcul des expressions (II-46) servira de critère de validité du modèle des molécules rigides pour les molécules étudiées.

D) LES MODELES DE PSEUDO-ATOMES RIGIDES ET LEUR RELATION AVEC LA DETERMINATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE

D-1. Modele des atomes sphériques.

Le modèle des atomes sphériques est le modèle de pseudo-atome le plus connu et utilisé. Ce modèle suppose que les atomes formant le cristal ont la structure électronique d'atomes isolés, à symétrie sphérique et centrés sur les positions des noyaux. La densité électronique $\rho_k(\vec{r})$ de l'atome isolé n'a pas en général, une

distribution sphérique, mais on peut la rendre sphérique en moyennant sur toutes les directions de l'espace. On obtient alors une densité $\rho_k(\vec{r})$ qui ne dépend que du module de \vec{r} . Dans ces conditions, le facteur de diffusion atomique isotrope et réel est donné par :

$$f_k(\vec{X}) = \int_0^\infty \rho_k(\vec{r}) \cdot e^{i 2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}} \cdot dv$$

(II-47)

$$= \int_0^\infty r^2 \rho_k(r) \cdot \frac{\text{sint } X r}{X r} \cdot dr$$

On admet généralement que la densité $\rho_c(\vec{r})$ des électrons de coeur des atomes n'est pas perturbée par la liaison chimique ; on supposera ainsi en négligeant $\Delta \rho_c(\vec{r})$ que :

$$\Delta \rho(\vec{r}) = \Delta \rho_v(\vec{r})$$

(II-48)

$\Delta \rho_v(\vec{r})$ est la densité de déformation des électrons de valence. A cause de la déformation, le modèle courant des facteurs de diffusion des atomes isolés associés aux paramètres de positions et aux tenseurs U_{ij} est incorrect. Cependant, les facteurs de structure observés et calculés, obtenus lors des affinements par moindres carrés sont en bon accord, en effet, l'imperfection des facteurs de diffusion atomique f_k est corrigée par les facteurs de température T_k et on peut obtenir un accord satisfaisant entre les F_{obs} et les F_{cal} au prix d'un biais sur les $U_{ij}(k)$.

D-2. Méthode de la série différence X - N ou X - X H O.

Au lieu de déterminer la densité $\rho(\vec{r})$ il est plus intéressant de lui soustraire la densité électronique des atomes isolés mettant ainsi en évidence la variation (souvent faible) $\Delta \rho(\vec{r})$ introduite par la liaison chimique des atomes dans la molécule. La méthode de la série différence de Fourier, permet ainsi de déterminer $\Delta \rho(\vec{r})$ à partir du modèle des atomes isolés à condition de connaître les paramètres structuraux de la molécule, c'est-à-dire la position de ses atomes ainsi que les paramètres décrivant leur mouvement d'agitation thermique non biaisés

provenant de mesures de diffraction neutronique ou de mesures de diffraction X à angles de Bragg élevés. En effet, on admet que dans le cas des rayons X d'ordre élevé, seuls participent à la diffraction, les électrons de coeur et que ceux-ci ont une déformation $\Delta\rho(\vec{r}) = 0$.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{obs}}(\vec{r}) - \rho_{\text{PRO}}(\vec{r}) \quad (\text{II-49})$$

ρ_{PRO} définit la densité électronique de la promolécule (superposition des atomes isolés de répartition électronique sphérique ne tenant pas compte des liaisons).

or :

$$\rho_{\text{obs}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{X}} F_{\text{obs}} \cdot e^{i\phi_X} \cdot e^{-i2\pi\vec{X}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II-50})$$

$$\rho_{\text{PRO}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{X}} |F_{\text{PRO}}| \cdot e^{i\phi_{\text{PRO}}} \cdot e^{-i2\pi\vec{X}\cdot\vec{R}_k} \quad (\text{II-51})$$

avec $F_{\text{PRO}} = |F_{\text{PRO}}| \cdot e^{i\phi_{\text{PRO}}} = \sum_j f_j \cdot T_j \cdot e^{+i2\pi\vec{X}\cdot\vec{R}_k} \quad (\text{II-52})$

\vec{R}_k est le vecteur de position moyenne du noyau k.

F_{PRO} est donc complètement déterminé si on connaît les paramètres atomiques non biaisés. Dans l'hypothèse où $\phi_X = \phi_{\text{PRO}}$, hypothèse souvent vérifiée dans le cas de structures centrosymétriques pour lesquelles $\phi_X = \phi_{\text{PRO}} = 0$, ou Π , on peut déterminer $\Delta\rho(\vec{r})$.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{X}} (F_{\text{obs}} - |F_{\text{PRO}}|) \cdot e^{i\phi_{\text{PRO}}} \cdot e^{-i2\pi\vec{X}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II-53})$$

D-3. Modèle de déformation (Hansen et Coppens)

Le modèle de déformation décrit la distribution de la densité électronique dans le cristal comme une superposition de densités atomiques convoluées par l'agitation thermique. Il consiste à mettre la densité électronique de l'atome centré sur le noyau j sous la forme :

$$\rho_j = P_{jc} \rho_j \text{ coeur}(\vec{r}) + P_{jv} \kappa_j^3 \rho_j \text{ valence}(\kappa_j \vec{r}) + \quad (\text{II-54})$$

$$\sum_{l=0}^4 \kappa_j'^3 R_{jl}(\kappa_j' \vec{r}) \cdot \sum_{m=-l}^l P_{jlm} Y_{jlm}(\theta_j, \phi_j)$$

où $\rho_j \text{ coeur}$ et $\rho_j \text{ valence}$ sont déterminées par la méthode SCF de Hartree-Fock, normalisées à 1 électron. Les coefficients P_{jc} et P_{jv} sont les coefficients de population, en nombre d'électrons, de ces fonctions.

Le coefficient κ_j , qui peut être commun à plusieurs atomes de même type ayant un même environnement électronique, est le coefficient de dilatation - contraction. Il permet de faire varier radialement la densité $\rho_j \text{ valence}$ pour tenir compte de la nouvelle répartition des électrons de Valence lorsque ceux-ci sont engagés dans une liaison.

Les fonctions radiales $R_{jl}(\vec{r})$ sont définies par :

$$R_{jl}(\vec{r}) = \frac{\zeta_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!} r^{n_l} \cdot e^{-\zeta_l r} \quad (\text{II-55})$$

Le coefficient κ_j' joue le même rôle que κ_j pour les fonctions radiales R_{jl} affectées aux multipôles et modifie le paramètre ζ_j qui prend alors une nouvelle valeur :

$$\zeta_j' = \kappa_j' \cdot \zeta \quad (\text{II-56})$$

où ζ est constant pour une valeur de 1.

Les fonctions radiales sont telles que :

$$\int R_{jl}(r) \cdot r^2 \cdot dr = 1 \quad (\text{II-57})$$

et sont modulées par les harmoniques sphériques Y_{jlm} définies par rapport à un système de coordonnées centré sur l'atome j .

La normalisation des fonctions multipolaires est telle que les lobes positifs du multipôle contiennent un électron :

$$\text{soit : } \rho_{jlm}(\vec{r}) = R_{jl}(\vec{r}) \cdot Y_{jlm}(\theta_j, \phi_j) \quad (\text{II-58})$$

où θ_j et ϕ_j sont les coordonnées polaires.

Alors :
$$\int \rho_{jlm>0} \rho_{jlm}(\vec{r}) \cdot d^3r = 1 \quad (\text{II-59})$$

Si on tient compte de la normalisation des fonctions radiales R_{jl} , on obtient :

$$\iint_{y_{jlm}(\theta,\phi)>0} y_{jlm}(\theta,\phi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi = 1 \quad (\text{II-60})$$

L'expression (II-59) peut donc s'écrire :

$$\int \rho_{jlm}(\vec{r}) \cdot d^3r = \begin{cases} 1 & \text{pour } l = 0 \\ 0 & \text{pour } l \neq 0 \end{cases} \quad (\text{II-61})$$

ce que signifie que les multipoles d'ordre $l > 0$ ont un contenu de zéro électrons.

Cette normalisation permet de donner une idée intuitive du sens de migration des électrons à partir des valeurs initiales des coefficients de population. Un coefficient de population égale à 1 correspond à un transfert d'un électron d'une région de l'espace à une autre si le pôle est d'ordre $\neq 0$. Pour l'ordre 0 il ajoute P_{j00} électrons à l'atome.

Les harmoniques sphériques réelles sont définies par :

$$y_{00} = \frac{1}{4\pi}$$

$$y_{lm\pm}(\theta,\phi) = N_{lm} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \right)^{-1/2} \cdot P_l^m(\cos \theta) \cdot \begin{cases} \cos m\phi \\ \text{ou} \\ \sin m\phi \end{cases} \quad (\text{II-62})$$

où P_l^m est un polynôme de Légendre défini par :

$$P_l^m(Z) = \frac{\sqrt{(1-Z^2)^m}}{2^l l!} \cdot \frac{d^{m+1}}{dZ^{m+1}} (Z^2 - 1)^l \quad 0 < m < l$$

qui vérifi la propriété suivante :

$$\int_{-1}^1 P_l^m(x) \cdot P_l^m(x) \cdot dx = \delta_{ll'} \cdot \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \quad (\text{II-63})$$

D-4. Expression du facteur de structure dans le modèle de déformation.

A partir du modèle de Hansen-Coppens, on peut obtenir le facteur de structure en terme de développement multipolaire en utilisant l'expression suivante :

$$\exp (2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l i^l (2 - \delta_{0m}) (2l+1) \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m (\cos \theta_h) \cdot P_l^m (\cos \theta_r) \cdot j_l(2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}) \cdot \cos [m (\phi_r - \phi_h)] \quad (\text{II-64})$$

avec :

(θ_r, ϕ_r) sont les coordonnées polaires de \vec{r}

(θ_h, ϕ_h) sont les coordonnées polaires de \vec{H}

j_l est la fonction de Bessel d'ordre l

Sachant que :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j(\vec{H}) \cdot T_j(\vec{H}) \cdot \exp (2i\pi \cdot \vec{r}_j) \quad (\text{II-65})$$

et en tenant compte de l'expression (II-62), il sera facile de montrer que :

$$\int \rho_{jlm}(\vec{r}) \cdot \exp(2i\pi \vec{h} \cdot \vec{r}) \cdot d^3r = 4 \pi i^l \int R_{jl}(r) \cdot j_l(2\pi h r) \cdot r^2 dr \cdot Y_{jlm\pm}(\theta_h, \phi_h) \quad (\text{II-66})$$

où $\phi_{jl} = 4 \pi i^l \int_0 R_{jl}(r) \cdot j_l(2\pi h r) \cdot r^2 dr$,

est la transformée de Fourier - Bessel de R_{jl}

Le facteur de diffusion atomique f_j s'écrit donc :

$$f_j(\vec{h}) = P_{jc} \cdot f_{j,\text{coeur}}(h) + P_{jv} f_{j,\text{valence}}(h/\kappa_j) + \sum_l \sum_{m=-l}^l P_{jlm\pm} \phi_{jl}(h/\kappa_j) \cdot Y_{jlm\pm}(\theta_h, \phi_h) \quad (\text{II-67})$$

et le facteur de structure prend la forme :

$$F(\vec{h}) = \sum_j P_{jc} \cdot f_{j,\text{coeur}}(h) + P_{jv} f_{j,\text{valence}}(h/\kappa_j) + \sum_l \phi_{jl}(h/\kappa'_j) \quad (\text{II-68})$$

$$\cdot \sum_{m=-l}^l P_{jlm\pm} y_{jlm\pm}(\vec{h}/h) \cdot T_j(\vec{h}) \cdot \exp(2i\pi \vec{h} \cdot \vec{r})$$

Les facteurs de diffusion atomique f_{valence} et les transformées de Fourier-Bessel ϕ_{jl} sont représentées par des tables dans le programme (Molly). On remarque que, si $\kappa = 1$ et $P_{jlm} = 0$, on retrouve le modèle de l'atome isolé.

E) Théorie L.C.A.O. - S.C.F. - M.O.

L'équation de Schrodinger :

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (\text{II-69})$$

décrit en général le mouvement d'un système stationnaire constitué de noyau et d'électrons.

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

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

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-70})$$

En négligeant les effets relativistes (ce qui est acceptable pour les atomes légers) et les effets magnétiques tels que les couplages spin-orbites, l'hamiltonien d'un système de n électrons et de masse m devient :

$$H = E_c + V = \sum_{i=1}^n \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^n \sum_{k>i}^n \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} \quad (\text{II-71})$$

où r_{ik} = distance entre les électrons i et k

r_{ia} = distance entre l'électron i et le noyau a de charge $Z_a e$

Sachant que :

$$\vec{P}_i = \frac{h}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i} \right) = \frac{h}{i} \nabla_i \quad \text{est l'impulsion de l'électron } i.$$

En posant :

$$H' = - \frac{h^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} \quad (\text{II-72})$$

et en remplaçant dans l'équation (II-71), l'hamiltonien du système prend alors la forme suivante :

$$H = \sum_i H'_i + \sum_{i=1}^n \sum_{k>i}^n \frac{e^2}{r_{ik}} \quad (\text{II-73})$$

H devient donc la somme d'un opérateur monoélectronique H'_i et d'un opérateur biélectronique. A cause de l'existence de ce dernier, toute résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode de séparation des variables est exclue. La fonction d'onde ne peut pas se mettre sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques qui correspondrait à des électrons n'ayant pas d'interactions mutuelles.

Plusieurs méthodes d'approximation ont été proposées dans le but d'obtenir une estimation aussi exacte que possible de l'énergie du système et de sa fonction d'onde. Parmi les plus utilisés, on distingue les calculs Ab-initio et les calculs semi-empiriques, ces derniers n'étant que des approximations des premiers. Ces calculs utilisent la méthode du champ - self - consistant de HARTREE-FOCK adaptée aux molécules ainsi que le plus souvent un développement des fonctions d'onde moléculaires monoélectroniques en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (L C A O). Dans le développement de la théorie apparaît un grand nombre d'intégrales de la forme :

$$\int \chi_a(\mu) \cdot \chi_c(\nu) \cdot \frac{1}{r_{\mu\nu}} \cdot \chi_b(\mu) \cdot \chi_d(\nu) \cdot d\sigma_\mu \cdot d\sigma_\nu \quad (\text{II-74})$$

dont la résolution demande un temps de calcul à l'ordinateur, élevé et croissant rapidement avec la complexité de la molécule.

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

$$\psi = \prod_{i=1}^n \psi_i = \phi_1 \alpha_1(\sigma_1) \cdot \phi_1 \beta_1(\sigma_1) \dots \phi_n \alpha_n(\sigma_n) \cdot \beta_n(\sigma_n) \quad (\text{II-75})$$

D'après le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde d'un système d'électrons doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons. On peut donc écrire ψ sous la forme d'un déterminant de Slater de la forme :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_1 \cdot \tilde{\psi}_1 \dots, \psi_n \cdot \tilde{\psi}_n) \quad (\text{II-76})$$

ou $\psi_i = \phi_i \cdot \alpha_i(\sigma_i)$ pour un spin $+\frac{1}{2}$

$$\quad \quad \quad (\text{II-77})$$

$\psi_i = \phi_i \cdot \beta_i(\sigma_i)$ pour un spin $-\frac{1}{2}$

L'énergie moyenne E du système est donnée par :

$$E = \int \psi^* \cdot H \cdot \psi \cdot d\tau \quad (\text{II-78})$$

où $d\tau$ représente l'élément différentiel des variables d'espace et de spin des n électrons, soit :

$$d\tau = dv \cdot d\sigma$$

En exploitant les propriétés du déterminant de Slater, on obtient (Roothan - 1951)

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} I_i + \sum_{j=1}^{n/2} \cdot \sum_{j=1}^{n/2} (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II-79})$$

avec :

$$I_i = \int \phi_i^*(\mu) \cdot H_\mu \cdot \phi_i(\mu) \cdot dv_\mu \quad (\text{II-80})$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(\mu) \cdot \phi_j^*(\nu) \cdot \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \cdot \phi_i(\mu) \cdot \phi_j(\nu) \cdot dv_\mu \cdot dv_\nu \quad (\text{II-81})$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(\mu) \cdot \phi_j^*(\nu) \cdot \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \cdot \phi_i(\nu) \cdot \phi_j(\mu) \cdot dv_\mu \cdot dv_\nu \quad (\text{II-82})$$

Les indices i, j, \dots sont relatifs aux orbitales et μ, ν, \dots aux électrons.

J_{ij} et K_{ij} sont respectivement les intégrales de coulomb et d'échange.

D'après le principe variationnel, une variation du premier ordre $\delta\phi_i$ et $\delta\phi_i^*$ des orbitales d'espace entraîne une variation $\delta E = 0$

$$\delta E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \delta I_i + \sum_{i=1}^{n/2} \cdot \sum_{j=1}^{n/2} (2 \delta J_{ij} - \delta K_{ij}) = 0 \quad (\text{II-83})$$

si $\delta\phi_i$ et $\delta\phi_i^*$ sont indépendantes, on obtient les équations suivantes :

$$\left\{ H' + \sum_j (2 J_j - K_j) \right\} \phi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \cdot \phi_j \quad (\text{II-84})$$

$$\left\{ H' + \sum_j (2 J_j^* - K_j^*) \right\} \phi_i^* = \sum_j \epsilon_{ij} \cdot \phi_j^* \quad (\text{II-85})$$

où les opérateurs J_j et K_j sont donnés par :

$$J_j(\mu) \cdot f_j(\mu) = \left\{ e^2 \int \frac{\phi_j^*(v) \cdot \phi_j(v) \cdot dv_v}{r_{\mu v}} \right\} f_j(\mu) \quad (\text{II-86a})$$

$$K_j(\mu) \cdot f_i(\mu) = \left\{ e^2 \int \frac{\phi_j^*(v) \cdot \phi_i(v) \cdot dv_v}{r_{\mu v}} \right\} f_j(\mu) \quad (\text{II-86b})$$

$f(\mu)$ est une orbitale quelconque pour l'électron μ .

En introduisant l'opérateur d'interaction électronique totale g :

$$g = \sum_{j=1}^{n/2} (2 J_j - K_j) \quad (\text{II-87})$$

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

$$F = H' + g$$

Les équations (II-86) deviennent alors :

$$F \phi_i = \sum_{j=1}^{n/2} \epsilon_{ji} \cdot \phi_j \quad (\text{II-88})$$

Comme la matrice $\tilde{\varepsilon}$ est hermitique, il existe une transformation unitaire U qui la diagonalise. Dans cette transformation le vecteur ligne $\tilde{\phi}$ formé par les orbitales ϕ_i devient $\tilde{\phi}'$ tel que :

$$\tilde{\phi}' = \tilde{\phi} \cdot U \quad (\text{II-89})$$

la matrice $\tilde{\varepsilon}$ devient $\tilde{\varepsilon}'$ telle que :

$$\tilde{\varepsilon}' = U^{-1} \cdot \tilde{\varepsilon} \cdot U \quad (\text{II-90})$$

on obtient donc :

$$F \phi'_i = \phi'_i \cdot \varepsilon'_i$$

ou encore : (II-91)

$$F \phi_i = \phi_i \cdot \varepsilon_i$$

Ces équations sont appelées, les équations de Hartree-Fock, dont ϕ_i représentent les fonctions propres de l'opérateur F . Leur résolution nécessite plusieurs itérations, car F dépend lui-même des fonctions ϕ_i . Quand on atteint la convergence et que la valeur de F est cohérente avec ses valeurs propres et ses fonctions propres, on dit que les grandeurs sont auto-cohérentes (self-consistent). Les solutions obtenues seront du type Hartree-Fock self-consistent field (HF-SCF). L'énergie électronique du système sera donnée par :

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II-92})$$

Pour les atomes, les équations HF peuvent être résolues numériquement, la partie radiale des orbitales étant exprimée sous forme de tables numériques, ou analytiquement par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (L C A O). Par contre pour les molécules la seule méthode utilisée est la méthode analytique sous forme L C A O. Les résolutions numériques conduisent à des résultats exacts tandis que dans la méthode analytique le choix de la base d'orbitales atomiques conditionne la possibilité d'atteindre la limite Hartree-Fock.

E-1. Combinaisons linéaires d'orbitales atomiques

Roothan (1951), expriment chaque orbitale moléculaire ϕ_i par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques χ_p .

$$\phi_i = \sum_{p=1}^n \chi_p \cdot C_{pi} \quad (\text{II-93})$$

Les χ_p sont donc des orbitales du type 1s, 2s, 2p, etc...

Définissons un vecteur ligne $\tilde{\chi}$, un vecteur colonne \tilde{C}_i et une matrice \tilde{C} :

$$\tilde{\chi} = (\tilde{\chi}_1, \tilde{\chi}_2, \dots, \tilde{\chi}_m) \quad \tilde{C}_i = \begin{pmatrix} C_{1i} & C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1m} \\ C_{2i} & C_{21} & \dots & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{mi} & C_{m1} & & & C_{mm} \end{pmatrix} \quad (\text{II-94})$$

nous pouvons réécrire la relation (II-93) sous la forme :

$$\phi_i = \tilde{\chi} \cdot \tilde{C}_i \quad (\text{II-95})$$

Les orbitales ϕ_i étant orthonormées on a :

$$\int \phi_i^* \cdot \phi_j \, dv = \tilde{C}_i^+ \cdot \tilde{S} \cdot \tilde{C}_j = \delta_{ij} \quad (\text{II-96})$$

où \tilde{C}_i^+ représente la matrice complexe conjuguée et transposée de \tilde{C}_i . La matrice \tilde{S} est formée des éléments S_{pq} qui sont les intégrales de recouvrement (Overlap integrals).

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \cdot \chi_q \cdot dv \quad (\text{II-97})$$

A un opérateur M , nous associerons une matrice \tilde{M} d'éléments M_{pq} tels que :

$$M_{pq} = \int \chi_p(\mu) \cdot M \cdot \chi_q(\mu) \cdot dv_\mu \quad (\text{II-98})$$

Les indices $i, j \dots \frac{n}{2}$, sont associés aux orbitales moléculaires, les indices $p, q, \dots m$ sont associés aux orbitales atomiques. Les équations (II-80, 81, 82) deviennent :

$$\begin{aligned} I_i &= \tilde{C}_i^+ \cdot \tilde{H} \cdot \tilde{C}_i \\ J_{ij} &= \tilde{C}_i^+ \cdot \tilde{J}_j \cdot \tilde{C}_i \\ K_{ij} &= \tilde{C}_i^+ \cdot \tilde{K}_j \cdot \tilde{C}_i \end{aligned} \quad (\text{II-99})$$

Les équations (II-91) deviennent :

$$\tilde{F} \cdot \tilde{C}_i = \epsilon_i \cdot \tilde{S} \cdot \tilde{C}_i \quad (\text{II-100})$$

La résolution de ces calculs théoriques, a été effectuée au laboratoire de Chimie quantique de Strasbourg sous la direction de M. Bernard qui utilise la chaîne de programme ASTERIX.

E-2. Forme analytique des A.O. utilisées.

La redistribution des électrons dans les molécules par rapport aux atomes isolés est relativement peu importante et concerne surtout les électrons de valence. On peut donc choisir pour le développement L.C.A.O. les A.O. des atomes isolés centrées sur les noyaux des atomes de la molécule. Habituellement, on choisit pour représenter les orbitales des atomes isolés des orbitales du type Slater S.T.O. (Slater type orbital) ou du type Gaussian G.T.O.

La forme analytique des S.T.O. est :

$$\chi_{nlm}^{\text{STO}} = r^{n^*-1} \cdot \exp(-\zeta r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{II-101})$$

r, θ, ϕ = coordonnées sphériques de l'électron

$Y_{lm}(\theta, \phi)$ = harmoniques sphériques d'ordre l ($l = 0$: type S, $l = 1$: type p, $l = 2$: type d, etc...).

ζ : charge effective du noyau compte tenu de l'effet d'écran des autres électrons.

n^* : nombre quantique effectif dépendant du nombre quantique principal n .

Slater propose pour ζ l'expression :

$$\zeta = \frac{Z - S}{n^*} \quad (102)$$

où Z est la charge du noyau et S la constante d'écran.

Pour n^* , Slater indique les valeurs suivantes :

$$n = 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6$$

$$n^* = 1 ; 2 ; 3 ; 3 ; 7 ; 4 ; 4 ; 2$$

Les orbitales G.T.O. ont été préconisées pour la première fois par Boys (1950). Elles prennent la formule générale suivante :

$$\chi_{nlm}^{GTO} = r^{n^*-1} \cdot \exp(-\zeta r^2) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (II-103)$$

ou encore sous forme cartésienne :

$$\chi_{nlm}^{GTO} = x^p \cdot y^p \cdot z^s \cdot \exp(-\alpha r^2) \quad (II-104)$$

La formule (II-104) est mieux adaptée aux calculs self-consistents. Notons que le comportement des G.T.O. est moins satisfaisant au voisinage du noyau ainsi qu'aux grandes distances.

E-3. Choix de la base d'O.A.

La précision des résultats obtenus dépend du nombre d'A.O de la base. Une base est dite minimale lorsqu'elle est formée d'une A.O par orbitale atomique 1s, 2s, 2p, etc... effectivement occupée. Une telle base est appelée une base simple Zéta. Elle est le plus souvent formée de S.T.O. Les bases minimales fournissent des énergies S.C.F. qui peuvent être assez éloignées de la limite HF. Aussi les calculs de structure électronique sont-ils plus fréquemment effectués avec un nombre élevé d'A.O constituant des bases étendues. Ainsi une base minimale de S.T.O. peut être étendue à une base double Zéta. Par exemple une O.A 2p peut être convenablement

décrite par une combinaison linéaire de 2 S.T.O $2p$, lesquelles seront affectées d'un exposant ζ et d'un poids bien adaptés à chacune des 2 S.T.O.

Afin de profiter des avantages des G.T.O, tout en limitant le nombre d'A.O de base, on peut regrouper les G.T.O en combinaison linéaire (C.G.T.O) avec des coefficients constants. La méthode la plus courante pour déterminer des C.G.T.O. consiste à partir d'une base étendue de G.T.O optimisé pour chaque atome et de les regrouper en C.G.T.O. renormalisées. La base constituée par ces C.G.T.O. s'appelle une base contractée.





Références du chapitre II

L. DEVOS

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

V. SCHOMAKER, K.N. TRUEBLOOD (1968)

Acta Cryst. B 24, 63.

C.J. ROTHAAAN (1951)

Rev. Mod. Phys. 23, 69.

N.K. HANSEN and P. COPENS (1978)

Acta Cryst. A 34, 909-921.

J.A. POPLE, D.P. SANTRY and G.A. SEGAL (1965)

J. Chem. Phys. 43, S 129.

J.A. POPLE and G.A. SEGAL (1965)

J. Chem. Phys. 44, S 136.

J. LAMIOT

Thèse de 3ème cycle, N° d'ordre 1047 (1983), Lille.

Références du chapitre II

L. DEVOS

Thèse de doctorat n° 346 (1983), Lille

V. SCHOMAKER, K. N. TRUBSLI, OGD (1988)

Acta Cryst. B 24, 93

G. L. ROOTHMAN (1981)

Rev. Mod. Phys. 53, 69

N.E. HANSEN and P. COPENS (1978)

Acta Cryst. A 34, 909-921

J.A. POPE, D.R. SANKRY and G.A. SEGAL (1985)

J. Chem. Phys. 83, 2, 129

J.A. POPE and G.A. SEGAL (1985)

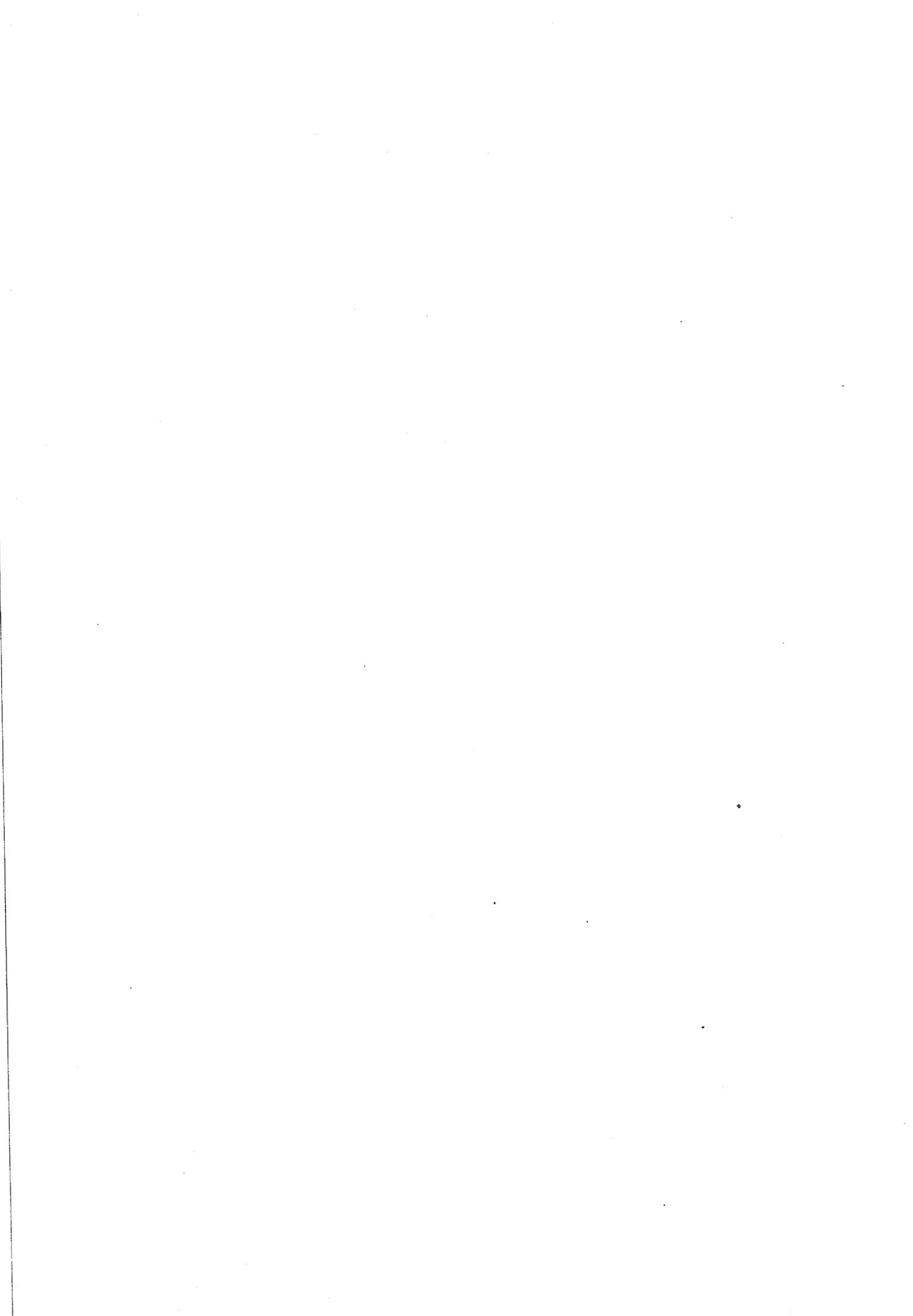
J. Chem. Phys. 83, 2, 136

J. LAMOTTE

Thèse de 3^{ème} cycle, N° 3041 (1983), Lille

CHAPITRE III

Densité de déformation expérimentale



Sommaire du Chapitre III

A) INTRODUCTION A L'ETUDE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE PRECISE DU COMPLEXE
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2\text{Bu}^t_2$.

B) AFFINEMENT DE LA STRUCTURE DU COMPOSE $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 (\text{C Bu}^t)_2$.

B-1. Analyse thermique - rigidité de la molécule.

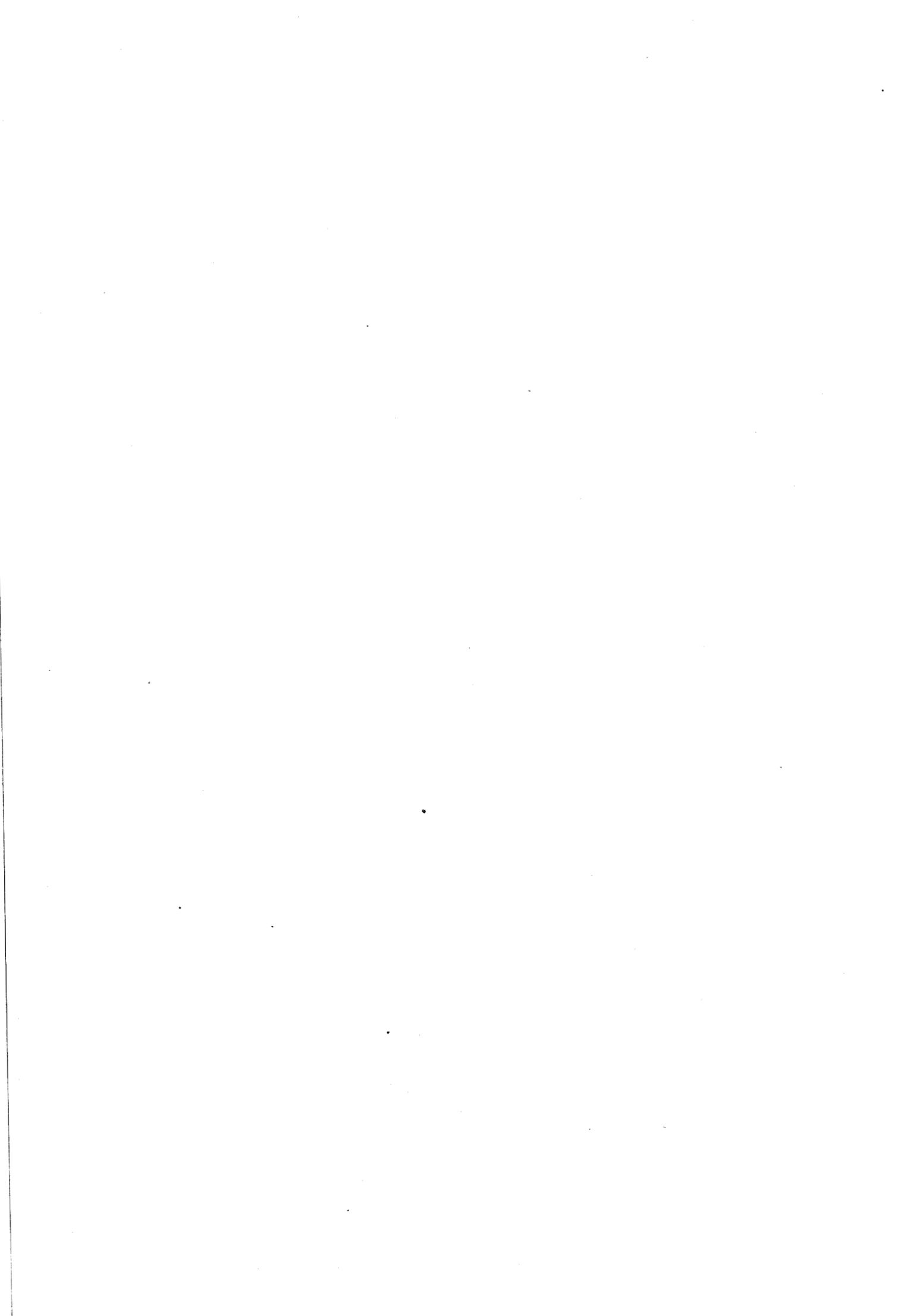
B-2. Autre méthode d'analyse de la rigidité de la molécule.

B-3. Détermination des mouvements d'agitation thermique des hydrogènes

B-4. Affinement sur les réflexions d'ordre élevé.

C) DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

D) CARTES DE DEFORMATION EXPERIMENTALES X - X.H.O.



A) INTRODUCTION A L'ETUDE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE
PRECISE DU $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C Bu}^t)_2$.

ETUDE CHIMIQUE DE LA LIAISON Fe - Fe.

Alors qu'il est plus simple de classer les composés organométalliques des métaux des groupes principaux par rapport au groupe périodique auquel le métal appartient, il est plus aisé de classer ceux des métaux de transition du bloc d par rapport aux ligands organiques. Les ligandes sont généralement classées en fonction du nombre d'électrons qu'ils peuvent formellement céder dans la formation de la liaison métal - ligande. On peut considérer que les nombreux complexes de métaux de transition contenant des ligandes organiques ou carbonyles qui peuvent être isolés à température ambiante, possèdent 18 électrons dans la couche de valence du métal. C'est la base empirique de la règle : une couche de valence contenant 18 électrons donne naissance à des composés stables. Pour vérifier si la règle des 18 électrons s'applique à un composé, il est nécessaire de compter les électrons dans la couche valentielle du métal, ce qui peut être fait de la façon suivante (G-E COATES, M.L.H. GREEN, P. POWELL, K. WADE).

- Prendre le nombre d'électrons dans la couche valentielle de l'atome métallique non complexé, et ajouter ou retrancher des électrons, selon la charge totale portée par le complexe métallique. Par exemple le Fer contribue pour 8 électrons dans un composé neutre.

- Faire la somme des électrons que les ligandes apportent effectivement au métal, et l'ajouter au nombre d'électrons du métal déterminé ci-dessus. Dans les composés qui présentent des liaisons métal - métal comme par exemple le cas de la molécule $(\text{CO})_3 \text{Fe} - \text{Fe}(\text{CO})_3$, on peut considérer que chaque métal se comporte, vis-à-vis de l'autre, comme un ligand à deux électrons. Ainsi, le nombre d'électrons autour d'un seul Fer dans le composé $(\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{R}_2)$ est : $8 + (2 \times 3) + 2 + \underline{2} = 18$. Ceci peut donc nous inciter à postuler une liaison double Fe - Fe, ce qui est compatible avec la liaison métal - métal relativement courte (2,313 Å) et la règle des 18 électrons est alors satisfaite.

B) AFFINEMENT DE LA STRUCTURE DU COMPOSE $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{Bu}^t_2$

L'expérience de diffraction X a duré 8 semaines avec un seul cristal. La température utilisée a été fixée à 122°K ($\pm 0,5^\circ$) (température de transition de K D P). On a pu collecter 19000 réflexions, soit 13000 indépendantes. Les données ont préalablement été corrigées de l'absorption par la méthode de Gauss décrite au chapitre I (Coppens - 1965) (programme AGNOST : Minimum Abs = 0,691, Maximum Abs = 0,851 sur I). Les intensités ont ensuite été moyennées de façon à travailler uniquement sur des réflexions indépendantes (programme SORTH). Utilisant le programme LINEX nous avons procédé à deux types d'affinements :

- un affinement portant uniquement sur des réflexions d'ordres élevés (H O) caractérisé par un seuil $(\sin \theta/\lambda) \geq 0,70 \text{ \AA}^{-1}$ et $I \geq 2 \sigma(I)$,
- un affinement tenant compte de toutes les réflexions (Full data) tel que $I \geq 2 \sigma(I)$.

Les facteurs de diffusion atomique de Doyle et Turner du type relativiste H F (table internationale de cristallographie, Vol. IV) ont été utilisés pour les atomes lourds.

Les caractéristiques de ces affinements sont données dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Résultats des affinements par moindres carrés

affinements	hauts ordres (HO)	toutes les réflexions (full data)
N	3623	8023
N _v	217	217
S	1,29	1,956
R ₁	0,067	0,054
R ₂	0,063	0,047
R ₃	0,094	0,067
R ₄	0,108	0,087
K	2,512 (2)	2,468 (1)

N = nombre de réflexion utilisées dans l'affinement

N_v = nombre de variables

$$R_1 = \sum |F_o - K F_c| / \sum F_o$$

$$R_2 = \left\{ \sum w |F_o - K F_c|^2 / \sum w F_o^2 \right\}^{1/2} \text{ avec } w = \sigma^{-2}(F_o)$$

$$R_3 = \sum |F_o^2 - K^2 F_c^2| / \sum F_o^2$$

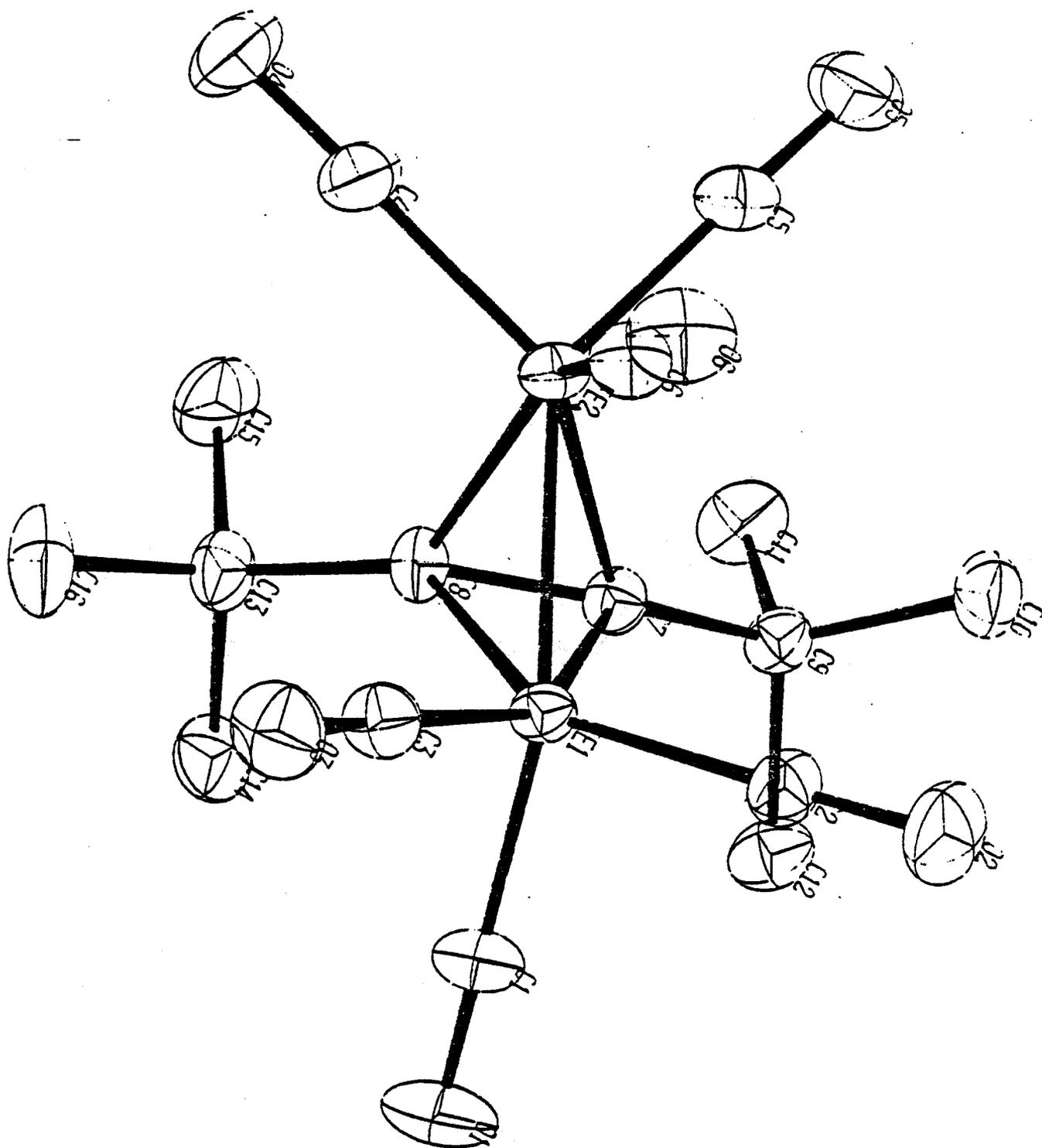
$$R_4 = \left\{ \sum w' |F_o^2 - K^2 F_c^2|^2 / \sum w' F_o^4 \right\}^{1/2} \text{ avec } w' = \sigma^{-2}(F_o^2)$$

$$S \text{ est le Goodness of fit} = \left\{ \sum w' |F_o^2 - K^2 F_c^2|^2 / (N_o - N_v) \right\}^{1/2}$$

K = facteur d'échelle

B-1. Analyse thermique - Rigidité de la molécule

Une analyse thermique de la molécule selon le modèle de Schomaker et Trueblood (1968) (chapitre II) a été effectuée à partir des valeurs U^0_{ij} (RX-HO) observées pour les atomes sans faire intervenir les atomes d'hydrogène. Les ellipsoïdes d'agitation thermique obtenues par le programme ORTEP (Johnson - 1965) sont représentées dans la figure (III-1.a). Les composantes des tenseurs T, L, S par rapport au système d'axes orthonormés \vec{a} , \vec{b} et \vec{c}^* sont reportées dans le



*Figure III-1.a. : Vue en perspective de la molécule $Fe_2(CO)_6C_2R_2$ ou $R = (C(CH_3)_3)_2$.
Ellipsoïdes d'agitation thermique des 24 atomes lourds (programme ORTEP).*

tableau (III-2). Les vecteurs et valeurs propres correspondants sont listés dans le tableau III-3.

Si on appelle U_{ij}^c , les U_{ij} calculés à partir des tenseurs translation - rotation et libration, on peut calculer la quantité :

$$E = \left\{ \sum (U_{ij}^o - U_{ij}^c)^2 \right\}^{1/2}$$

qui peut constituer un critère de validité du modèle de la molécule rigide. Nous avons obtenu :

$$E = 0,0027 \text{ \AA}^2$$

Cette valeur est inférieure à $\langle \sigma(u_{ij}) \rangle$ observé, on peut donc admettre que les atomes lourds de notre composé constituent un ensemble presque rigide.

B-2 Autre méthode d'analyse de la rigidité de la molécule

En accord avec HIRSHFELD (1976), le déplacement quadratique moyen d'une paire d'atomes de même poids liés entre eux dans une molécule typiquement organique, doit être presque le même le long de la direction de la liaison. C'est-à-dire que le rayon Z_{AB}^2 de l'ellipsoïde de vibration le long de la direction AB pour l'atome A doit être égal au rayon Z_{BA}^2 de l'atome B le long de AB ($\Delta_{BA} = Z_{AB}^2 - Z_{BA}^2$). Hirshfeld estime que, pour une structure bien affinée, basée sur une bonne collection de données, cette égalité devrait normalement être vérifiée à mieux que $0,001 \text{ \AA}^2$ près. Les valeurs des déplacements quadratiques moyens (M D S A) pour toutes les paires d'atomes de notre molécule ont été calculés et sont reportés dans le tableau III-4.

Les valeurs soulignées correspondent à $\Delta_{AB} \cdot 10^{-4} \cdot \text{\AA}^2$ pour toutes les paires d'atomes inclus dans une liaison ; on constate que la valeur moyenne de Δ_{AB} est de l'ordre de $10,16 \cdot 10^{-4} \cdot \text{\AA}^2 \cong 0,001 \text{ \AA}^2$. Ce résultat montre que le modèle d'Hirshfeld est vérifié, et on déduit donc que la molécule forme presque un groupe rigide.

Pour des atomes qui ne sont pas liés entre eux, par exemple (O₄, C₁₄), (O₄, C₁₅) et (O₄, C₁₆) les déplacements quadratiques moyens sont légèrement supérieurs à $\langle \Delta_{AB} \rangle$ et ceci est dû aux vibrations externes des tertibutyles (mouvements de rotation autour de la liaison C - CH₃).

Tableau III-2

* Composantes des tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} , \tilde{S} (analyse de molécule rigide)

$\tilde{T} (\text{Å}^2 \cdot 10^{-4})$			$\tilde{L} (\text{rad}^2 \cdot 10^{-4})$			$\tilde{S} (\text{Å} \cdot \text{rad} \cdot 10^{-5})$		
139 (8)	7 (7)	-4 (6)	17 (1)	4 (1)	0 (1)	-8 (30)	30 (16)	-81 (16)
	131 (8)	-17 (7)		14 (1)	-2 (1)	1 (16)	-7 (30)	-26 (16)
		132 (8)			13 (1)	-17 (16)	7 (16)	15 (31)

coordonnées du barycentre (0,2142 ; 0,2482 ; 0,5131)

* Composantes des tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} , \tilde{S} relativement au système d'axes d'inertie

$\tilde{T} (\text{Å}^2 \cdot 10^{-4})$			$\tilde{L} (\text{rad}^2 \cdot 10^{-4})$			$\tilde{S} (\text{Å} \cdot \text{rad} \cdot 10^{-5})$		
135	-6	8	14	0	0	-3	0	2
	148	-3		19	-1	-7	3	1
		118			10	-3	1	0

Tableau III-3

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

	<u>valeurs propres</u>	<u>vecteurs propres</u>		
$\tilde{T} (\text{Å}^2 \cdot 10^{-4})$	152	0,4892	0,6241	-0,6092
	135	0,8667	-0,2694	0,4199
	115	0,0979	-0,7334	-0,6727
$\tilde{L} (\text{rad}^2 \cdot 10^{-4})$	20	0,8095	0,5537	-0,1951
	14	0,4124	-0,2998	0,8603
	11	0,4179	-0,7769	-0,4710
$\tilde{S} (\text{Å} \cdot \text{rad} \cdot 10^{-5})$	6	0,6368	0,2173	-0,7398
	-1	0,0607	0,9423	0,3291
	-5	0,7686	-0,2546	0,5868

	C ₁₆	C ₁₅	C ₁₄	C ₁₃	C ₁₂	C ₁₁	C ₁₀	C ₉	C ₈	C ₇	C ₆	C ₅	C ₄	C ₃	C ₂	C ₁	O ₆	O ₅	O ₄	O ₃	O ₂	O ₁	Fe ₂
Fe ₁	97	54	24	22	29	13	71	31	<u>25</u>	<u>28</u>	37	37	39	<u>28</u>	<u>10</u>	<u>9</u>	50	68	47	19	15	4	<u>0</u>
Fe ₂	25	63	22	7	20	49	15	10	<u>2</u>	<u>10</u>	<u>29</u>	<u>37</u>	<u>27</u>	24	26	21	<u>23</u>	40	15	46	53	18	<u>0</u>
O ₁	60	-37	-53	-36	-50	-49	-11	-42	14	13	34	6	2	-14	-9	<u>5</u>	57	39	17	-15	-20	0	
O ₂	86	-5	-22	-16	-98	-76	20	-90	-27	-48	-71	-60	-25	-26	<u>-5</u>	-1	-75	-3	-33	-39	0		
O ₃	62	17	-26	-41	18	-24	67	4	-44	-21	-32	-7	-27	<u>9</u>	18	6	55	11	23	0			
O ₄	60	29	-38	-37	-27	-23	-7	-42	-9	-27	-6	4	<u>12</u>	-72	-9	-22	7	-28	0				
O ₅	-8	-18	-39	-43	-35	59	4	-52	-38	-29	-62	<u>-3</u>	7	-33	-46	-48	-49	0					
O ₆	-3	46	-29	-36	-11	45	15	-10	-29	-30	<u>7</u>	-3	-13	-79	4	-52	0						
C ₁	96	1	1	-5	9	-23	41	0	18	25	29	13	5	-9	5	0							
C ₂	92	13	-10	-7	-38	-36	81	-33	-14	-25	-14	-8	11	-4	0								
C ₃	143	62	17	14	10	-20	51	-2	-12	-17	7	13	30	0									
C ₄	81	85	11	11	-18	6	-14	-34	15	-24	-2	11	0										
C ₅	-6	33	4	-15	20	115	29	11	-7	16	-18	0											
C ₆	26	44	-21	-27	-9	38	31	-8	-29	-35	0												
C ₇	5	17	12	-3	13	-4	15	<u>15</u>	<u>-7</u>	0													
C ₈	12	24	7	<u>8</u>	10	15	24	9	0														
C ₉	-8	42	24	1	<u>14</u>	<u>-13</u>	<u>15</u>	0															
C ₁₀	-13	14	10	-13	25	6	0																
C ₁₁	-44	17	-28	-29	13	0																	
C ₁₂	-24	2	-37	-36	0																		
C ₁₃	<u>-22</u>	<u>3</u>	<u>0</u>	0																			
C ₁₄	4	-1	0																				
C ₁₅	-15	0																					
C ₁₆	0																						

Tableau III-4

Valeurs de $\Delta_{AB} \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ pour tous les atomes (AB)
 (les paires d'atomes en liaisons sont soulignées)

$\langle \Delta_{AB} \rangle = 0,001 \text{ \AA}^2$

B-3. Détermination des mouvements d'agitation thermique des hydrogènes.

Les mouvements thermiques des atomes d'hydrogène ne peuvent pas être proprement déterminés par les données des rayons X. L'analyse thermique de la molécule montre que pour les atomes lourds, celle-ci se comporte comme un bloc rigide, il est donc possible d'approximer le tenseur d'agitation thermique de chaque atome d'hydrogène comme étant la somme algébrique d'une contribution due aux vibrations externes de la molécule plus une contribution due aux vibrations internes des atomes d'hydrogène (F.L. Hirshfeld 1976, 1980).

Dans la littérature, des études spectroscopiques infra-rouge et Raman ont été effectuées sur des composés contenant des groupes CH₃. Ces études ont montré que le déplacement quadratique moyen relatif à des modes internes du type stretching, inplane bending et out of plane bending pour les trois atomes d'hydrogène indépendants sont respectivement de l'ordre de : 0,0056 Å² ; 0,014 Å² et 0,025 Å². Ces valeurs ont été calculées en utilisant l'expression simple de déplacement quadratique moyen d'une vibration pour un oscillateur harmonique, soit :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2 c \mu \nu} \cdot \coth \frac{h c \nu}{2 K T} \quad (\text{III-1})$$

où :

h = constante de Planck

K = constante de Boltzman

T = température ambiante

c : vitesse de la lumière

ν : fréquence de la vibration en cm⁻¹

μ : masse réduite de l'oscillateur.

Les facteurs d'agitation thermique des hydrogènes calculés de cette façon sont donnés dans le tableau III-5. Les ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes d'un tertio-butyle sont représentées dans la figure III-1.b.

Figure III-5 : Facteurs d'agitation thermique des hydrogènes (Å^2)

atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
H181	0.0616	0.0212	0.0503	-0.0064	-0.0053	-0.0035
H182	0.0378	0.0320	0.0426	0.0013	0.0019	-0.0060
H183	0.0504	0.0363	0.0290	-0.0054	-0.0046	0.0029
H191	0.0400	0.0367	0.0377	-0.0007	0.0033	-0.0087
H192	0.0338	0.0422	0.0421	-0.0041	-0.0028	0.0059
H193	0.0484	0.0272	0.0565	-0.0119	0.0037	-0.0020
H201	0.0504	0.0322	0.0482	-0.0181	-0.0057	0.0001
H202	0.0331	0.0367	0.0451	-0.0017	0.0008	0.0046
H203	0.0500	0.0369	0.0278	-0.0065	-0.0003	0.0007
H221	0.0387	0.0551	0.0614	0.0110	-0.0068	0.0286
H222	0.0387	0.0387	0.0461	-0.0050	-0.0020	0.0098
H223	0.0396	0.0411	0.0451	0.0088	0.0034	0.0033
H231	0.0384	0.0528	0.0361	-0.0028	-0.0127	0.0010
H232	0.0476	0.0648	0.0454	-0.0004	-0.0197	0.0227
H233	0.0409	0.0429	0.0434	-0.0063	-0.0028	0.0107
H241	0.0398	0.0397	0.0493	0.0100	0.0001	0.0051
H242	0.0484	0.0533	0.0565	0.0137	-0.0217	0.0164
H243	0.0357	0.0465	0.0435	-0.0013	-0.0143	0.0031

B-4. Affinement sur les réflexions d'ordre élevé

Les paramètres de positions, ainsi que les mouvements d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont été maintenus à leurs valeurs initiales ; par contre pour les 24 atomes lourds, les paramètres structuraux ont été affinés par la méthode de moindres carrés (programme LINEX) en utilisant uniquement les

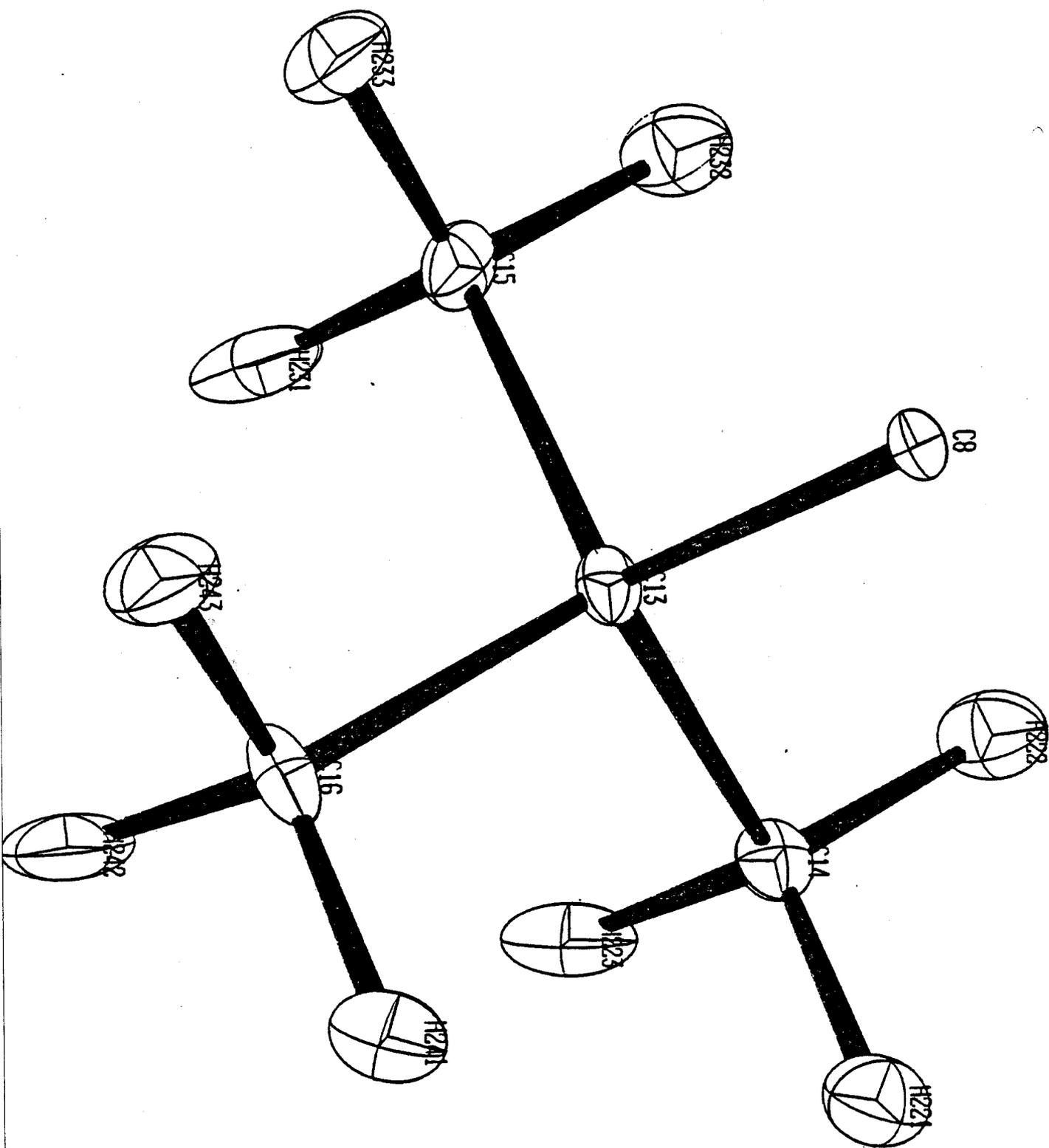


Figure III-1.b. : Ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes d'un tertiobutyle.

réflexions tel que $(\frac{\sin\theta}{\lambda}) \geq 0,70 \text{ \AA}^{-1}$. La méthode consiste à faire varier tous les paramètres pour minimiser la quantité :

$$\sum w' |F_o^2 - K^2 F_c^2|^2 \quad (\text{III-2})$$

avec : K : facteur d'échelle

w' : pondération accordée à l'intensité F_o^2 d'une réflexion : celle-ci est liée à la variance de F_o^2 par :

$$w' = \sigma^{-2} (F_o^2) = (\sigma_{\text{counting}}^2 + c^2 (F_o^2)^2)^{-1} \quad (\text{III-3})$$

σ_c^2 correspond à la statistique de comptage et suit la loi de Poisson. $c^2 (F_o^2)^2$ est un terme qui tient compte des erreurs systématiques commises au cours de l'expérience.

Dans le tableau III-6, nous avons représenté les résultats issus du dernier cycle d'affinement. Il est à noter que, les mouvements d'agitation thermique, ainsi que les paramètres de positions des hydrogènes ont été recalculés tous les 3 cycles d'affinement afin de tenir compte des nouvelles valeurs des paramètres structuraux des atomes lourds.

C) DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Pour pouvoir comparer nos résultats avec ceux du complexe contenant le cobalt ($\text{Co}_2 (\text{CO})_6 \text{ C}_2 \text{ R}_2$), nous avons reporté les distances interatomiques ainsi que les angles entre les liaisons des 2 composés dans les tableaux (III-7) et (III-8) respectivement.

On remarque, tout particulièrement la très courte liaison Fe - Fe (2,313 Å) par rapport à la liaison Co - Co (2,462 Å). D'autre part, si on considère le tétraèdre formé par les atomes $\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2$ et le pont acétylénique (C_7, C_8) (voir figure III-2.a) ; contrairement au complexe contenant le cobalt pour lequel la liaison $\text{C}_7 - \text{C}_8$ est perpendiculaire à la liaison $\text{Co}_1 - \text{Co}_2$ (87°5), formant ainsi deux triangles isocèles (figure III-2.b), on constate (figure III-2.a) que les longueurs $\text{Fe}_1 - \text{C}_7$ (2,019 Å), $\text{Fe}_1 - \text{C}_8$ (2,131 Å), $\text{Fe}_2 - \text{C}_7$ (2,102 Å) et $\text{Fe}_2 - \text{C}_8$ (2,013 Å) sont différentes ; ce qui signifie que le tétraèdre est complètement déformé. Ceci se traduit par une torsion du pont acétylénique par rapport à la liaison Fe - Fe de 4,7°. Cette valeur est très proche de celle trouvée par Hoffman (5°) (1978).

*Tableau III-6 : Coordonnées fractionnaires (\AA) et paramètres d'agitation thermique (\AA^2).
(a : toutes les réflexions, b : réflexions de hauts ordres)*

atomes		X	Y	Z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Fe ₁	a	0.2186(1)	0.1863(2)	0.6015 (1)	0.0154 (1)	0.0136(1)	0.0134(1)	-0.0006(1)	0.0005 (1)	0.0014 (1)
	b	0.2186(1)	0.1863(1)	0.6015 (1)	0.0143 (1)	0.0134(1)	0.0120(2)	-0.0005(1)	0.0004 (2)	0.0013 (1)
Fe ₂	a	0.1243(1)	0.2473(2)	0.4600 (1)	0.0132 (1)	0.0172(1)	0.0140(1)	-0.0007(1)	-0.0006(1)	0.0001 (1)
	b	0.1242(1)	0.2472(1)	0.4600 (1)	0.0123 (1)	0.0170(2)	0.0128(2)	-0.0008(1)	-0.0005(1)	0.0001 (1)
O ₁	a	0.4164(1)	0.1439(1)	0.7029 (1)	0.0230 (6)	0.0375(8)	0.0325(7)	-0.0007(6)	-0.0059(5)	0.0087 (6)
	b	0.4165(3)	0.1434(5)	0.7033 (3)	0.0194 (9)	0.0369(14)	0.0309(13)	-0.0003(8)	-0.0080(8)	0.0102 (11)
O ₂	a	0.1326(1)	0.3196(1)	0.7671 (1)	0.0417 (8)	0.0277(7)	0.0227(6)	0.0057 (6)	0.0086 (6)	-0.0019(5)
	b	0.1332(3)	0.3209(5)	0.7674 (3)	0.0399(15)	0.0309(13)	0.0211(9)	0.0052(12)	0.0100 (9)	-0.0034(9)
O ₃	a	0.1430(1)	-0.0947(1)	0.6385 (1)	0.0312 (7)	0.0172 (6)	0.0339(7)	-0.0049(5)	0.0020(6)	0.0030 (5)
	b	0.1428(3)	-0.0952(3)	0.6387 (3)	0.0286(10)	0.0161 (8)	0.0340(13)	-0.0046(7)	0.0006(9)	0.0030 (8)
O ₄	a	0.0688(1)	0.0783 (1)	0.2770 (1)	0.0297 (7)	0.0408 (8)	0.0264(6)	-0.0027(6)	-0.0010(5)	-0.0117(6)
	b	0.0682(3)	0.0975 (5)	0.2768 (3)	0.0313(12)	0.0377(16)	0.0219(11)	-0.0025(11)	-0.0021(9)	-0.0122(11)
O ₅	a	0.0308(1)	0.5016(1)	0.3778 (1)	0.0281 (7)	0.0254 (6)	0.0316(7)	0.0027 (5)	-0.0052(5)	0.0032 (5)
	b	0.0296(2)	0.5023(4)	0.3775 (3)	0.0274(11)	0.0247(10)	0.0307(12)	0.0040 (8)	-0.0049(9)	0.0038 (9)
O ₆	a	-0.0410(1)	0.1550(1)	0.5716 (1)	0.0207 (6)	0.0331 (7)	0.0314(6)	-0.0054(5)	0.0045 (5)	0.0027 (6)
	b	-0.0413(2)	0.1550(4)	0.5720 (3)	0.0197 (8)	0.0329(12)	0.0285(11)	-0.0058(8)	0.0048 (8)	0.0038 (9)
C ₁	a	0.3394(1)	0.1598(1)	0.6637 (1)	0.0216 (8)	0.0201 (7)	0.0198(7)	-0.0015(6)	0.0008 (6)	0.0049 (6)
	b	0.3400(2)	0.1596(3)	0.6639 (2)	0.0170 (8)	0.0226(10)	0.0192(9)	-0.0003(7)	-0.0028(7)	0.0052 (7)
C ₂	a	0.1672(1)	0.2674(1)	0.7031 (1)	0.0258 (8)	0.0192(7)	0.0173(7)	-0.0002(6)	-0.0003(6)	0.0029 (6)
	b	0.1675(2)	0.2678(3)	0.7030 (2)	0.0251(10)	0.0207(11)	0.0146(8)	0.0020 (8)	0.0027(7)	-0.0015(7)
C ₃	a	0.1717(1)	0.0142(1)	0.6227 (1)	0.0189 (7)	0.0181(7)	0.0192(7)	0.0008 (6)	0.0011(6)	0.0008 (6)
	b	0.1720(2)	0.0142(3)	0.6226 (2)	0.0191 (8)	0.0170(8)	0.0183(9)	-0.0013(7)	0.0012(7)	0.0016 (7)
C ₄	a	0.0910(1)	0.1581(2)	0.3476 (1)	0.0174 (7)	0.0256(8)	0.0232(7)	0.0004 (6)	0.0000(7)	-0.0010(6)
	b	0.0904(2)	0.1572(4)	0.3473 (2)	0.0193 (9)	0.0268(11)	0.0177(9)	-0.0001(8)	-0.0018(7)	-0.0039(8)
C ₅	a	0.0668(1)	0.4011(2)	0.4091 (1)	0.0159 (7)	0.0248(8)	0.0184(7)	-0.0025(6)	-0.0004(5)	-0.0000(6)
	b	0.0662(2)	0.4016(3)	0.4090 (2)	0.0154 (7)	0.0238(11)	0.0180(8)	-0.0007(7)	-0.0012(6)	0.0017 (8)
C ₆	a	0.0260(1)	0.1898(2)	0.5319 (1)	0.0197 (7)	0.0181(7)	0.0200(7)	-0.0009(6)	-0.0007(6)	-0.0003(6)
	b	0.0259(2)	0.1896(3)	0.5324 (2)	0.0169 (8)	0.0197(8)	0.0195(8)	-0.0018(7)	0.0019 (6)	0.0008 (8)
C ₇	a	0.2589(1)	0.3404(2)	0.5119 (1)	0.0132 (6)	0.0167(6)	0.0144(6)	-0.0010(5)	0.0003(5)	0.0002 (5)
	b	0.2585(2)	0.3405(3)	0.5121 (2)	0.0140 (7)	0.0146(7)	0.0156(7)	-0.0012(2)	0.0020(6)	-0.0014(6)
C ₈	a	0.2721(1)	0.2261(2)	0.4624 (1)	0.0144 (6)	0.0163(6)	0.0176(6)	-0.0002(5)	0.0017(5)	-0.0008(5)
	b	0.2720(2)	0.2260(3)	0.4622 (2)	0.0163 (7)	0.0135(7)	0.0175(8)	0.0000(5)	0.0047(6)	-0.0022(6)
C ₉	a	0.2936(1)	0.4890(1)	0.5290 (1)	0.0180 (7)	0.0137(6)	0.0182(6)	-0.0036(5)	0.0006(5)	-0.0007(5)
	b	0.2936(2)	0.4886(3)	0.5289 (2)	0.0175 (8)	0.0154(8)	0.0161(8)	-0.0018(6)	0.0004(6)	-0.0014(6)
C ₁₀	a	0.2154(1)	0.5775(2)	0.5743 (1)	0.0249 (8)	0.0186 (7)	0.0329 (8)	-0.0000(3)	0.0038(7)	-0.0087(7)
	b	0.2149(3)	0.5777(4)	0.5739 (4)	0.0247(11)	0.0190 (9)	0.0297(12)	0.0012 (8)	0.0009(9)	0.0077 (9)

C ₁₁	0.3181(2) 0.3190(3)	0.5535 (2) 0.5532 (4)	0.4314(1) 0.4319(2)	0.0341(10) 0.0350(15)	0.0211(8) 0.0200(10)	0.0217(7) 0.0198(10)	-0.0062(7) -0.0070(10)	0.0019(7) 0.0026(9)	0.0055(6) 0.0050(8)
C ₁₂	0.3871(1) 0.3869(3)	0.4849 (2) 0.4850 (4)	0.6004(1) 0.6006(3)	0.0223(8) 0.0217(10)	0.0220(8) 0.0226(10)	0.0239(7) 0.0212(10)	-0.0058(6) -0.0059(8)	-0.0043(6) -0.0019(8)	-0.0017(6) -0.0009(8)
C ₁₃	0.3417(1) 0.3417(2)	0.1518 (2) 0.1519 (4)	0.3987(1) 0.3986(3)	0.0194(7) 0.0177(8)	0.0205(7) 0.0214(9)	0.0231(7) 0.0222(10)	0.0007 (6) 0.0013 (7)	0.0064 (6) 0.0054 (7)	-0.0054(6) -0.0057(8)
C ₁₄	0.4487(1) 0.4485(2)	0.1710 (2) 0.1706 (4)	0.4428(1) 0.4429(3)	0.0175(7) 0.0171(9)	0.0306(9) 0.0278(13)	0.0327(9) 0.0298(13)	0.0012 (7) 0.0018 (8)	0.0062 (7) 0.0061 (8)	-0.0037(7) -0.0038(10)
C ₁₅	0.3313(2) 0.3316(4)	0.2172 (2) 0.2167 (6)	0.2958(1) 0.2957(3)	0.0341(10) 0.0304(14)	0.0383(11) 0.0371(17)	0.0200(7) 0.0195(10)	0.0023 (8) 0.0020(12)	0.0097 (7) 0.0065 (9)	-0.0048(7) -0.0056(11)
C ₁₆	0.3180(2) 0.3186(3)	-0.0043(2) -0.0037(4)	0.3923(2) 0.3921(4)	0.0303(10) 0.0294(14)	0.0190(8) 0.0187(11)	0.0496(12) 0.0434(21)	-0.00009(7) 0.0003(10)	0.0104 (9) 0.0092(14)	-0.0132(8) -0.0107(12)
H ₁₈₁	0.2434	0.6832	0.5902						
H ₁₈₂	0.1495	0.5857	0.5223						
H ₁₈₃	0.1946	0.5300	0.6414						
H ₁₉₁	0.2522	0.5527	0.3807						
H ₁₉₂	0.3763	0.4936	0.4012						
H ₁₉₃	0.3427	0.6615	0.4438						
H ₂₀₁	0.4109	0.5910	0.6198						
H ₂₀₂	0.4468	0.4315	0.5658						
H ₂₀₃	0.3720	0.4280	0.6663						
H ₂₂₁	0.4991	0.1138	0.3995						
H ₂₂₂	0.4683	0.2818	0.4431						
H ₂₂₃	0.4551	0.1316	0.5177						
H ₂₃₁	0.2558	0.2071	0.2651						
H ₂₃₂	0.3814	0.1647	0.2498						
H ₂₃₃	0.3516	0.3280	0.3016						
H ₂₄₁	0.3191	-0.0472	0.4669						
H ₂₄₂	0.3731	-0.0579	0.3534						
H ₂₄₃	0.2449	-0.0195	0.3556						

Tableau III-7: Distances intéramomiques (Å)

Atomes du tétraèdre

	M = C ₀	M = Fe
M ₁ - M ₂	2.462 (1)	2.313 (2)
M ₁ - C ₇	1.984 (2)	2.019 (2)
M ₁ - C ₈	1.988 (1)	2.131 (2)
M ₂ - C ₇	1.985 (2)	2.102 (2)
M ₂ - C ₈	1.983 (1)	2.013 (2)
C ₇ - C ₈	1.349 (2)	1.312 (2)

Atomes autour du tétraèdre

M ₁ - C ₁	1.819 (2)	1.812 (2)
M ₁ - C ₂	1.828 (3)	1.785 (2)
M ₁ - C ₃	1.796 (3)	1.795 (1)
C ₁ - O ₁	1.138 (4)	1.142 (2)
C ₂ - O ₂	1.139 (4)	1.149 (2)
C ₃ - O ₃	1.137 (7)	1.146 (1)
C ₇ - C ₉	1.519 (2)	1.505 (1)
C ₉ - C ₁₀	1.538 (3)	1.533 (2)
C ₉ - C ₁₁	1.528 (4)	1.532 (2)
C ₉ - C ₁₂	1.546 (4)	1.540 (2)
C ₁₀ - H ₁₈₁	1.097 (30)	1.096 (2)
C ₁₀ - H ₁₈₂	1.096 (32)	1.093 (2)
C ₁₀ - H ₁₈₃	1.097 (31)	1.088 (2)
C ₁₁ - H ₁₉₁	1.083 (30)	1.101 (2)
C ₁₁ - H ₁₉₂	1.082 (26)	1.077 (2)
C ₁₁ - H ₁₉₃	1.092 (33)	1.093 (1)
C ₁₂ - H ₂₀₁	1.106 (29)	1.090 (1)
C ₁₂ - H ₂₀₂	1.072 (33)	1.101 (2)
C ₁₂ - H ₂₀₃	1.092 (34)	1.086 (2)
M ₂ - C ₄	1.830 (3)	1.797 (2)
M ₂ - C ₅	1.819 (3)	1.788 (2)
M ₂ - C ₆	1.791 (2)	1.811 (2)
C ₄ - O ₄	1.140 (4)	1.141 (2)
C ₅ - O ₅	1.146 (4)	1.152 (2)
C ₆ - O ₆	1.141 (4)	1.148 (2)
C ₈ - C ₁₃	1.516 (3)	1.513 (2)
C ₁₃ - C ₁₄	1.539 (4)	1.536 (2)
C ₁₃ - C ₁₅	1.536 (4)	1.539 (2)
C ₁₃ - C ₁₆	1.546 (4)	1.521 (1)
C ₁₄ - H ₂₂₁	1.091 (35)	1.088 (2)
C ₁₄ - H ₂₂₂	1.102 (30)	1.097 (1)
C ₁₄ - H ₂₂₃	1.078 (32)	1.089 (2)
C ₁₅ - H ₂₃₁	1.077 (24)	1.083 (2)
C ₁₅ - H ₂₃₂	1.098 (34)	1.081 (2)
C ₁₅ - H ₂₃₃	1.087 (40)	1.099 (1)
C ₁₆ - H ₂₄₁	1.079 (17)	1.077 (2)
C ₁₆ - H ₂₄₂	1.089 (29)	1.106 (2)
C ₁₆ - H ₂₄₃	1.095 (28)	1.093 (2)

Tableau III-8 : Angles entre les liaisons (degrès)

Angles autour des atomes M

	M = C ₀	M = Fe
M ₂ - M ₁ - C ₁	99.0 (1)	148.5 (1)
M ₂ - M ₁ - C ₂	98.0 (1)	108.8 (1)
M ₂ - M ₂ - C ₃	152.5 (1)	100.9 (1)
M ₂ - M ₁ - C ₇	51.7 (1)	57.6 (1)
M ₂ - M ₁ - C ₈	51.6 (1)	53.7 (1)
C ₁ - M ₁ - C ₂	103.8 (1)	95.0 (1)
C ₁ - M ₁ - C ₃	98.6 (1)	96.5 (1)
C ₁ - M ₁ - C ₇	140.5 (1)	96.4 (1)
C ₁ - M ₁ - C ₈	102.8 (1)	98.0 (1)
C ₂ - M ₁ - C ₃	97.9 (1)	96.0 (1)
C ₂ - M ₁ - C ₇	106.0 (1)	107.1 (1)
C ₂ - M ₁ - C ₈	142.5 (1)	143.4 (1)
C ₃ - M ₁ - C ₇	102.3 (1)	152.0 (1)
C ₃ - M ₁ - C ₈	103.7 (1)	117.3 (1)
C ₇ - M ₁ - C ₈	39.7 (1)	36.7 (1)
M ₁ - M ₂ - C ₄	97.6 (1)	133.4 (1)
M ₁ - M ₂ - C ₅	98.9 (1)	137.1 (1)
M ₁ - M ₂ - C ₆	152.0 (1)	81.1 (1)
M ₁ - M ₂ - C ₇	51.6 (1)	54.2 (1)
M ₁ - M ₂ - C ₈	51.8 (1)	58.5 (1)
C ₄ - M ₂ - C ₅	104.2 (1)	89.2 (1)
C ₄ - M ₂ - C ₆	99.3 (1)	100.3 (1)
C ₄ - M ₂ - C ₇	141.2 (1)	130.6 (1)
C ₄ - M ₂ - C ₈	104.4 (1)	98.6 (1)
C ₅ - M ₂ - C ₆	98.4 (1)	98.4 (1)
C ₅ - M ₂ - C ₁₀	103.7 (1)	97.2 (1)
C ₅ - M ₂ - C ₈	141.3 (1)	119.7 (1)
C ₆ - M ₂ - C ₇	102.7 (1)	126.8 (1)
C ₆ - M ₂ - C ₈	102.7 (1)	137.5 (1)
C ₇ - M ₂ - C ₈	39.8 (1)	37.1 (1)

TABLEAU III-8 (suite)

Angles autour des carbones acétyléniques

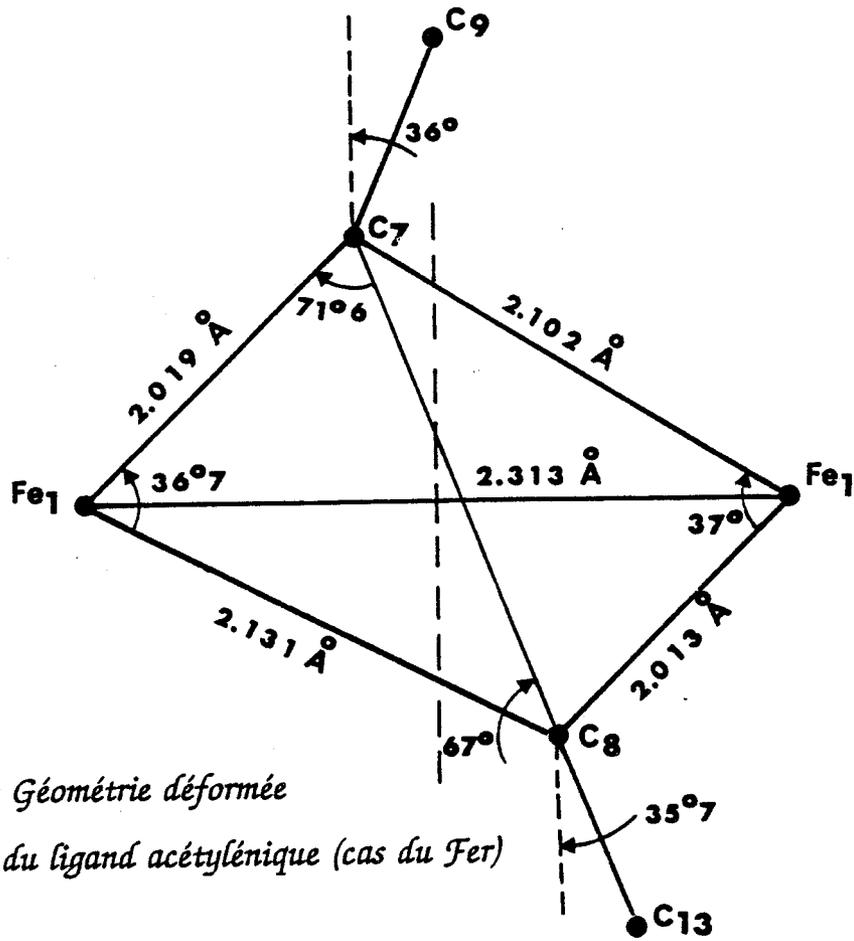
M ₁ - C ₇ - M ₂	76.7 (1)	68.3 (1)
M ₁ - C ₇ - C ₈	70.3 (1)	76.3 (1)
M ₁ - C ₇ - C ₉	133.5 (1)	133.7 (1)
M ₂ - C ₇ - C ₈	70.0 (1)	67.7 (1)
M ₂ - C ₇ - C ₉	133.4 (1)	134.9 (1)
C ₉ - C ₇ - C ₈	144.3 (1)	144.0 (1)
M ₁ - C ₈ - M ₂	76.6 (1)	67.8 (1)
M ₁ - C ₈ - C ₇	70.0 (1)	67.0 (1)
M ₁ - C ₈ - C ₁₃	133.3 (1)	134.9 (1)
M ₂ - C ₈ - C ₇	70.2 (1)	75.1 (1)
M ₂ - C ₈ - C ₁₃	133.9 (1)	134.9 (1)
C ₁₃ - C ₈ - C ₇	144.1 (1)	144.3 (1)

Angles autour des carbones carbonyles.

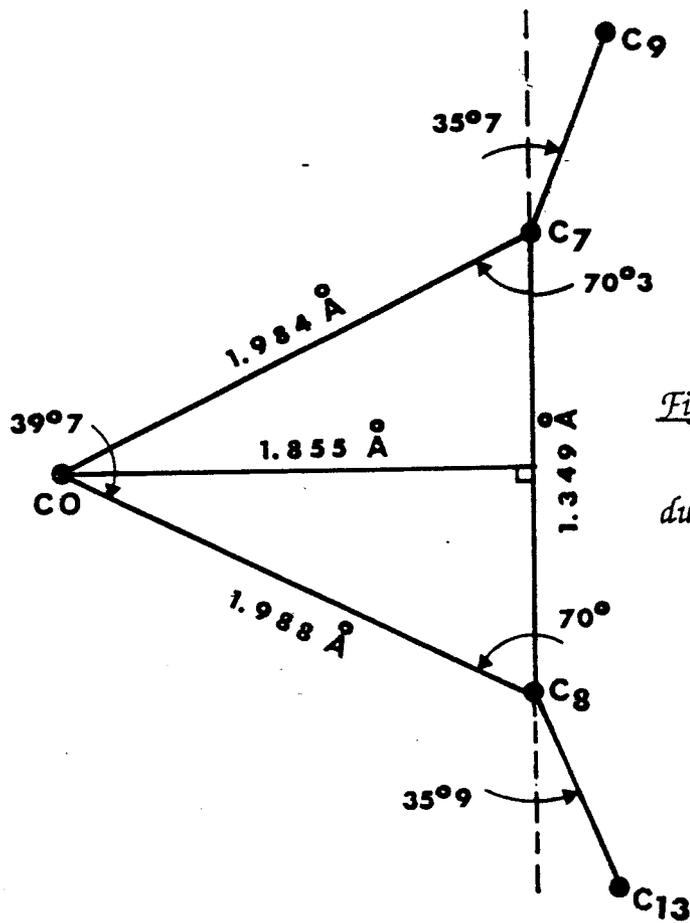
	M = C ₀	M = Fe
M ₁ - C ₁ - O ₁	178.8 (3)	179.7 (1)
M ₁ - C ₂ - O ₂	178.4 (3)	178.9 (1)
M ₁ - C ₃ - O ₃	177.8 (4)	178.2 (1)
M ₂ - C ₄ - O ₄	179.2 (3)	178.5 (1)
M ₂ - C ₅ - O ₅	179.9 (2)	178.8 (1)
M ₂ - C ₆ - O ₆	178.4 (3)	174.7 (1)

Angles autour des carbones des radicaux C(CH₃)₃.

C7 - C9 - C10	110.0 (2)	111.3 (1)
C7 - C9 - C11	111.2 (2)	109.7 (1)
C7 - C9 - C12	108.6 (2)	108.1 (1)
C10 - C9 - C11	107.1 (2)	109.7 (1)
C10 - C9 - C12	109.5 (2)	108.5 (1)
C11 - C9 - C12	108.3 (2)	109.5 (1)
C9 - C10 - H181	111.1 (15)	110.4 (1)
C9 - C10 - H182	112.1 (17)	109.4 (1)
C9 - C10 - H183	109.8 (18)	110.0 (1)
H181 - C10 - H182	108.1 (23)	108.8 (1)
H181 - C10 - H183	108.0 (23)	108.8 (1)
H182 - C10 - H183	107.6 (24)	109.4 (1)
C9 - C11 - H191	110.9 (17)	108.8 (1)
C9 - C11 - H192	112.4 (15)	110.2 (1)
C9 - C11 - H193	110.5 (17)	109.7 (1)
H191 - C11 - H192	107.6 (23)	109.3 (1)
H191 - C11 - H193	107.4 (24)	108.5 (1)
H192 - C11 - H193	107.9 (23)	110.3 (1)
C9 - C12 - H201	110.2 (17)	110.3 (1)
C9 - C12 - H202	111.7 (17)	109.2 (1)
C9 - C12 - H203	110.1 (17)	110.0 (1)
H201 - C12 - H202	108.2 (24)	108.7 (1)
H201 - C12 - H203	107.6 (23)	109.8 (1)
H202 - C12 - H203	109.0 (24)	108.7 (1)
C8 - C13 - C14	109.6 (2)	109.3 (1)
C8 - C13 - C15	109.6 (2)	109.1 (1)
C8 - C13 - C16	110.9 (2)	110.9 (1)
C14 - C13 - C15	108.9 (2)	109.1 (1)
C14 - C13 - C16	109.4 (2)	108.6 (1)
C15 - C13 - C16	108.4 (2)	109.7 (1)
C13 - C14 - H221	110.5 (18)	111.0 (1)
C13 - C14 - H222	109.5 (18)	109.6 (1)
C13 - C14 - H223	112.4 (16)	109.6 (1)
H221 - C14 - H222	106.7 (26)	108.7 (1)
H221 - C14 - H223	108.3 (24)	109.7 (1)
H222 - C14 - H223	109.2 (24)	109.2 (1)
C13 - C15 - H231	111.6 (15)	109.5 (1)
C13 - C15 - H232	111.1 (17)	109.6 (1)
C13 - C15 - H233	110.2 (19)	108.6 (1)
H231 - C15 - H232	107.8 (23)	110.6 (1)
H231 - C15 - H233	107.8 (24)	109.4 (1)
H232 - C15 - H233	108.1 (25)	109.1 (1)
C13 - C16 - H241	111.9 (14)	110.8 (1)
C13 - C16 - H242	110.2 (14)	109.1 (1)
C13 - C16 - H243	109.7 (14)	109.8 (1)
H241 - C16 - H242	109.5 (20)	108.9 (1)
H241 - C16 - H243	107.9 (20)	110.2 (1)
H242 - C16 - H243	107.6 (20)	108.0 (1)



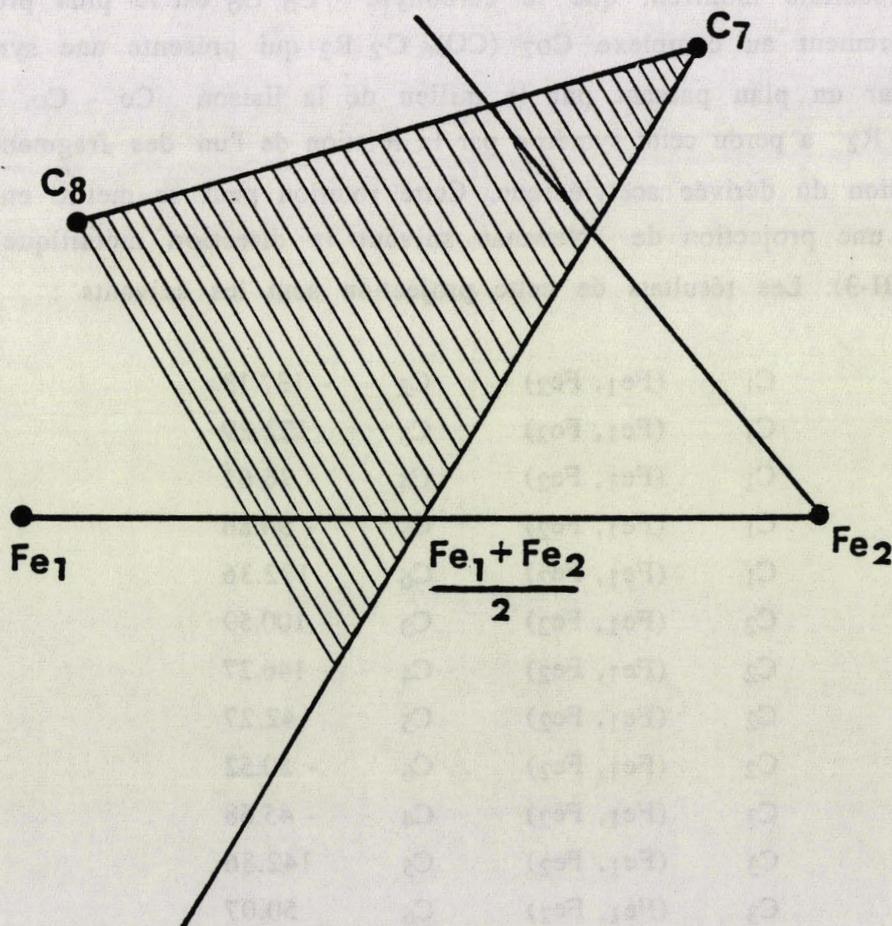
*Figure III-2.a. : Géométrie déformée
du ligand acétylénique (cas du Fer)*



*Figure III-2.b. : Géométrie déformée
du ligand acétylénique (cas du Cobalt)*

D'après le schéma, en perspective de la molécule $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{R}_2$ (figure III-1.a) on constate que le carbonyle C_6O_6 est presque perpendiculaire à la liaison métallique $\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2$. La valeur de l'angle $\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2 - \text{C}_6$ est égale à $81^\circ 1'$, et la distance $\text{Fe}_1 - \text{C}_6$ est de $2,708 \text{ \AA}$. En plus de la torsion du pont acétylénique, il y a une perte de symétrie au niveau de la disposition des carbonyles attachés au Fer, perte de symétrie mise en évidence par un calcul des distances de tous les carbonyles par rapport au plan passant par les atomes C_7 , C_8 et le milieu de la liaison métallique.

Les résultats obtenus sont les suivants :



Distances des carbonyles par rapport au plan ($C_7, C_8, \frac{Fe_1+Fe_2}{2}$)

L'équation du plan est :

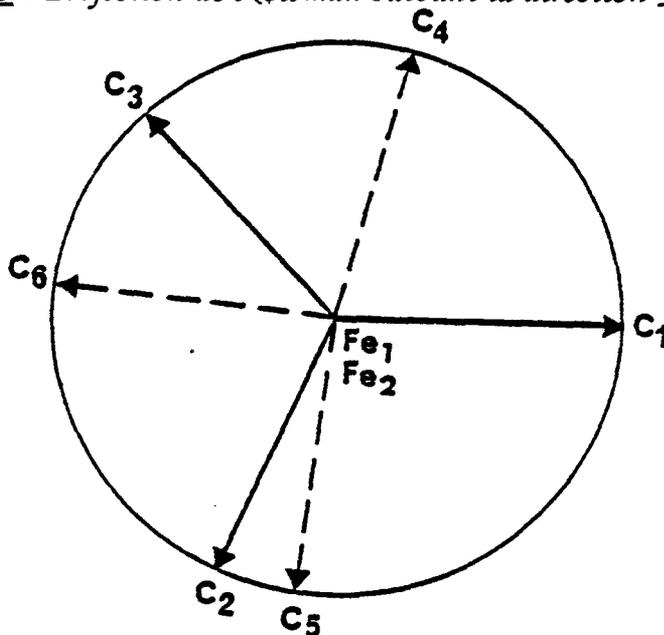
$$- 0,5234 X + 0,3664 Y - 0,7693 Z + 5,7355 = 0$$

Fe ₁	- 1.146 Å	Fe ₂	1.146 Å	O ₁	- 3.714 Å
O ₂	- 1.717 Å	O ₃	- 1.965 Å	O ₄	2.839 Å
O ₅	3.531 Å	O ₆	0.884 Å	C ₁	- 2.721 Å
C ₂	- 1.507 Å	C ₃	- 1.629 Å	C ₄	2.191 Å
C ₅	2.605 Å	C ₆	0.922 Å	C ₇	0.000 Å
C ₈	0.000 Å	C ₉	0.103 Å	C ₁₀	0.526 Å
C ₁₁	1.114 Å	C ₁₂	- 1.285 Å	C ₁₃	- 0.122 Å
C ₁₄	- 1.255 Å	C ₁₅	1.200 Å	C ₁₆	- 0.439 Å

Ces résultats montrent que le carbonyle C₆ O₆ est le plus proche de ce plan ; contrairement au complexe Co₂ (CO)₆ C₂ R₂ qui présente une symétrie C_{2v} caractérisée par un plan passant par le milieu de la liaison Co - Co, la molécule Fe₂(CO)₆ C₂ R₂ a perdu cette symétrie par la rotation de l'un des fragments Fe(CO)₃ et par la torsion du dérivée acétylénique. Cette rotation peut se mettre en évidence, en effectuant une projection de Newman suivant la direction métallique Fe₁ - Fe₂ (voir figure III-3). Les résultats de cette projection sont les suivants :

C ₁	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₂	- 137.13
C ₁	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₃	122.29
C ₁	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₄	76.61
C ₁	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₅	- 94.86
C ₁	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₆	172.36
C ₂	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₃	- 100.59
C ₂	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₄	- 146.27
C ₂	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₅	42.27
C ₂	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₆	- 50.52
C ₃	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₄	- 45.68
C ₃	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₅	142.86
C ₃	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₆	50.07
C ₄	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₅	- 171.47
C ₄	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₆	95.75
C ₅	(Fe ₁ , Fe ₂)	C ₆	- 92.79

Figure III-3 : Projection de Newman suivant la direction Fe₁ - Fe₂



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. Pour cela, nous avons utilisé toutes les réflexions dont la valeur $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ est inférieure à 0.90 \AA^{-1} . La valeur du facteur d'échelle a peu évolué, ce qui est normal quand les corrections apportées aux intensités diffractées sont correctes. Le programme JIMPLAN a été utilisé pour calculer et dessiner les cartes. Ce programme permet de choisir aisément des plans de sections particuliers dans la molécule.

Pour tous les plans, le pas des contours est de $0,05 \text{ e}^- / \text{ \AA}^3$. La densité positive est représentée en traits continus. Les contours en pointillés sont en rapport avec la densité négative.

La figure (III-4) représente la répartition de la densité électronique dans le plan défini par les atomes du pont acétylénique C₇, C₈ et le milieu Fec de la liaison métallique (Fe₁ - Fe₂). Dans ce plan, on remarque qu'il y a accumulation de la densité électronique au milieu de la liaison acétylénique (C₇, C₈). La hauteur du pic est de l'ordre de $0,5 \text{ e}^- / \text{ \AA}^3$. Ce pic est fortement décentré ; ce qui peut se traduire par le phénomène de liaison courbe ou "Bent Bond", qui serait imposé par les contraintes géométriques dans le tétraèdre à cause de la distorsion du pont acétylénique. La hauteur des pics observée dans les liaisons simples entre les orbitales hybrides sp des carbones acétyléniques (C₇, C₈) et sp³ des radicaux (C₉, C₁₃) est de $0,35 \text{ e}^- / \text{ \AA}^3$.

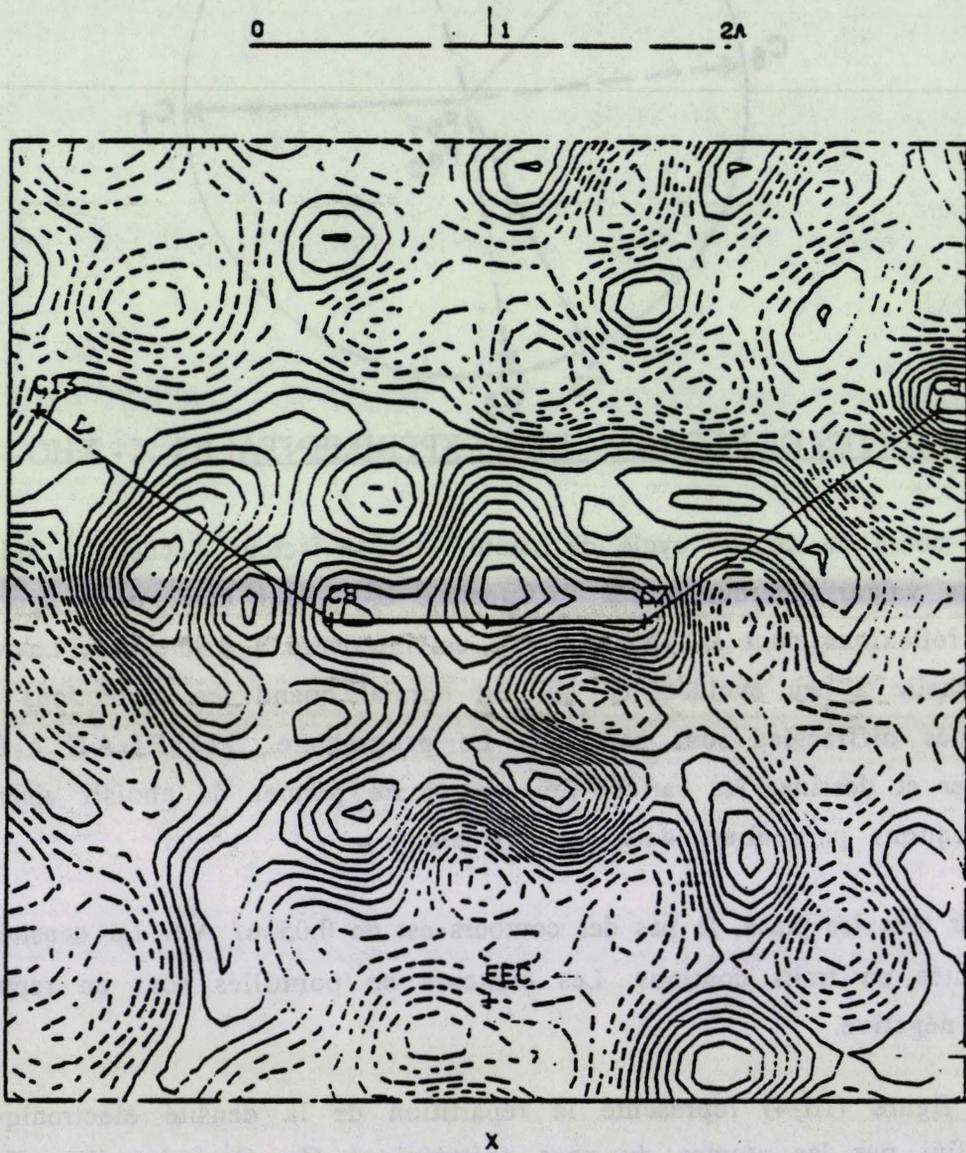


Figure III-4 : Densité de déformation expérimentale dans le plan $(C7, C8, \frac{Fe_1 + Fe_2}{2})$

cut - off de $0,90 \text{ \AA}^{-1}$. $I > 2\sigma(I)$

La figure (III-5) est relative au plan défini par les atomes métalliques Fe_1 , Fe_2 et le point C_E milieu de la liaison acétylénique (C_7 , C_8). On constate tout d'abord la présence de quatre lobes autour des deux atomes de Fer. Ces lobes représentent, la densité électronique des orbitales d du métal, et sont situés à une distance de $0,7 \text{ \AA}$ du noyau de chaque atome Fe. La hauteur de ces pics est en moyenne de $0,6 \bar{e} / \text{\AA}^3$. La répartition géométrique de ces lobes autour des 2 fers n'est pas la même, c'est-à-dire qu'autour de l'atome Fe_2 existe une certaine symétrie locale, par contre, la répartition électronique autour de Fe_1 a subi une déformation. Cette déformation est caractérisée plus particulièrement par la migration d'électrons vers les orbitales Π^* du $C_0(C_6 O_6)$.

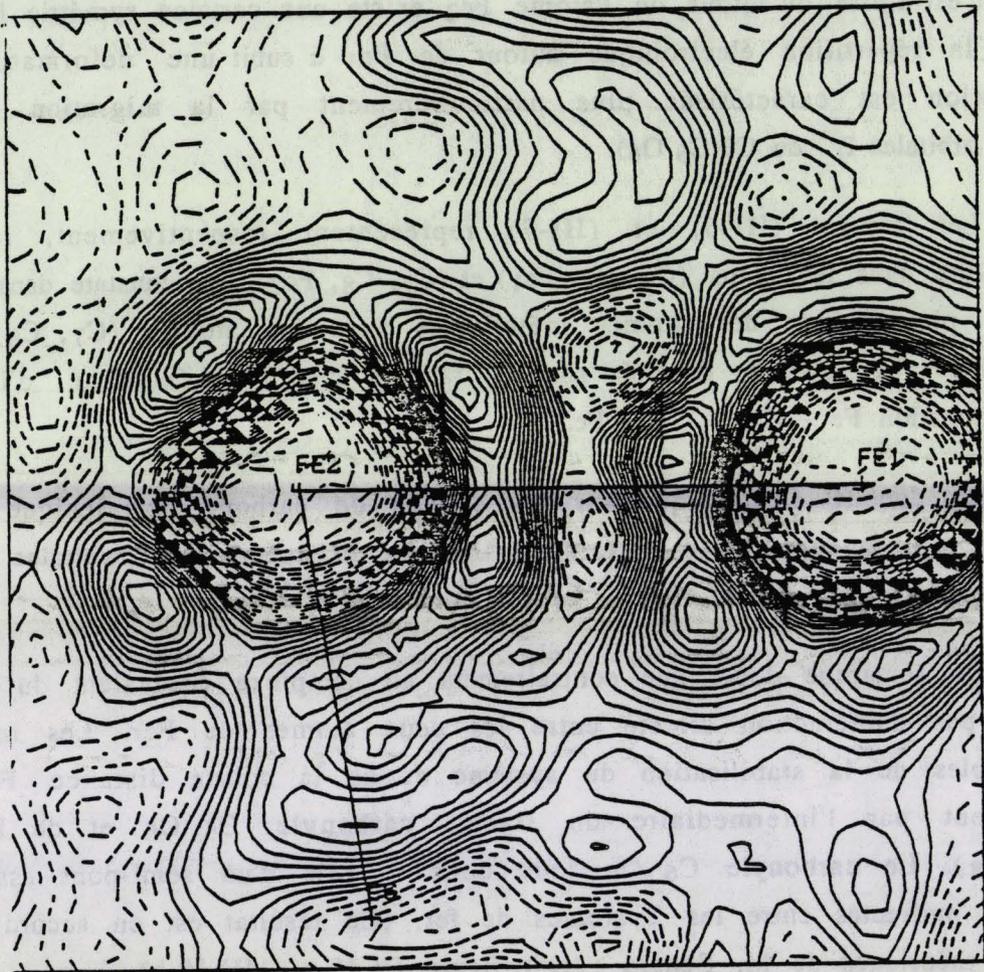
Les figures (III-6) et (III-7) représentent respectivement, la densité électronique dans les plans (C_7 , C_8 , Fe_1) et (C_7 , C_8 , Fe_2). On constate dans les deux cas des pics dirigés des atomes métalliques vers les atomes (C_7 , C_8) du pont acétylénique. Ces pics de densités sont en rapport avec le phénomène d'interaction de rétrodonation Fe - C acétylène - Fe.

La densité électronique sur les atomes de carbone acétylénique est un argument en faveur de la forte contribution du métal aux orbitales Π^* de l'acétylène.

On remarque donc, que contrairement au complexe équivalent du cobalt, il n'existe pas d'interaction directe entre les deux atomes de Fer. Les interactions responsables de la stabilisation du système et de la courte distance $Fe_1 - Fe_2$, s'effectuent par l'intermédiaire du ligand carbonyle $C_6 O_6$ et de l'acétylène ($C_7 - C_8$). Le carbonyle $C_6 O_6$ joue donc le rôle d'un semi-pont assurant les échanges indirectes entre les 2 atomes de fer. (Ce résultat est en accord avec les résultats théoriques de M. Benard : voir figure IV-10-a, IV-10-b).

Les figures (III-8) décrivent la densité électronique dans les différents carbonyles attachés aux atomes métalliques. La hauteur du pic dans les liaisons C-O varie de $0,4$ à $0,65 \bar{e} / \text{\AA}^3$, par contre, celui dans les liaisons Fe - C, varie de $0,5$ à $0,6 \bar{e} / \text{\AA}^3$. On remarque donc, que les groupements carbonyles se comportent différemment vis-à-vis de l'atome métallique. Toutes ces figures mettent en évidence le phénomène de double échange simultané d'électrons : un transfert σ du ligand vers le métal et un retour de transfert du métal vers le ligand qui possède des orbitales vacantes de faibles énergies, susceptibles d'accepter des électrons provenant des orbitales d totalement ou partiellement remplies (Dewar et Chatt 1951 - 1953).

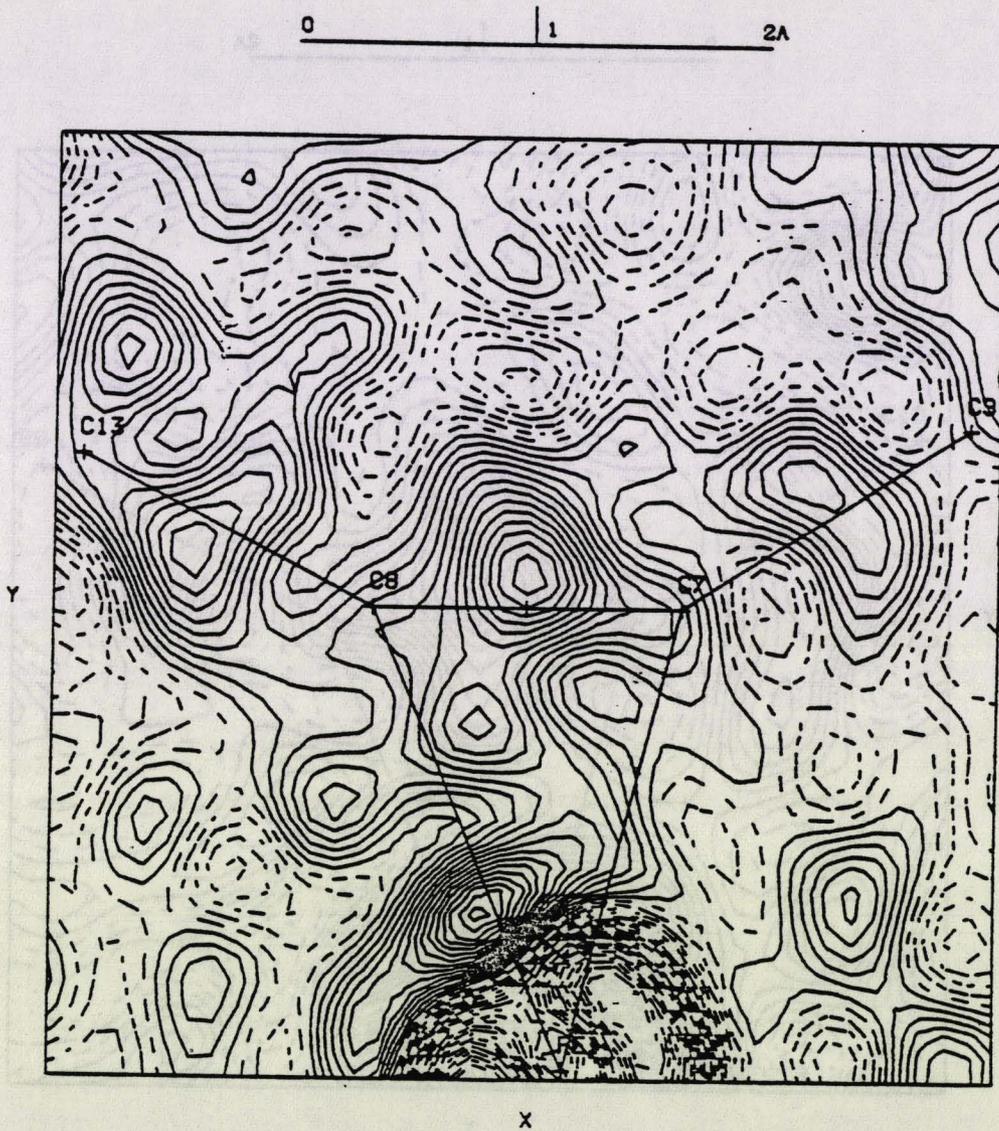
BU
LILLE



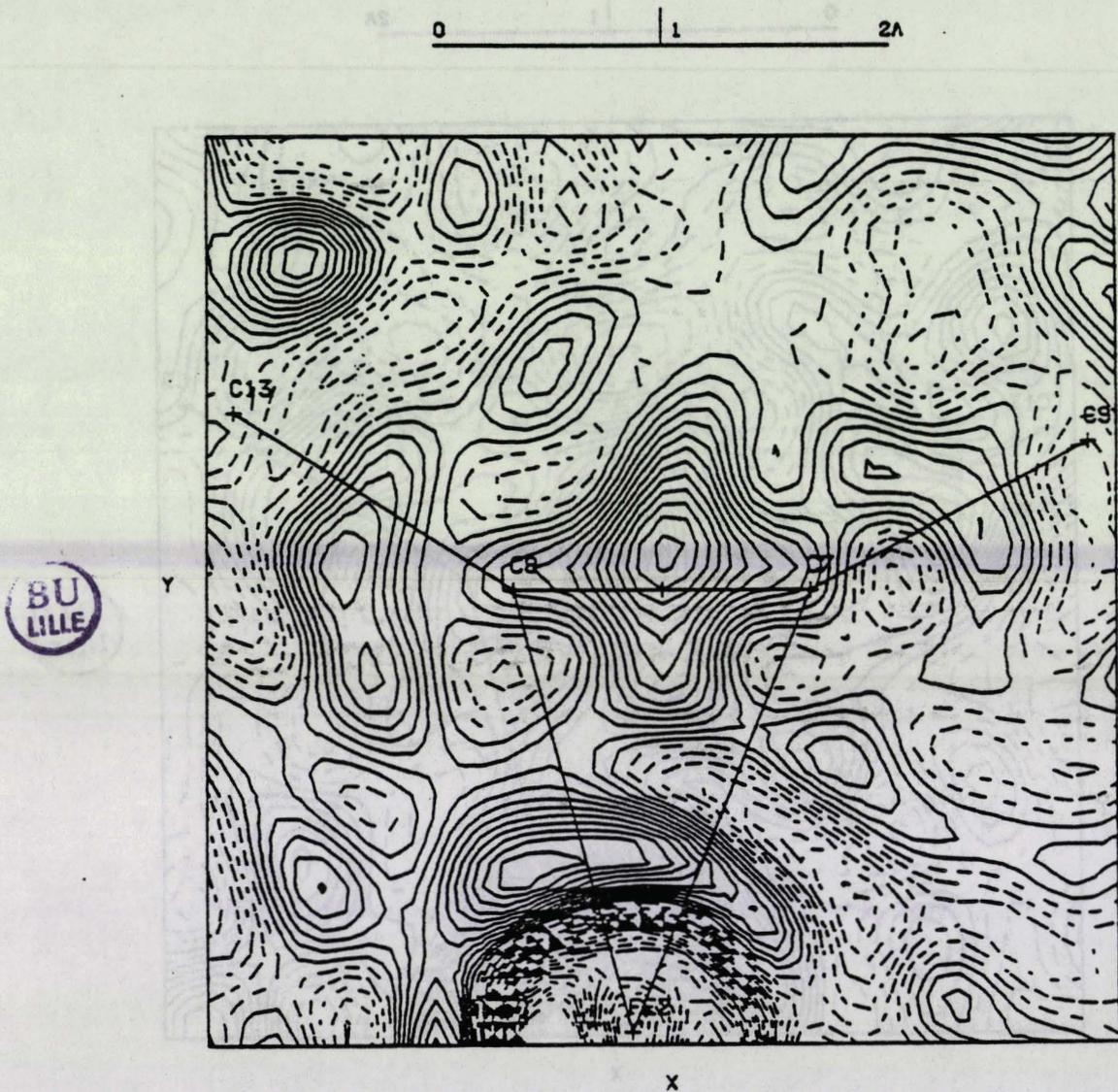
x

Figure III-5 : Densité de déformation expérimentale dans le plan $(Fe_1, Fe_2, \frac{C_7 + C_8}{2})$

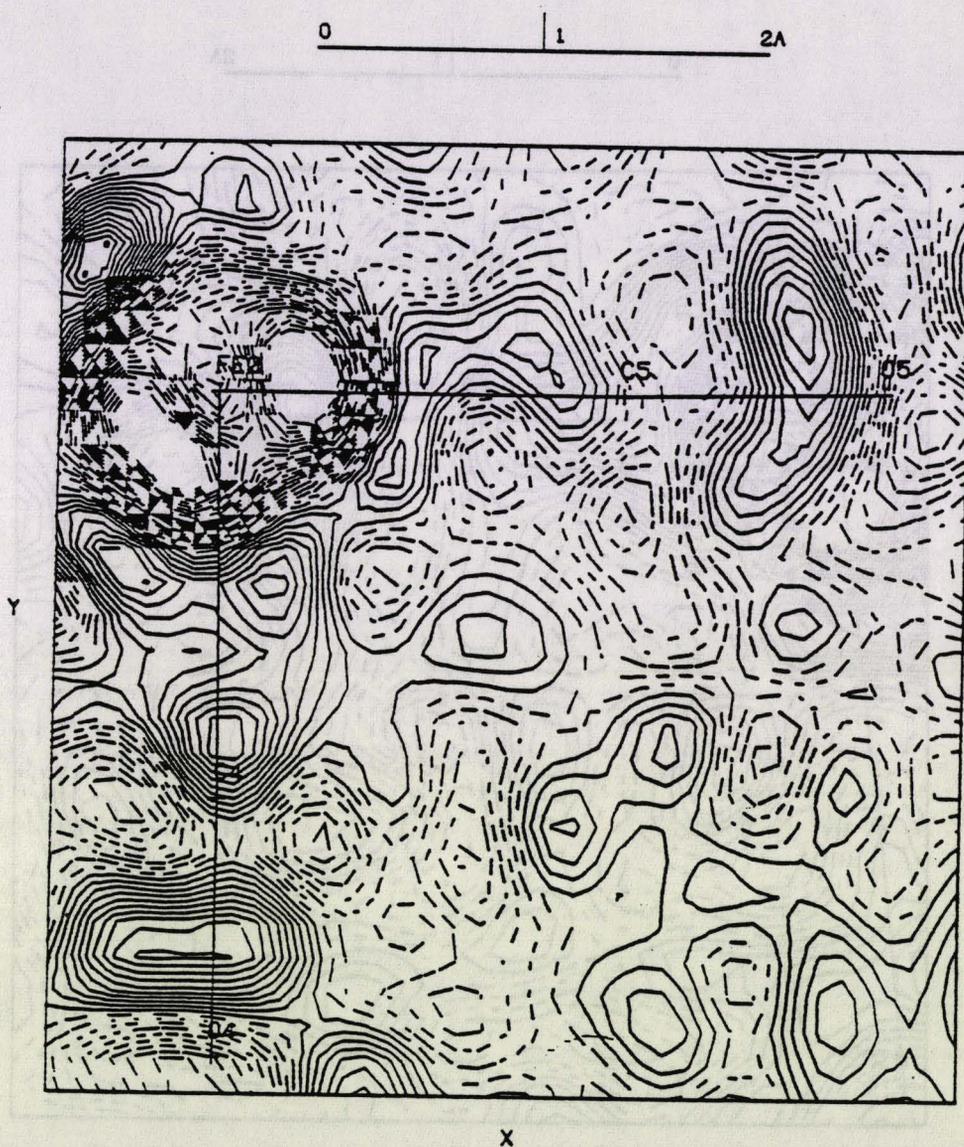
cut-off de $0,90 \text{ \AA}^{-1}$. $l > 2\sigma(l)$



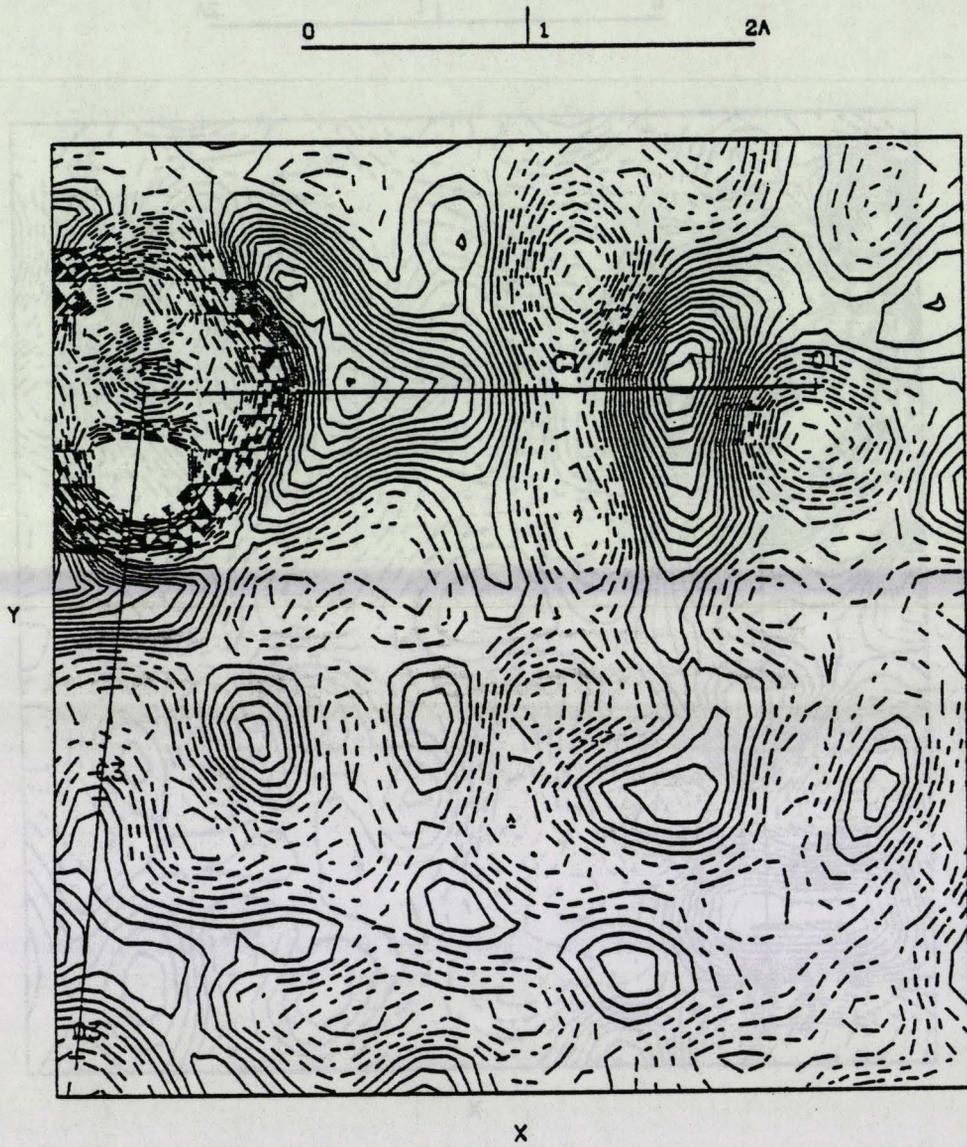
*Figure III-6 : Densité de déformation expérimentale dans le plan (C7, C8, Fe1)
cut - off de $0,90 \text{ \AA}^{-1}$. $I > 2\sigma(I)$*



*Figure III-7 : Densité de déformation expérimentale dans le plan (C7, C8, Fe2)
cut - off de $0,90 \text{ \AA}^{-1}$. $I > 2\sigma(I)$*



*Figure III-8.a : Densité de déformation expérimentale dans le plan $(C5, Fe2, C4)$
cut - off de $0,90 \text{ \AA}^{-1}$. $I > 2\sigma(I)$*



BU
LILLE

*Figure III-8.6 : Densité de déformation expérimentale dans le plan (C_1, Fe_1, C_3)
cut - off de $0,90 \text{ \AA}^{-1}$. $I > 2\sigma(I)$*

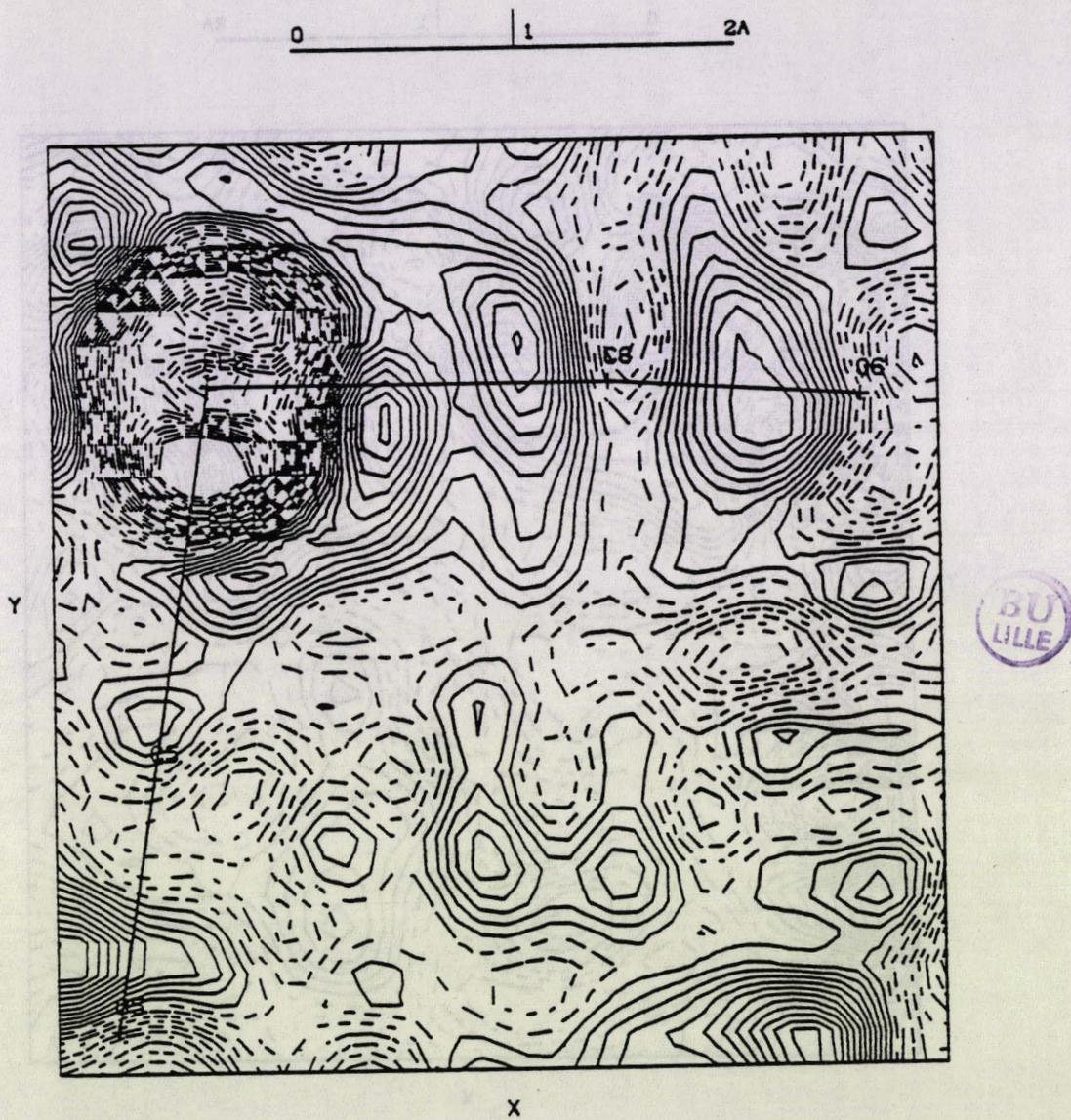
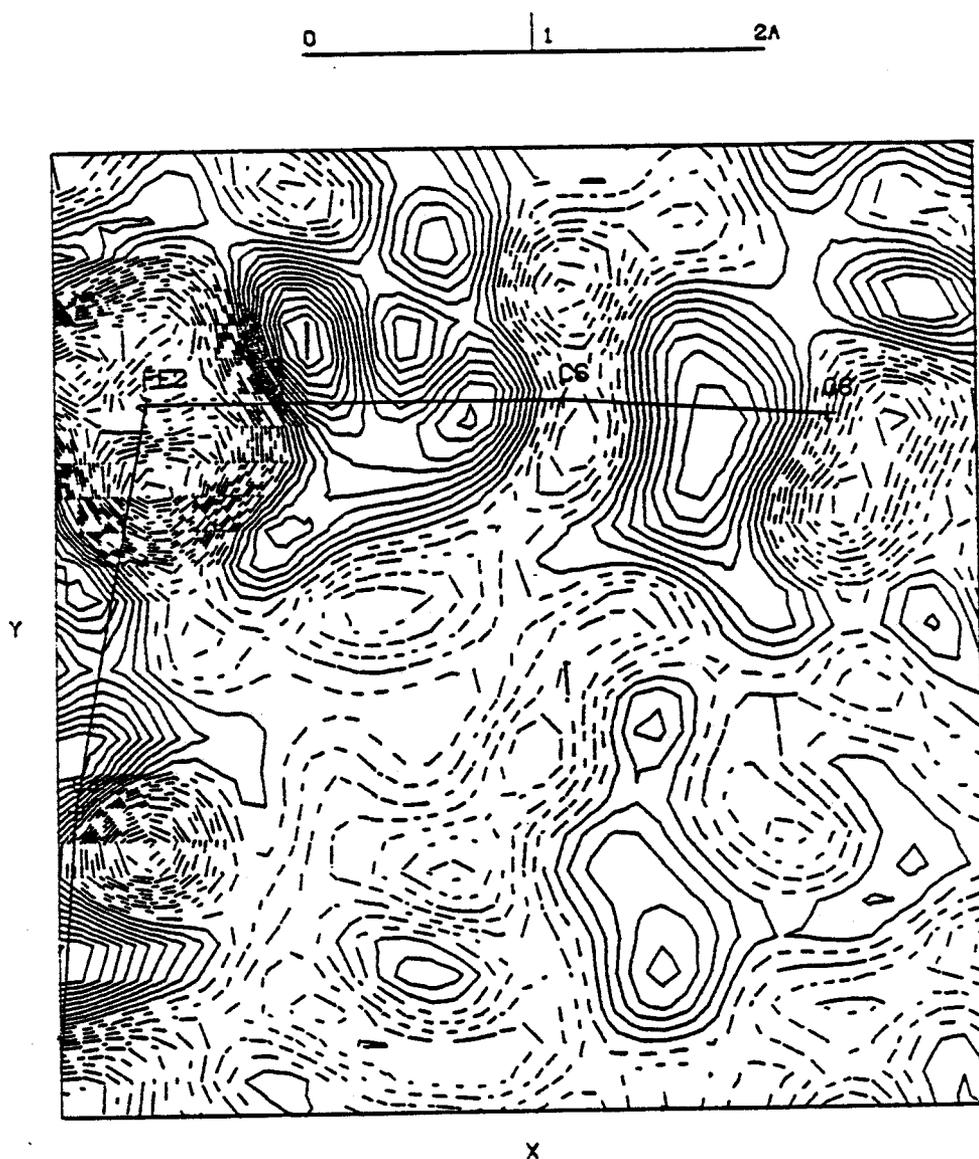
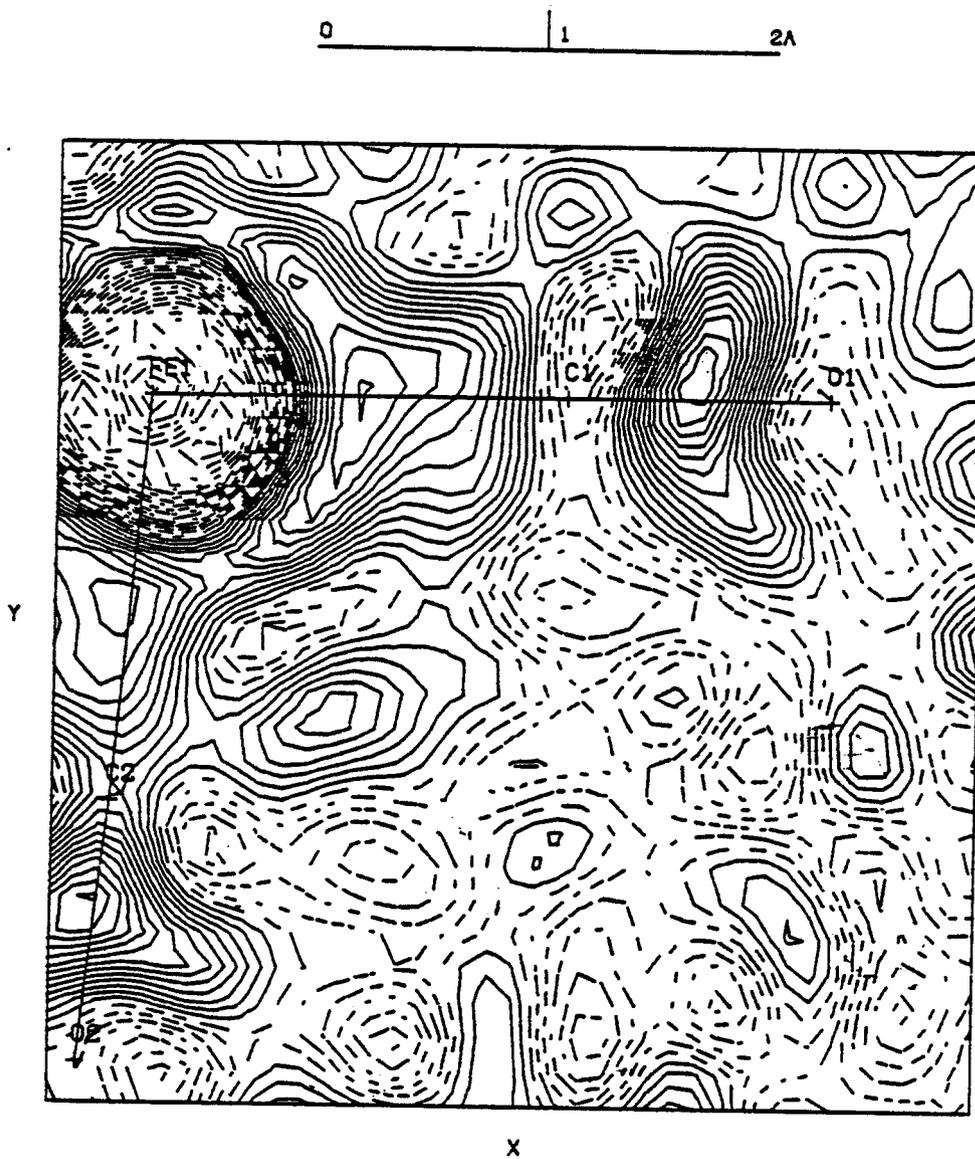


Figure III-8.c : Densité de déformation expérimentale dans le plan (C6, Fe2, C5)
cut - off de $0,90 \text{ \AA}^{-1}$. $I > 2\sigma(I)$



*Figure III-8.d : Densité de déformation expérimentale dans le plan (C_6, Fe_2, C_4)
cut - off de $0,90 \text{ \AA}^{-1}$. $I > 2\sigma(I)$*



*Figure III-8.e : Densité de déformation expérimentale dans le plan (C_1, Fe_1, C_2)
cut - off de $0,90 \text{ \AA}^{-1}$. $I > 2\sigma(I)$*

Références du Chapitre III

G.E. Coates, M.L.H. Green, P. Powell, K. Wade,
Les bases de la chimie des composés organo-métalliques.

Table internationale de cristallographie, Vol. IV.

P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich,
Acta Cryst. (1965), 18, 1035.

V. Schomaker, K.N. Trueblood
Acta Cryst. (1968), B24, 63.

C.K. JOHNSON (1965)
Report O.R.N.L. 3 794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee

F.L. Hirshfeld (1976)
Acta Cryst. A36, 239.

F.L. Hirshfeld and H. Hope (1980)
Acta Cryst., B36, 406.

F.A. Cotton, J.D. Jamerson, and B.R. Stults (1976)
J. Am. Chem. Soc. 98, 1774.

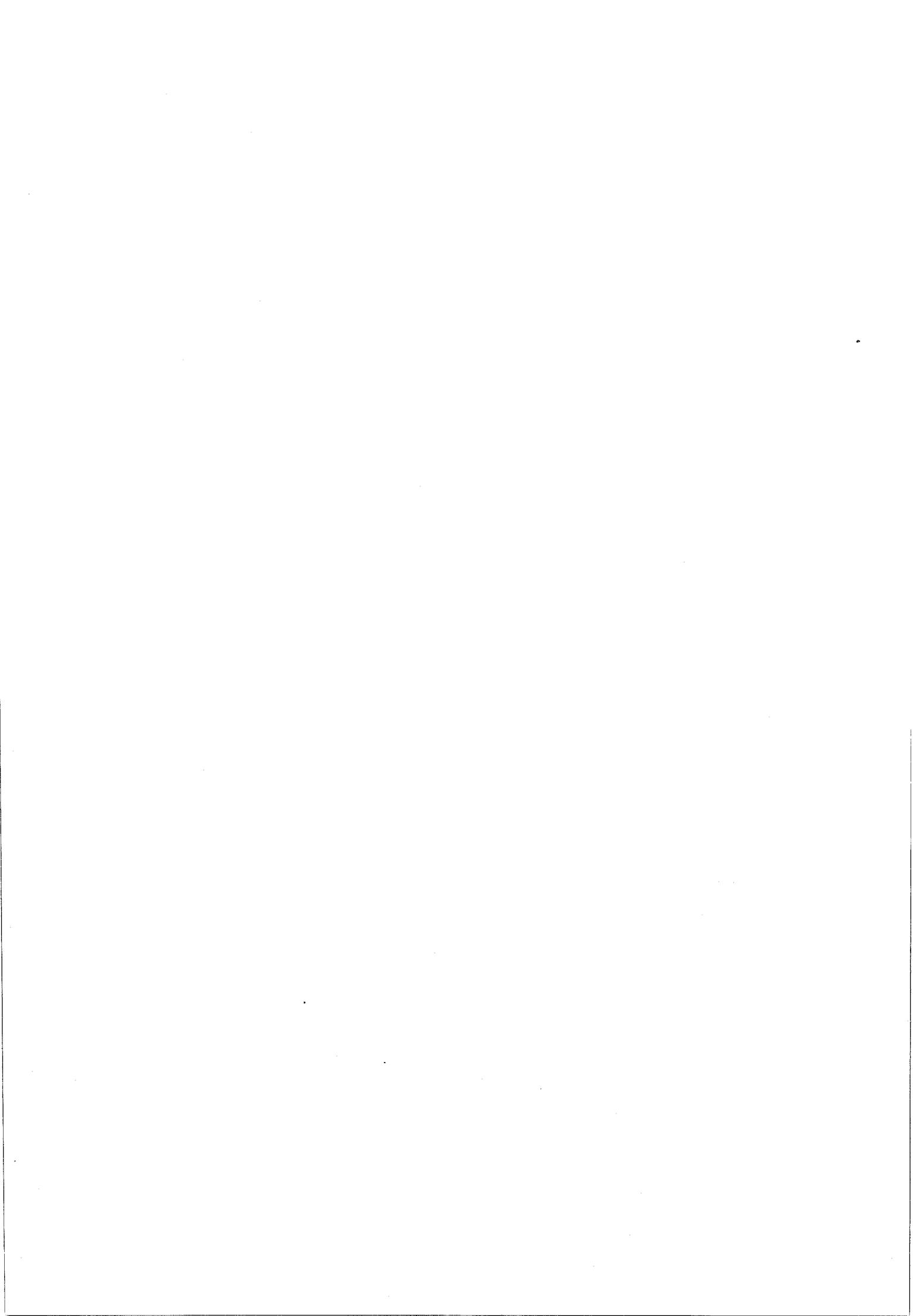
David L., Thorn and Roald Hoffmann (1978)
Inorganic, chemistry ; vol. 17, N° 1.

F. Baert, A. Guelzim, P. Coppens,
Acta Cryst. (1984), B 40, 590 - 595

M.J.S. Dewar,
Bull. Soc. Chem. Fr (1951), 18, C71

J. Chatt, L.A. Ducanson
J. Chem. Soc. (1953) 2939.

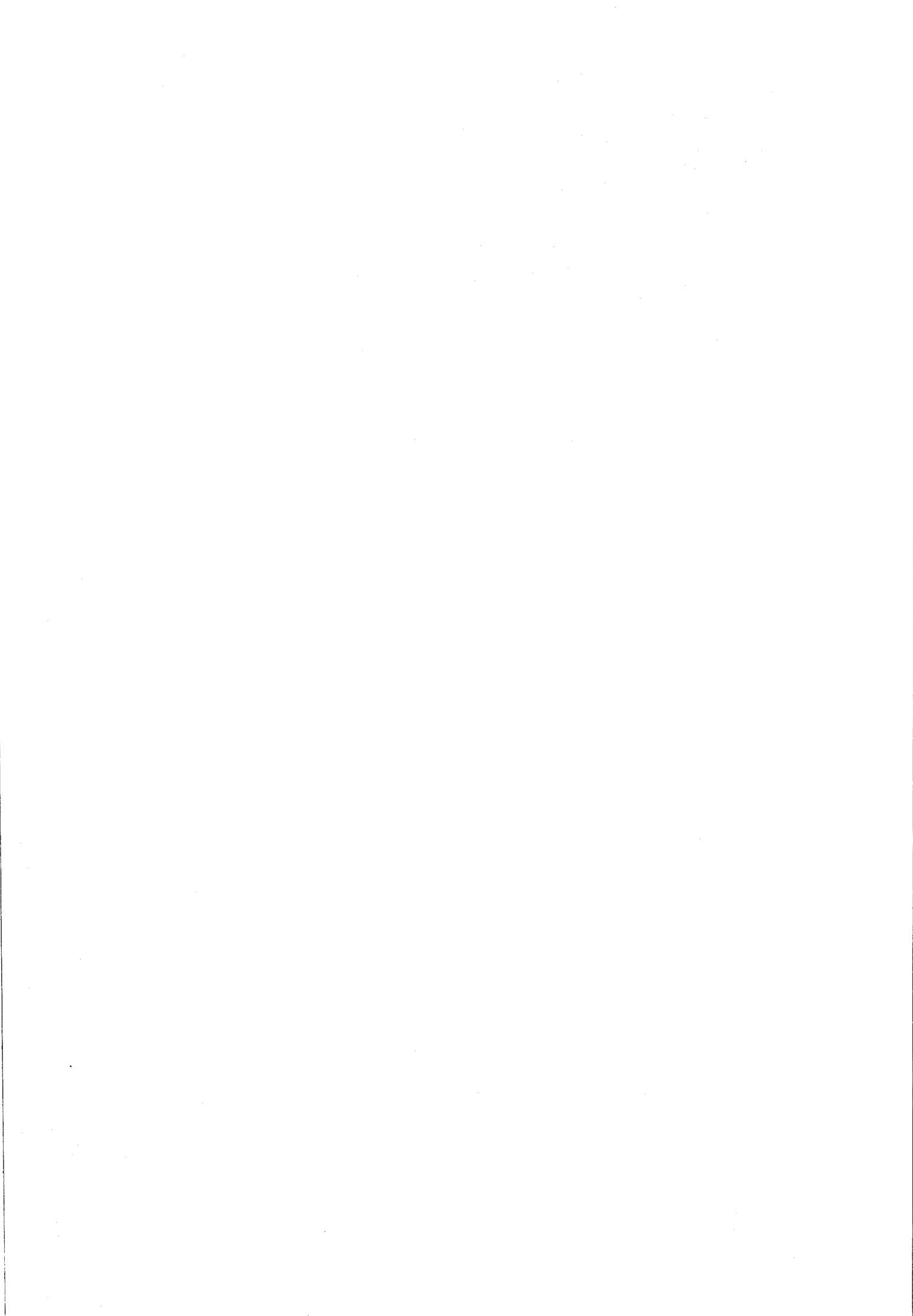
Marc Benard
Communication privée (1987).



CHAPITRE IV

*densité de déformation obtenue par le modèle de
Hansen - Coppens et par des calculs*

AB - INITIO



Sommaire du Chapitre IV

A - ANALYSE MULTIPOLAIRE

1. Introduction
2. Analyse multipolaire de la distribution de la densité électronique du composé $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 (\text{C Bu}^t_2)$
 - 2.1. Réduction du nombre de coefficients de population $P_{1m\pm}$
 - 2.2. Affinements avec le modèle de déformation de Hansen-Coppens
3. Cartes de déformation
 - 3.1. Définitions
 - 3.2. Cartes de déformation statiques
 - 3.3. Cartes de déformation dynamiques
 - 3.4. Cartes de densités résiduelles
4. Population des orbitales d des atomes de Fer

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

1. Résultats des calculs
2. Analyse de population de Mulliken
3. Cartes de densités de déformations



A - ANALYSE MULTIPOLAIRE

1. INTRODUCTION

Dans le but d'obtenir des informations plus quantitatives qui rendent compte de l'asphéricité de la charge autour des atomes, et pour permettre la comparaison de nos résultats avec ceux des calculs de chimie quantique, nous avons tenté d'appliquer le formalisme de Hansen et Coppens (programme Molly).

2. Analyse multipolaire de la distribution de la densité électronique du composé $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{Bu}^t_2$.

2.1. Réduction du nombre de coefficients de populations $P_{lm\pm}$

Les harmoniques sphériques utilisées dans le modèle de Hansen-Coppens (chapitre II) sont fonctions des coordonnées dans des systèmes d'axes locaux orthogonaux, centrés sur les atomes. On peut réduire le nombre de population $P_{lm\pm}$ à affiner en orientant judicieusement ces systèmes en fonction des symétries moléculaires.

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

$$\vec{V}_1 = \vec{A}_j \cdot \vec{A}_i \quad \vec{V}_2 = \vec{A}_k \cdot \vec{A}_l \quad \vec{V}_3 = \vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2$$

Le vecteur \vec{V}_3 est orthogonal à \vec{V}_1 et \vec{V}_2 ; le produit vectoriel

$$\vec{V}_2 = \vec{V}_3 \wedge \vec{V}_1$$

est alors orthogonal à \vec{V}_1 et \vec{V}_3 et le trièdre est direct.

Ces vecteurs sont alors normés sous forme d'un système $(\vec{V}_1, \vec{V}_2, \vec{V}_3)$.

Le système d'axes locaux $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})_j$ est défini comme une permutation circulaire de ces trois vecteurs. Cette permutation est choisie en fonction de la symétrie de la molécule et permet de garder constants ou égaux à zéro certains coefficients de population $P_{lm\pm}$.

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

$$(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})_j = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) \times D'_j \quad (\text{IV-1})$$

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

$$\vec{H} = q_x \vec{i} + q_y \vec{j} + q_z \vec{k} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \quad (\text{IV-2})$$

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

$$(q_x, q_y, q_z)_j = (h, k, l) \times D'_j \quad (\text{IV-3})$$

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

$$(q_x^2, q_x q_y, q_x q_z, q_y^2, q_y q_z, q_z^2) = (h^2, h k, h l, k^2, k l, l^2) \cdot D_j^2 \quad (\text{IV-4})$$

$$(q_x^3, q_x q_y, q_x^2 q_z, q_x q_y^2, \dots, q_z^3) = (h^3, h^2 k, h^2 l, h k^2, \dots, l^3) \times D_j^3 \quad (\text{IV-5})$$

à l'ordre 1, D'_j est une matrice carrée de dimension :

$$\frac{(1+1) \cdot (1+2)}{2}$$

et :

$$(q_x^1, q_x^{1-1} \cdot q_y, \dots, q_z^1) = (h^1, h^{1-1} k, \dots, l^1) \times D_j^1 \quad (\text{IV-6})$$

Soit S_{H1} la matrice qui définit les harmoniques sphériques $Y_{1m\pm}$ d'ordre 1, donc contenant $(2l + 1)$ termes, en fonction des produits de coordonnées. Cette matrice

de $\frac{(1+1) \cdot (1+2)}{2}$ lignes et $(2l + 1)$ colonnes conduit à l'équation :

$$(Y_{1,-1}, Y_{1,-1+1}, \dots, Y_{11}) = (q_x^1, q_x^{1-1} \cdot q_y, \dots, q_z^1) \cdot \frac{S_{H1}}{q^1} \quad (\text{IV-7})$$

Avec : $q^2 = q_x^2 + q_y^2 + q_z^2$ et d'après l'expression (IV-7), on a :

$$(Y_{1,-1}, Y_{-1,-1+1}, \dots, Y_{11}) = (h^1, h^{1-1}, k, \dots, l^1) \times D_j^1 \cdot \frac{S_{H1}}{q^1}$$

Pour chaque atome de l'unité asymétrique, les produits matriciels $D_j^1 \times S_{H1}$ sont connus et fournissent donc les harmoniques sphériques en fonction des produits des indices (h, k, l) connus.

Nous avons supposé l'existence d'éléments de symétrie locale sur les différents atomes en orientant convenablement les axes locaux relatifs à chacun des atomes (figure IV-1) afin de réduire le nombre de coefficients $P_{1m\pm}$ à affiner. Les symétries locales introduites pour les atomes ainsi que les types de déformation figurent dans le tableau (IV-1). Le tableau (IV-2) indique les populations $P_{1m\pm}$ à affiner.

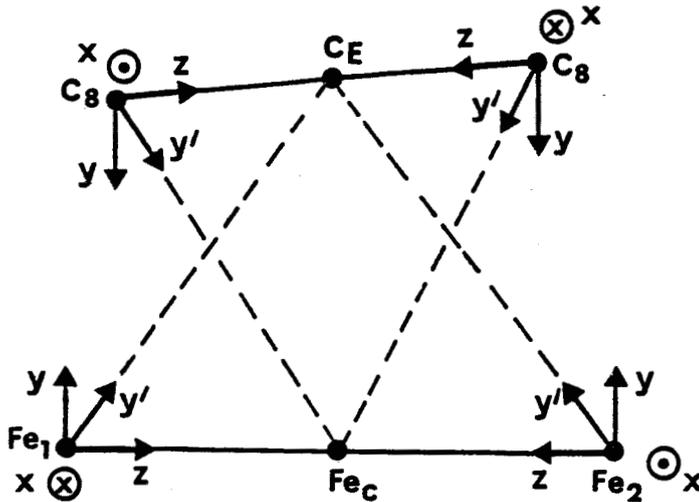


Figure IV-1.a. : Systèmes d'axes locaux relatifs aux atomes du tétraèdre.

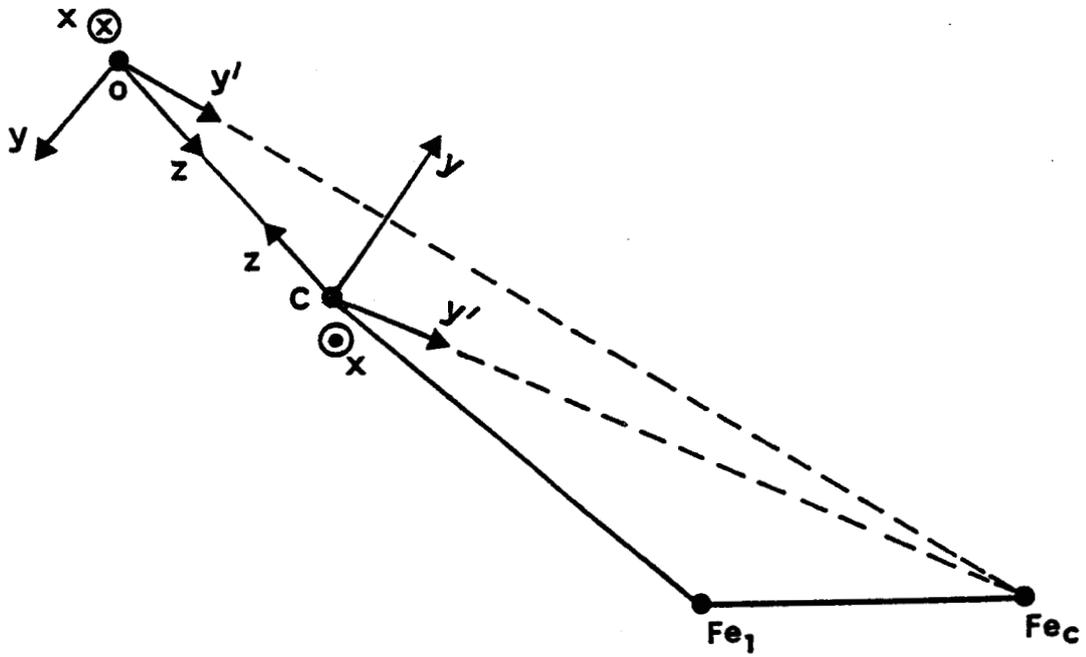


Figure IV-1.b. Systèmes d'axes locaux relatifs aux groupements carbonyles.

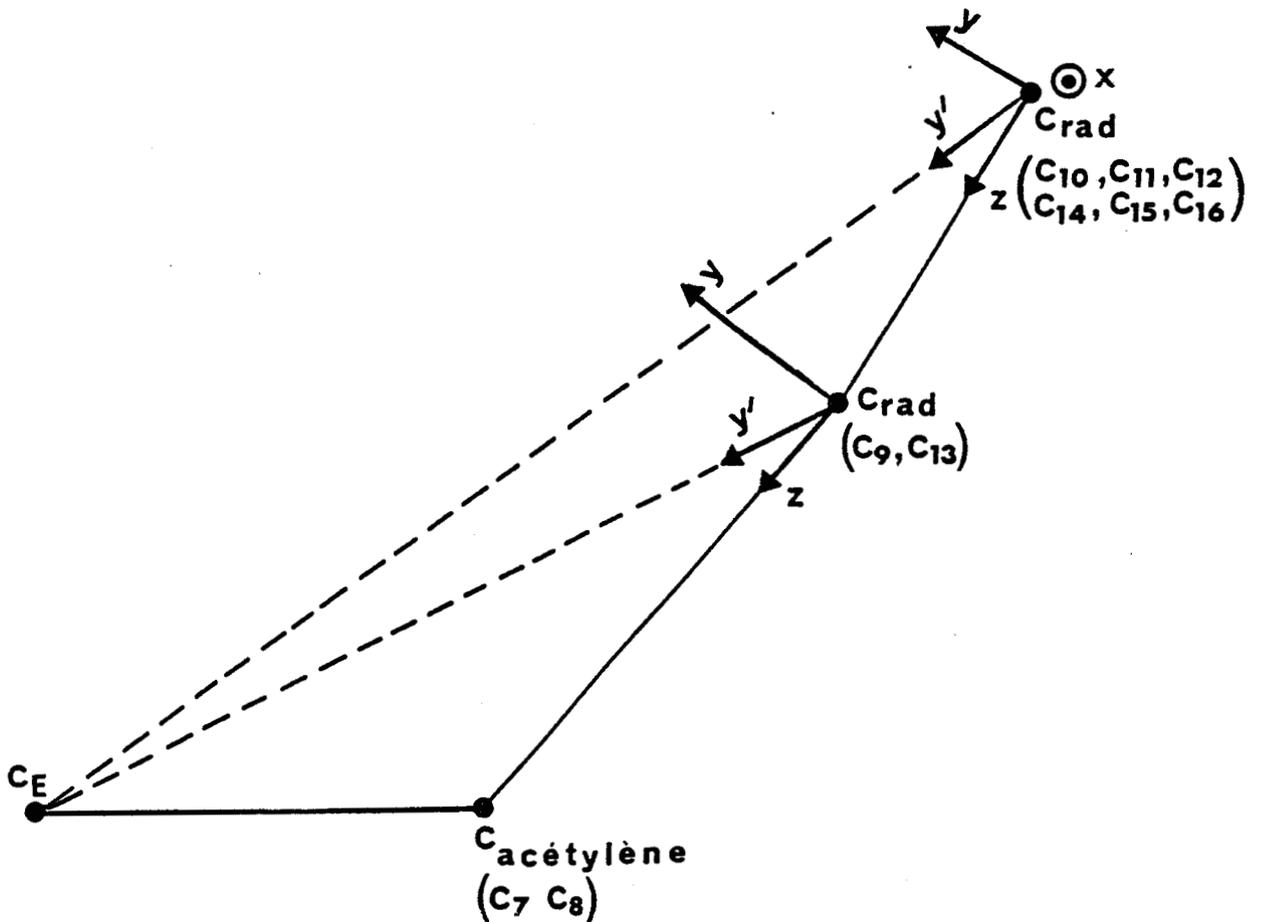


Figure IV-1.c. Systèmes d'axes locaux relatifs aux radicaux acétyléniques

Tableau IV-1 : Symétries locales et types de déformation imposées aux atomes de la molécule

Atomes	Type de déformation	Symétrie locale
Fe ₁ , Fe ₂	1	m
C ₇ , C ₈	2	
C ₁ , C ₂ , C ₃	3	
C ₄ , C ₅ , C ₆		
C ₉ , C ₁₃	4	
C ₁₀ , C ₁₁ , C ₁₂	5	
C ₁₄ , C ₁₅ , C ₁₆		
O ₁ , O ₂ , O ₃	6	
O ₄ , O ₅ , O ₆		
hydrogènes	7	

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

2.2.1. Modèles étudiés

Nous avons envisagé deux modèles :

- Le premier modèle suppose que l'atome de Fer est neutre, les électrons de coeur sont décrits par les facteurs de diffusion du calcium (20 électrons). La valence des atomes Fe (3 d⁶) est représentée par la table de diffusion Fe²⁶ < j₀ > 3d.

- Le deuxième modèle considère que chaque atome de Fer est chargé Fe²⁺, les 18 électrons de coeur sont décrits par les facteurs de diffusion normalisés de l'Argon. La valence est définie par la table de diffusion Fe²⁺ < j₀ > 3d (table internationale de cristallographie n° IV).

On a vu (chapitre II) que la distribution radiale des fonctions multipolaires dans le modèle de Hansen - Coppens est définie par des fonctions de Slater de la forme $r^{n_1} \cdot \exp(-\zeta_1 r)$.

Les valeurs de n et ζ (Hansen - Coppens - 1978) que nous avons utilisé sont données dans le tableau (IV-3).

Tableau IV-2 : Paramètres $P_{lm\pm}$ affiniâbles
(1 : paramètre : affinié ; 0 : paramètre non affinié)

atomes	Monopôles		Dipôles				Quadrupôles				Octopôles				Hexadécapôles											
	M_1	M_2	11^+	11^-	10	20	21^+	21^-	22^+	22^-	30	31^+	31^-	32^+	32^-	33^+	33^-	40	41^+	41^-	42^+	42^-	43^+	43^-	44^+	44^-
Fe_1, Fe_2 a)	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	1	1	0	0	1	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0
b)	1	0	0	1	1	1	0	1	0	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0
C_7, C_8	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C_1, C_2, C_3	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C_4, C_5, C_6	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O_1, O_2, O_3	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O_4, O_5, O_6	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C_9, C_{13}	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C_{10}, C_{11}, C_{12}	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C_{14}, C_{15}, C_{16}	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
hydrogène	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 le modèle Fe neutre

b : pour le modèle Fe^{2+}

Il est à noter que pour les deux modèles, le premier monopole de C et O représente la valence des atomes isolés de carbone et d'oxygène ; la valence des atomes d'hydrogène est définie par le monopole 1.

Tableau IV-3 : Valeurs des paramètres n_l et ζ_l intervenant dans la fonction radiale

1	0 monopole 2	1 dipoles	2 quadrupoles	3	4
$n_l(\text{Fe})$	4	4	4	4	4
$\zeta_l(\text{Fe}) \text{ \AA}^{-1}$	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
$n_l(\text{C,O})$	2	2	2	2	2
$\zeta_l(\text{C}) \text{ \AA}^{-1}$	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
$\zeta_l(\text{O}) \text{ \AA}^{-1}$	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
$n_l(\text{H})$	2	2	0	0	0
$\zeta_l(\text{H}) \text{ \AA}^{-1}$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Les paramètres de positions, d'agitation thermique, les coefficients de populations $P_{lm\pm}$ et les coefficients de dilatation - contraction κ et κ' des 24 atomes lourds ont été affinés en même temps. Les paramètres conventionnels des atomes d'hydrogène ont été fixés aux valeurs déterminées par la méthode décrite au chapitre III. Cependant la faible capacité de l'ordinateur nous a contraint à diviser chaque cycle d'affinement en 3 parties :

- affinement des paramètres de positions et multipolaires du groupe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ avec le facteur d'échelle K.
- affinement des mêmes paramètres, mais relativement aux atomes du ligand, avec le facteur d'échelle.
- Finalement, l'affinement des facteurs d'agitation thermique des 24 atomes lourds avec le facteur K

Comme le coefficient κ' est généralement proche de 1 et instable au cours de l'affinement, nous avons préféré l'affiner uniquement au cours des derniers cycles. Utilisant uniquement des réflexions d'intensité $I \geq 2\sigma(I)$, la convergence a été obtenue après 17 cycles d'affinement. Les valeurs des monopoles et des coefficients κ et κ' sont listés dans le tableau (IV-4).

Tableau IV' : Population des monopoles - coefficients de contraction - dilatation

Atomes	Population - monopole		coefficient κ		coefficient κ'	
	modèle 1	modèle 2	modèle 1	modèle 2	modèle 1	modèle 2
Fe ₁	5.861(22)	5.535(14)	0.870(5)	0.821(3)	0.934(28)	0.926(20)
Fe ₂	5.641(22)	5.386(23)	0.870(5)	0.821(3)	0.934(28)	0.926(20)
C ₁	4.341(50)	3.898(30)	0.971(3)	0.938(15)	0.840(14)	1.035(48)
O ₁	5.944(45)	6.148(37)	1.000(2)	1.012(4)	0.888(25)	0.886(22)
C ₂	4.441(49)	4.091(48)	0.971(3)	0.938(15)	0.840(14)	1.035(48)
O ₂	6.100(45)	6.11(34)	1.000(2)	1.012(4)	0.888(25)	0.886(22)
C ₃	3.635(46)	3.673(32)	0.971(3)	0.938(15)	0.840(14)	1.035(48)
O ₃	5.961(42)	5.929(43)	1.000(2)	1.012(4)	0.888(25)	0.886(22)
C ₄	4.166(50)	3.976(48)	0.971(3)	0.938(15)	0.840(14)	1.035(48)
O ₄	6.060(46)	6.214(29)	1.000(2)	1.012(4)	0.888(25)	0.886(22)
C ₅	3.807(48)	3.733(38)	0.971(3)	0.938(15)	0.840(14)	1.035(48)
O ₅	5.945(44)	5.995(48)	1.000(2)	1.012(4)	0.888(25)	0.886(22)
C ₆	4.225(49)	4.009(50)	0.971(3)	0.938(15)	0.840(14)	1.035(48)
O ₆	6.092(44)	6.257(36)	1.000(2)	1.012(4)	0.888(25)	0.886(22)
C ₇	4.468(55)	4.693(20)	1.024(4)	0.954(11)	0.875(24)	0.878(44)
C ₉	3.645(45)	3.627(17)	1.036(5)	0.944(2)	0.921(44)	0.924(6)
C ₁₀	4.113(36)	4.177(26)	1.061(3)	0.977(1)	0.730(31)	0.937(9)
C ₁₁	3.970(36)	3.971(57)	1.061(3)	0.977(1)	0.730(31)	0.937(9)
C ₁₂	3.99(35)	4.094(57)	1.061(3)	0.977(1)	0.730(31)	0.937(9)
C ₈	3.635(54)	4.381(21)	1.024(4)	0.849(12)	0.875(24)	0.871(36)
C ₁₃	4.013(47)	3.858(18)	1.036(5)	0.944(2)	0.921(44)	0.924(6)
C ₁₄	4.017(37)	3.962(62)	1.061(3)	0.977(1)	0.730(31)	0.937(9)
C ₁₅	4.115(35)	4.157(59)	1.061(3)	0.977(1)	0.730(31)	0.937(9)
C ₁₆	0.435(37)	4.158(60)	1.061(3)	0.977(1)	0.730(31)	0.937(9)
H	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Les facteurs d'agrément des différents modèles sont reportés dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Caractéristiques des affinements multipolaires (Molly)

Modèle	1	2
N _o	8023	8023
N _v	551	551
S	2.36	2.15
R(F)	0.0466	0.0477
R _w (F)	0.0191	0.0179
R(F ²)	0.0483	0.0450
R _w (F ²)	0.0369	0.0343
K	2.503 (2)	2.561 (3)
C ^(*)	0.020	0.020

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

3 - CARTES DE DEFORMATION

3.1. Définitions

3.1.1. Déformation statique

Les résultats issus du dernier cycle d'affinement par moindres carrés (Molly) ont ensuite été utilisés par le programme "STATIC", qui nous a permis de dessiner les cartes de déformation statique dans les différents plans de la molécule.

Cette méthode, essaye 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. On note cependant des différences dans la forme des pics et dans leur hauteur par rapport à ceux obtenus dans les cartes de déformation X-XHO.

3.1.2. Déformation dynamique

Les cartes de déformation dynamique sont obtenues à partir de la série différence entre les facteurs de structure calculés par le modèle de déformation et les facteurs de structure calculés avec le modèle des atomes sphériques. La densité

électronique obtenue doit être directement comparable aux distributions électroniques X-XHO puisque affectée de l'agitation thermique.

3.1.3. Densité résiduelle

Elle représente un critère de validité des résultats obtenus. Ces cartes de densités résiduelles sont encore des séries - différences mais entre les F_{obs} et les $F_{cal, modèle}$. Si la déformation est correctement représentée par le modèle, aucune densité ne doit apparaître sur ces cartes.

3.2. Cartes de déformation statique (programme static)

La figure (IV-2), représentant le plan défini par les atomes Fe_1 , Fe_2 et le milieu de la liaison acétylénique $\frac{C_7 + C_8}{2}$ est relative au modèle ou, on suppose que le fer est neutre. Autour des fers, on constate que la répartition des quatre lobes représentant la densité des orbitales d est exactement la même que celle obtenue dans la carte de déformation X - XHO (figure III-5). La hauteur de ces pics est de $1,1 \bar{e}/ \text{Å}^3$.

On remarque que le coefficient de contraction κ' du Fer converge vers la valeur 0.934 ; le maximum de la fonction radiale $R(\kappa', r)$ (chapitre II) correspondant à cette valeur est situé à une distance :

$$r_{max} = \frac{n_1}{\kappa' \zeta_1} = 0,713 \text{ Å}$$

Ce maximum correspond à la distance entre la position des pics de densité des orbitales d et le coeur de l'atome de Fe.

La figure (IV-3), définissant le plan Fe_1 , Fe_2 et C_6 met bien en évidence le phénomène d'interaction de rétrodonation $Fe_2 - C_6 - Fe_1$. La forme et l'orientation des quatre pics de densité des orbitales d autour des 2 fers sont en accord avec les cartes théoriques SCF, excepté l'orientation de l'orbitale dépeuplée du Fe_1 qui pointe vers la paire libre du carbonyle semi-pontant $C_6 O_6$. Cette figure présente un bon accord avec la carte de déformation (HO) avec toutefois comme il est normal une différence dans la hauteur des pics.

Les figures (IV-4), (IV-5) et (IV-6) représentent la répartition de la densité électronique dans les liaisons métal - carbonyle, pour le modèle Fe^{2+} . Le coefficient $\kappa'(Fe)$ converge vers la valeur 0.926. L'élargissement des pics du Fe

représente typiquement les échanges électroniques "donation - back donation" que l'on observe dans les liaisons métal - CO. Le doublet libre de l'oxygène du carbonyle est inexistant, ce qui est probablement dû aux corrélations entre les différents paramètres affinables (551 variables).

La hauteur des pics dans les liaisons Fe - C et C - O est de l'ordre de $1,3 \bar{e}/\text{Å}^3$.

3.3. Cartes de déformations dynamiques

Les cartes obtenues pour les deux modèles (Fe, Fe²⁺) présentent une distribution électronique considérable autour des atomes métalliques (Fe₁, Fe₂) ($4,56 \bar{e}/\text{Å}^3$) (figure IV-7.a, b), certainement due à une erreur sur l'évaluation du facteur d'échelle. Excepté cette anomalie dans la hauteur des pics, la répartition électronique dans tous les carbonyles est presque la même et présente un accord satisfaisant avec celle obtenue par la méthode expérimentale (X - XHO).

Le tableau (IV-6) donne une comparaison au niveau de la hauteur des pics, des différentes cartes, obtenues par les différentes méthodes.

Tableau IV-6 : Comparaison des hauteurs des pics ($\bar{e} / \text{Å}^3$)

liaison	X-XHO	modèle 2 statique	modèle 2 dynamique
Fe ₁ - C ₁	0,60	1,3	0,60
Fe ₁ - C ₂	0,50	1,3	0,50
Fe ₁ - C ₃	0,55	1,3	0,35
Fe ₂ - C ₄	0,45	1,1	0,35
Fe ₂ - C ₅	0,35	1,3	0,40
Fe ₂ - C ₆	0,50	1,3	0,55
C ₁ - O ₁	0,65	1,3	0,65
C ₂ - O ₂	0,65	1,3	0,65
C ₃ - O ₃	0,45	1,3	0,60
C ₄ - O ₄	0,50	1,3	0,50
C ₅ - O ₅	0,55	1,3	0,40
C ₆ - O ₆	0,40	1,3	0,60
C ₇ - C ₈	0,55	0,7	0,30

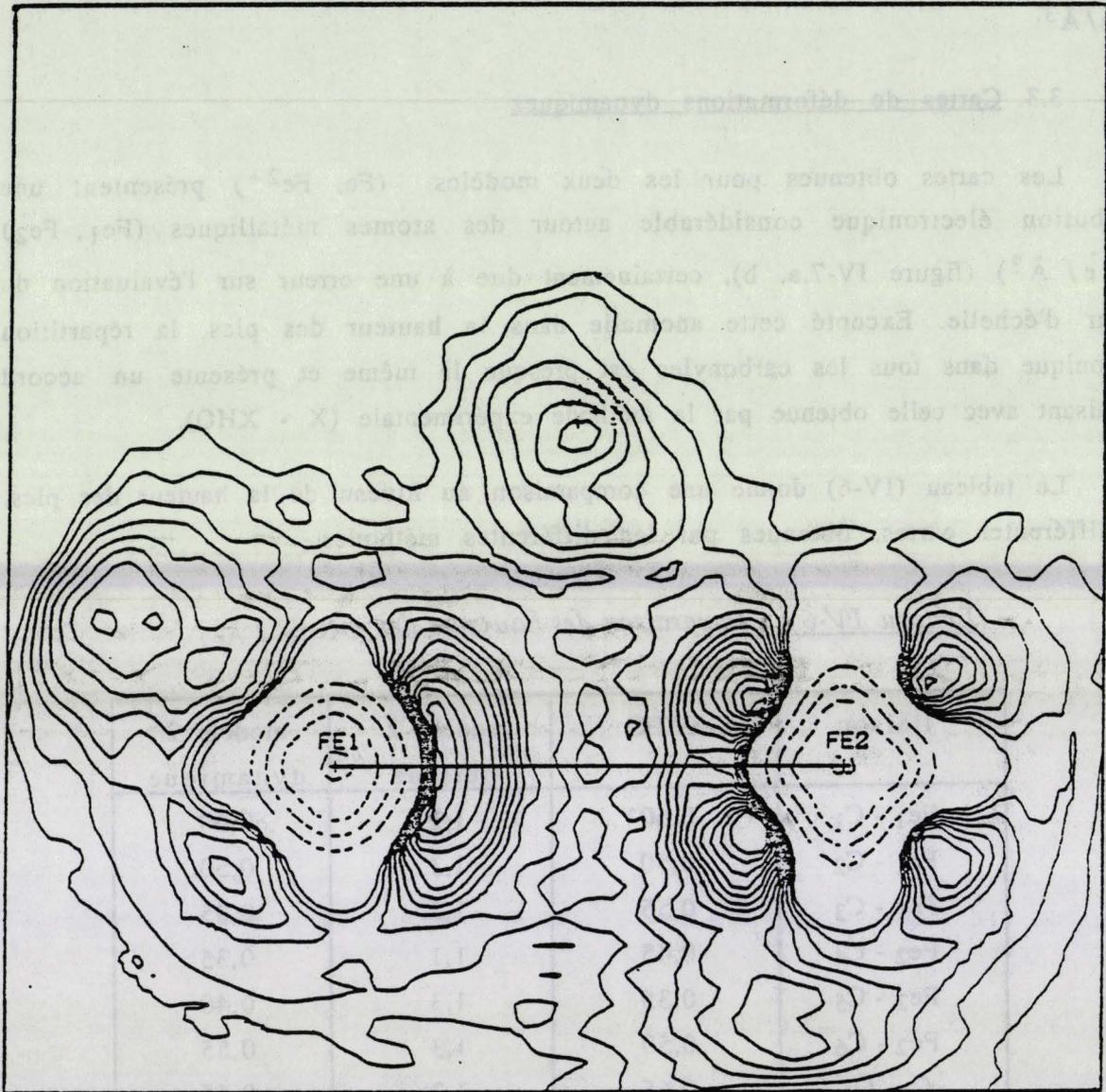


Figure IV-2 : Densité de déformation statique dans
le plan (fe1, fe2, (c7+c8)/2)
modèle 1 ; pas des contours 0.1 e/Å³

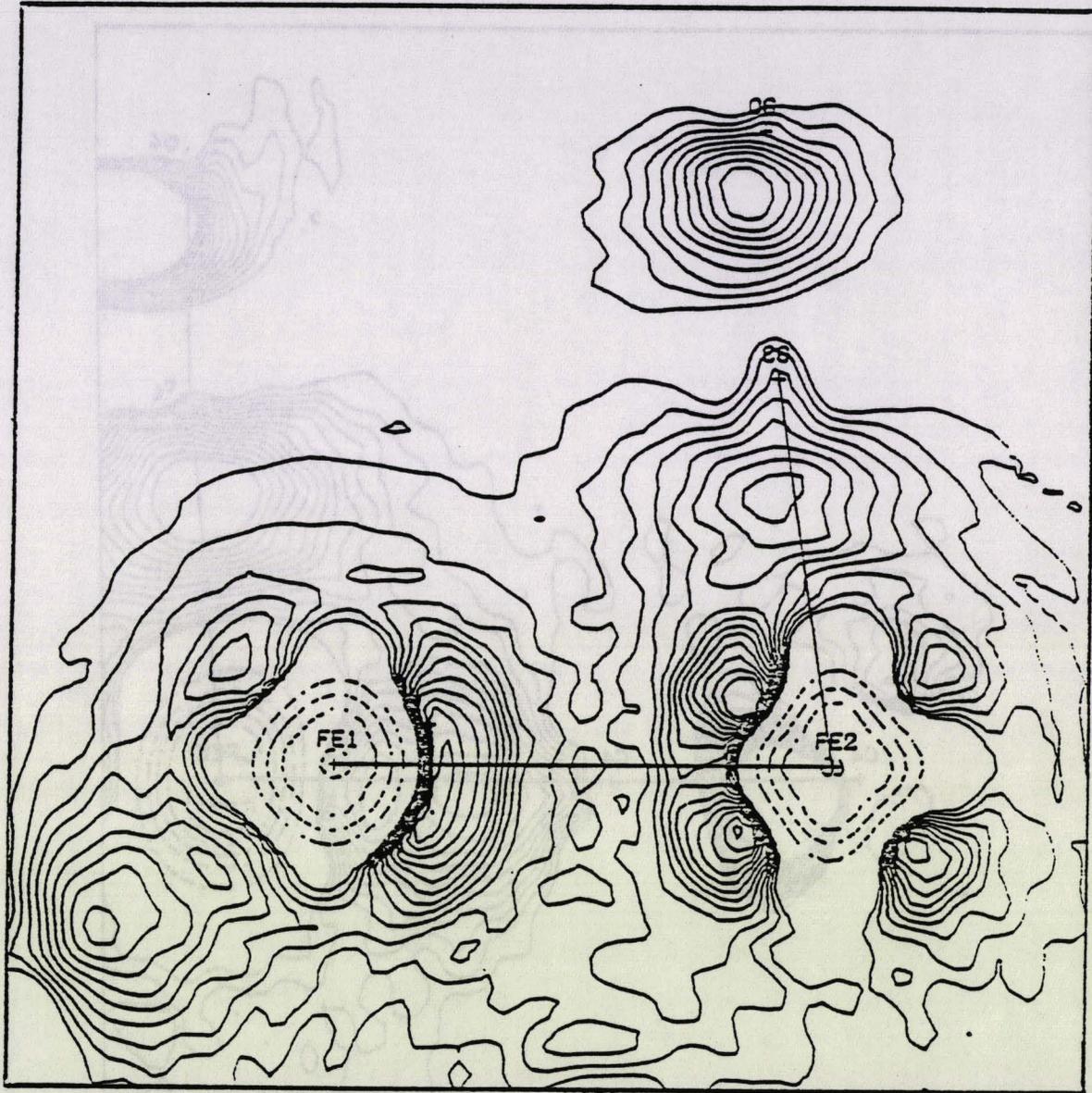
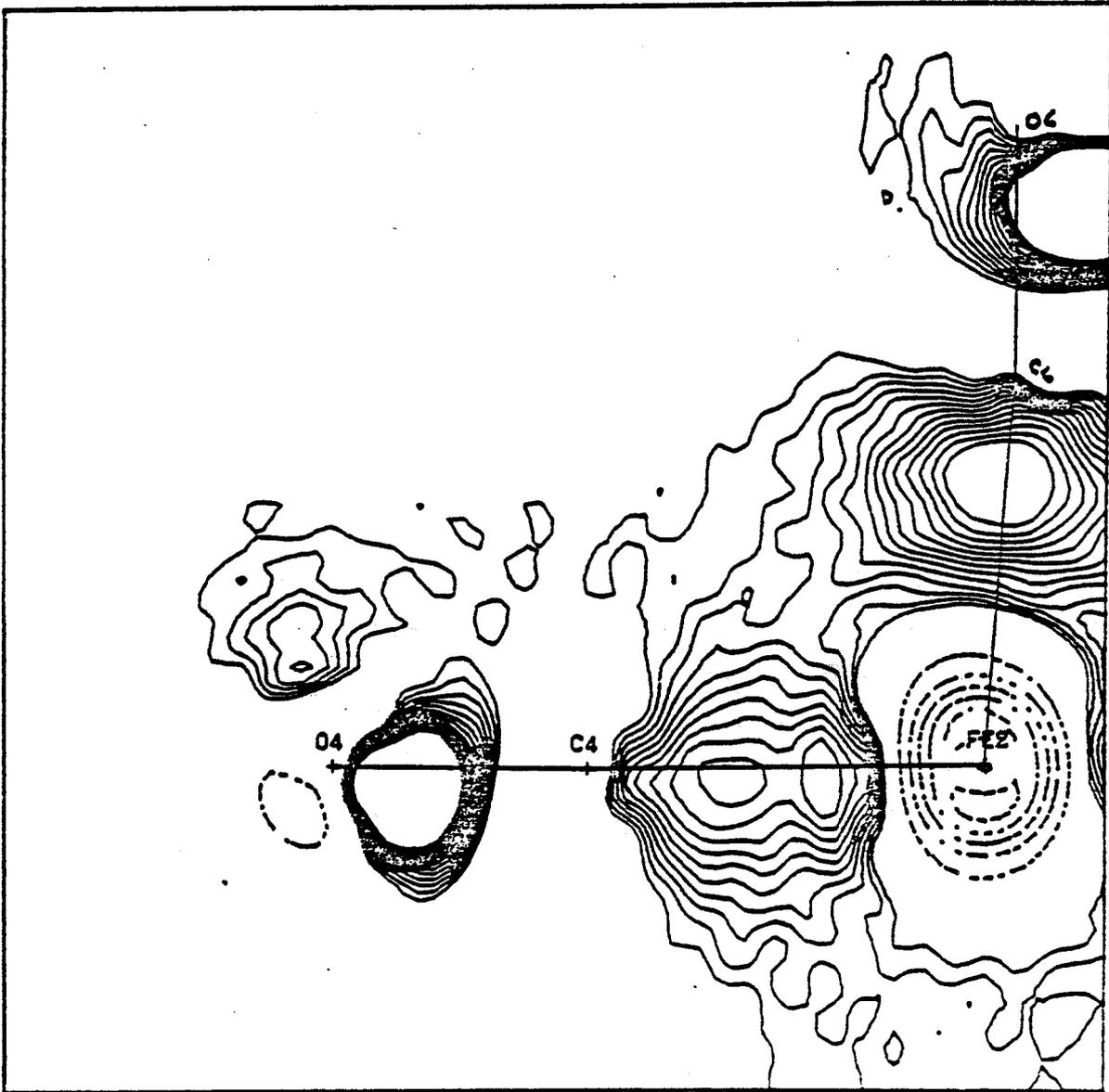


Figure IV-3 Densité de déformation statique dans le plan (fe1, fe2, c6) modèle 1 ; pas des contours $0.1 e/A^3$



*Figure IV-4 : Densité de déformation statique dans
le plan (O4, FE2, C6)
modèle 2 ; pas des contours 0.1 e/A³*

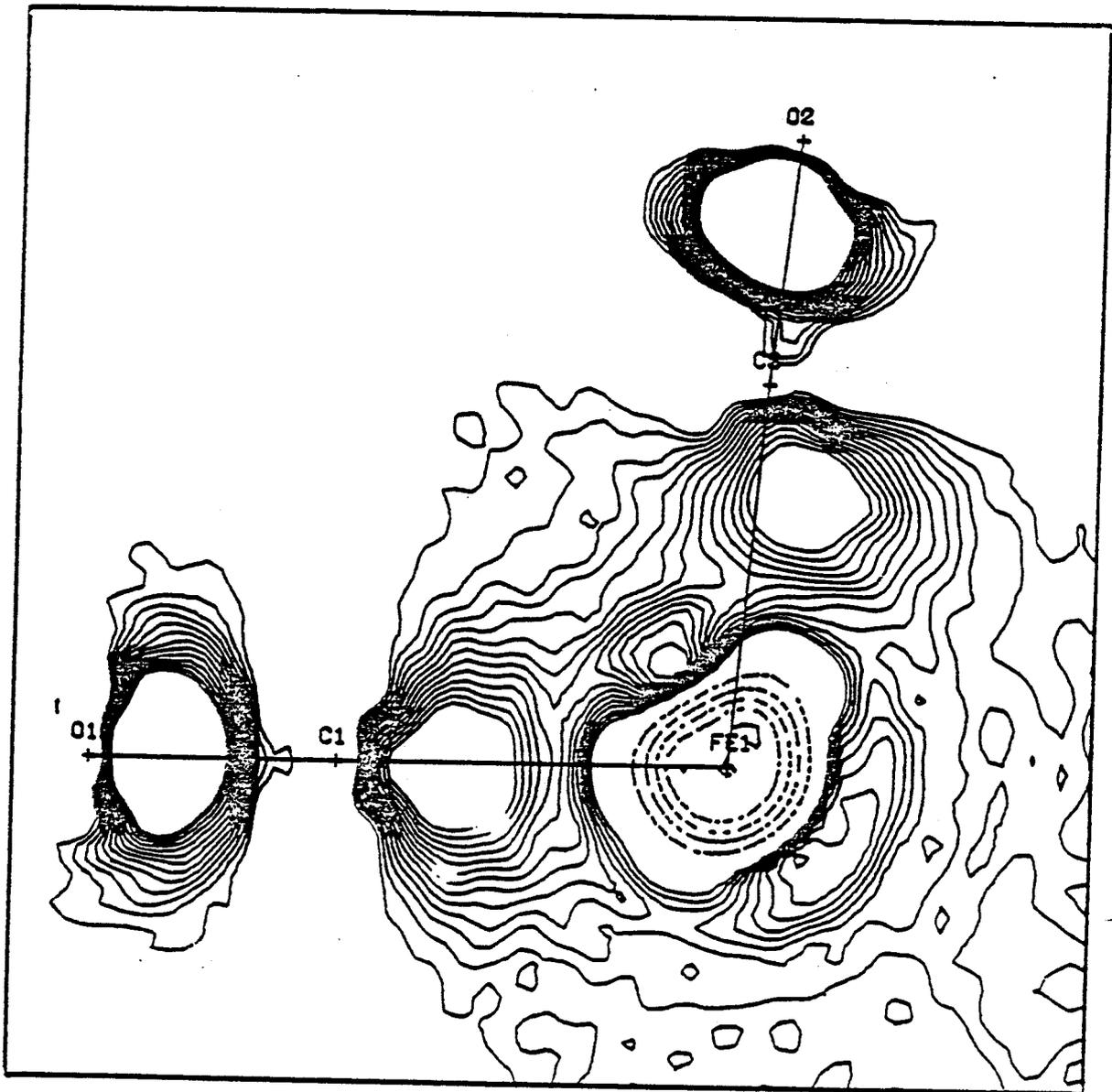


Figure IV-5 : Densité de déformation statique dans
le plan (C1, FE1, C2)
modèle 2 ; pas des contours 0.1 e/Å³

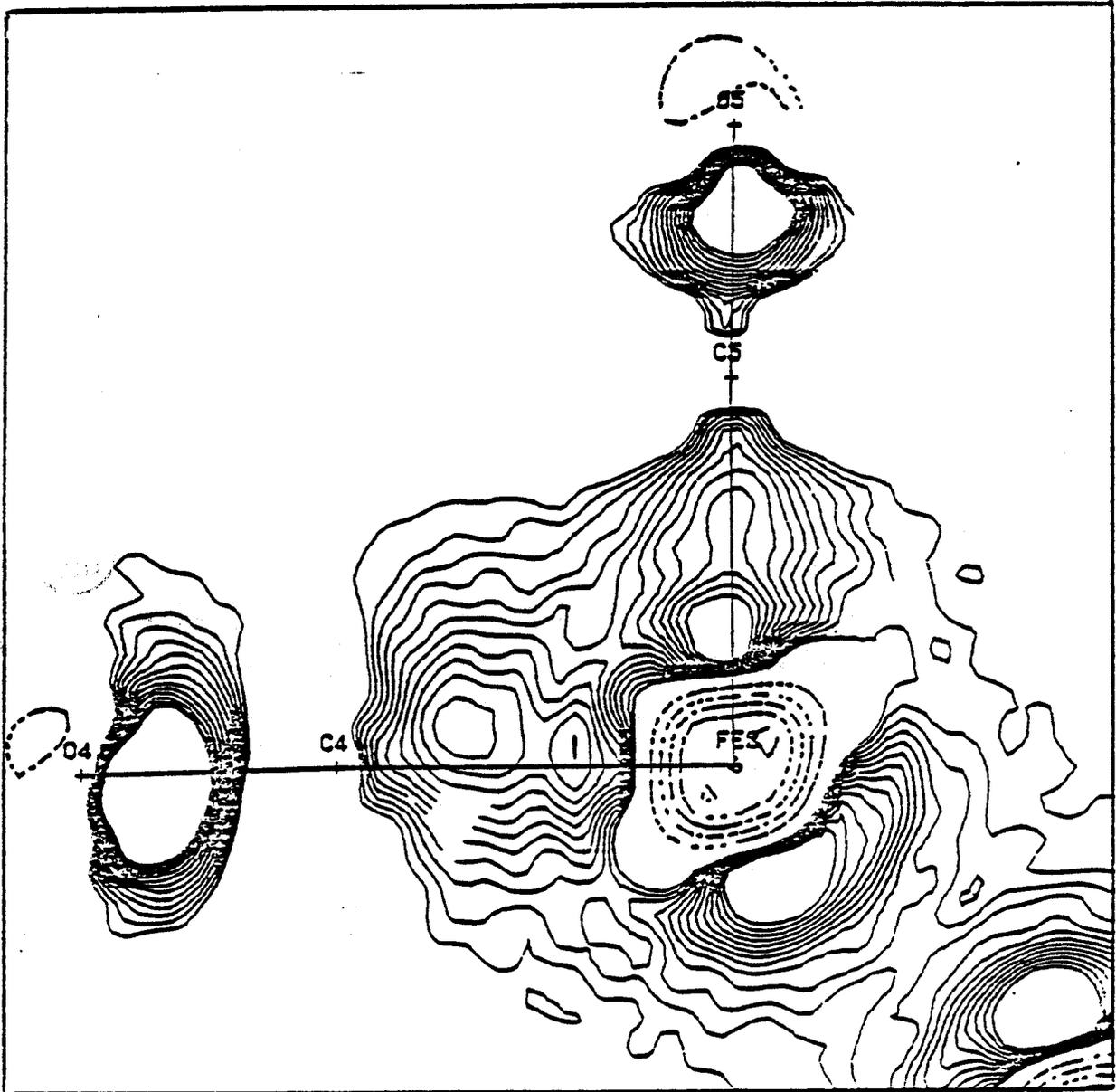


Figure IV-6 : Densité de déformation statique dans
le plan (C4 ,FE2, C5)
modèle 2 ; pas des contours 0.1 e/Å³

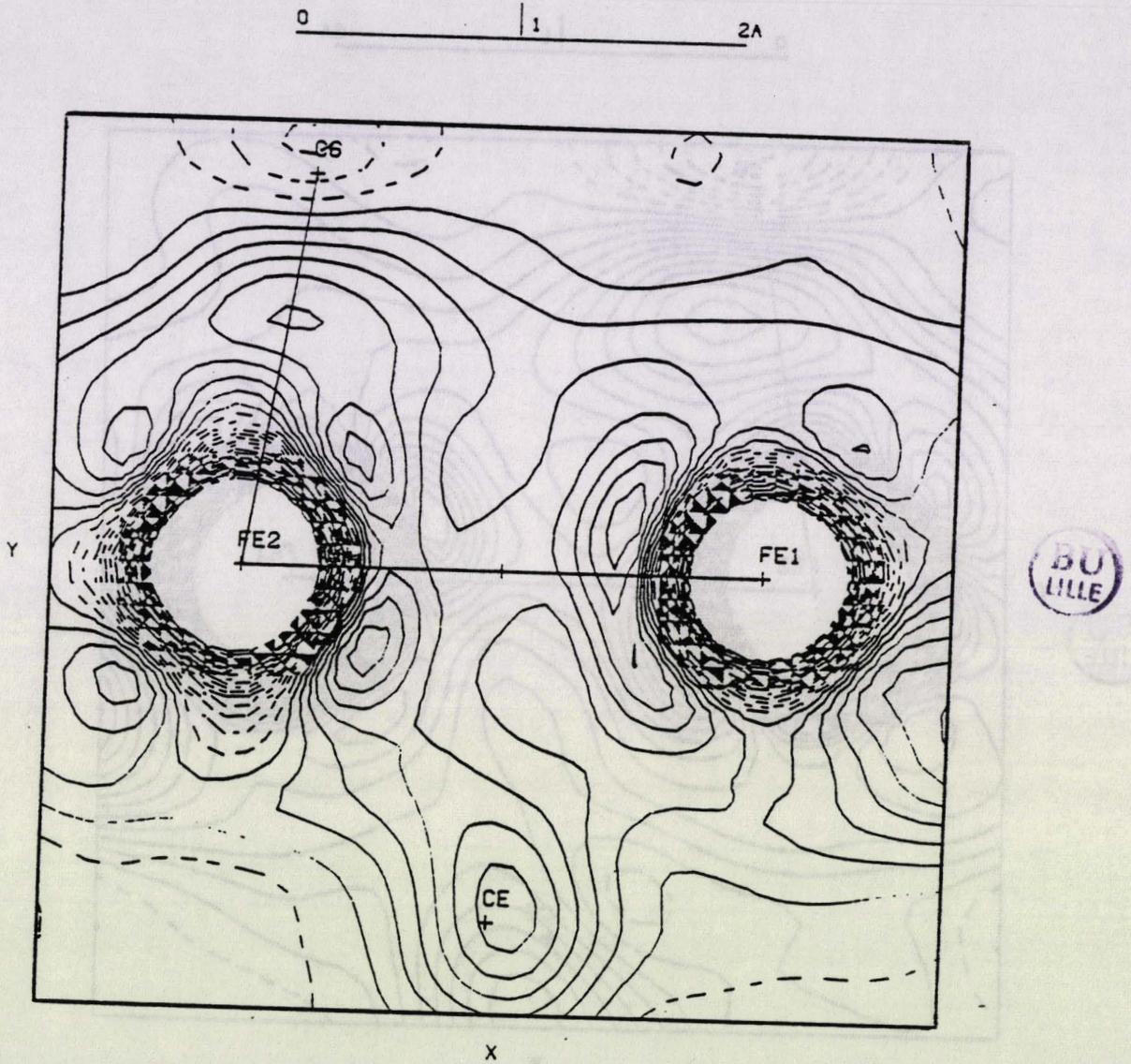


Figure IV-7-a: Densité de déformation dynamique dans le plan ($Fe1, Fe2, C7+C8/2$) modèle 1 ; pas des contours $0.05 e/\text{Å}^3$

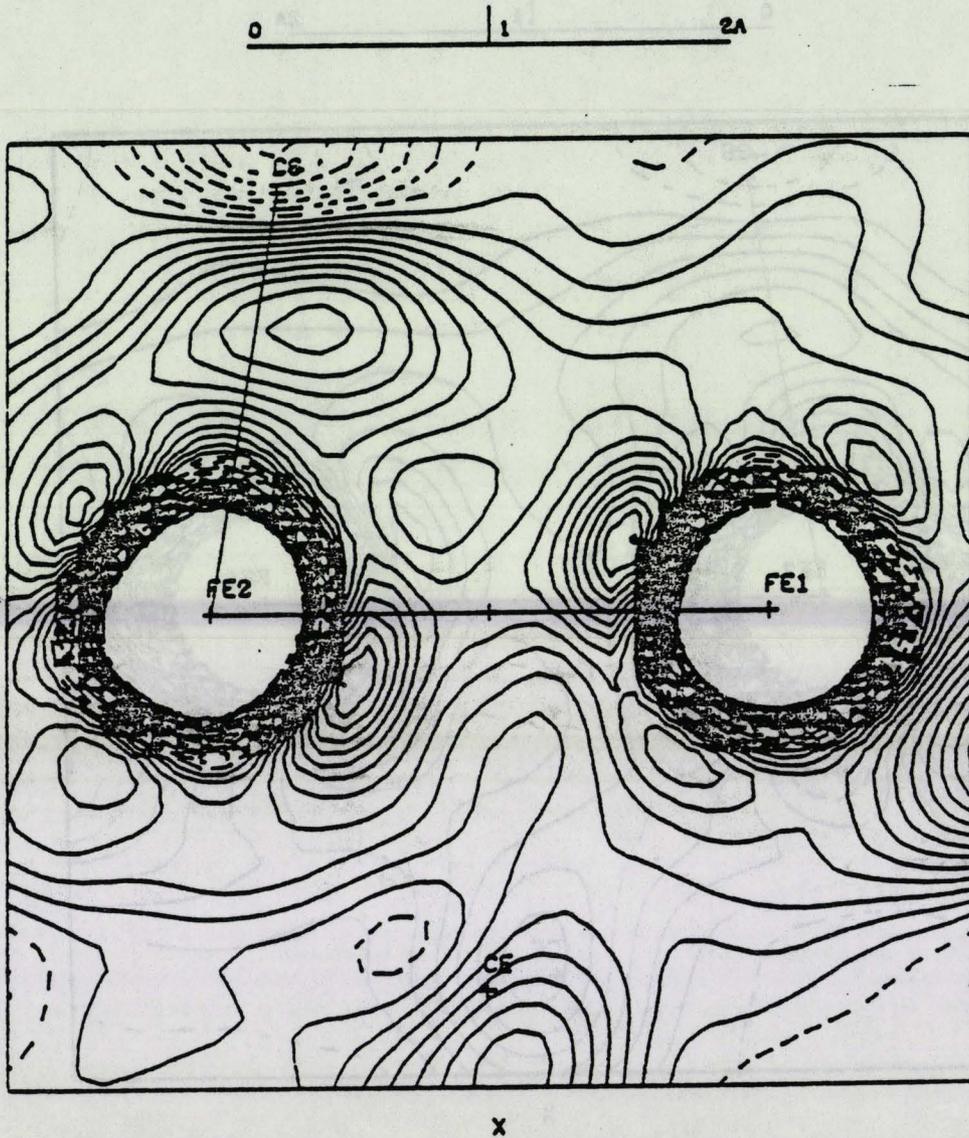
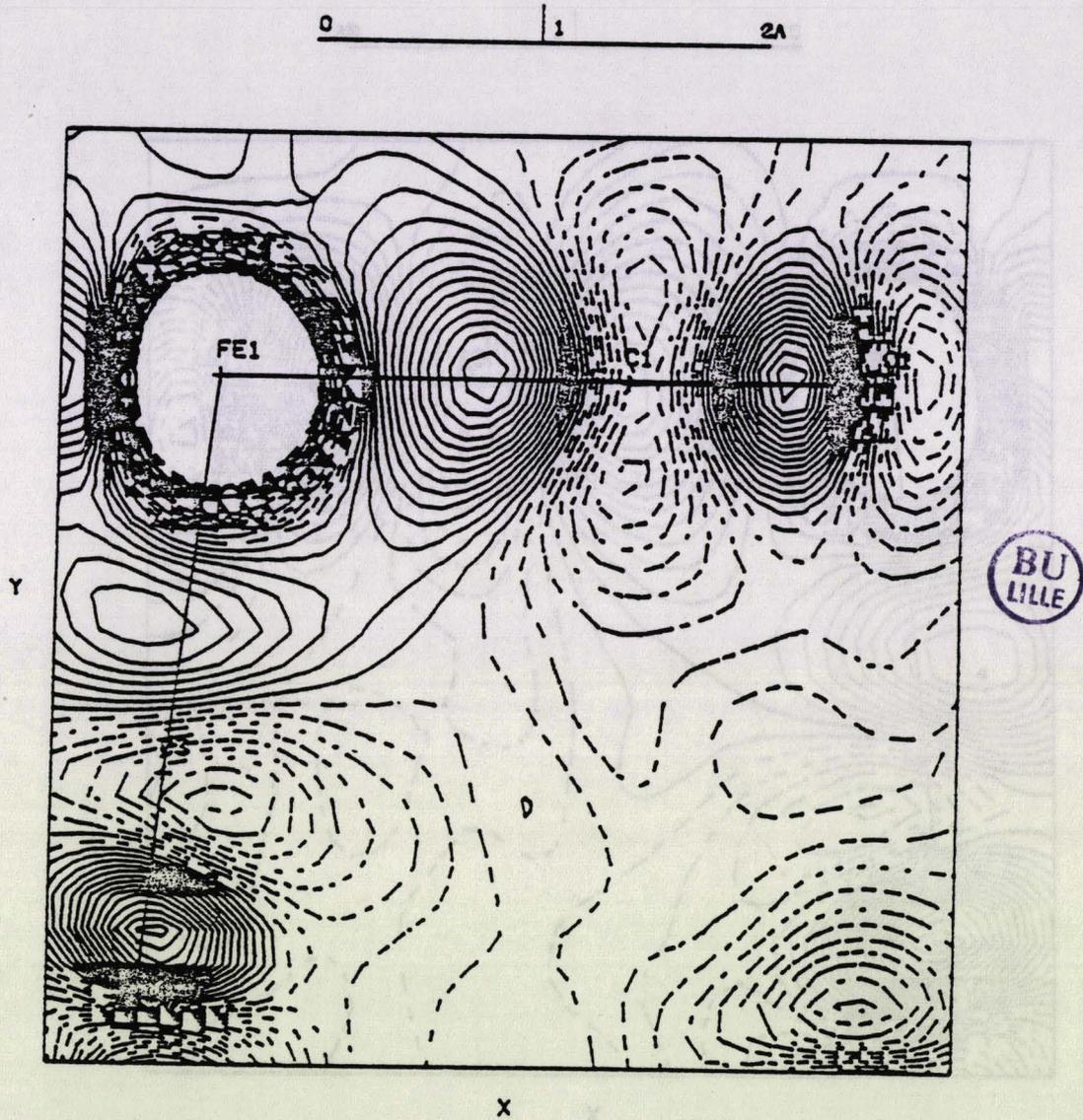


Figure IV-7-6: Densité de déformation dynamique dans le plan (Fe1 , Fe2 , C7+C8 /2) modèle 2 ; pas des contours 0.05 e/A³



*Figure IV.8-a: . Densité de déformation dynamique dans
le plan (C1 , Fe1 , C3)
modèle 2 ; pas des contours 0.05 e/A³*

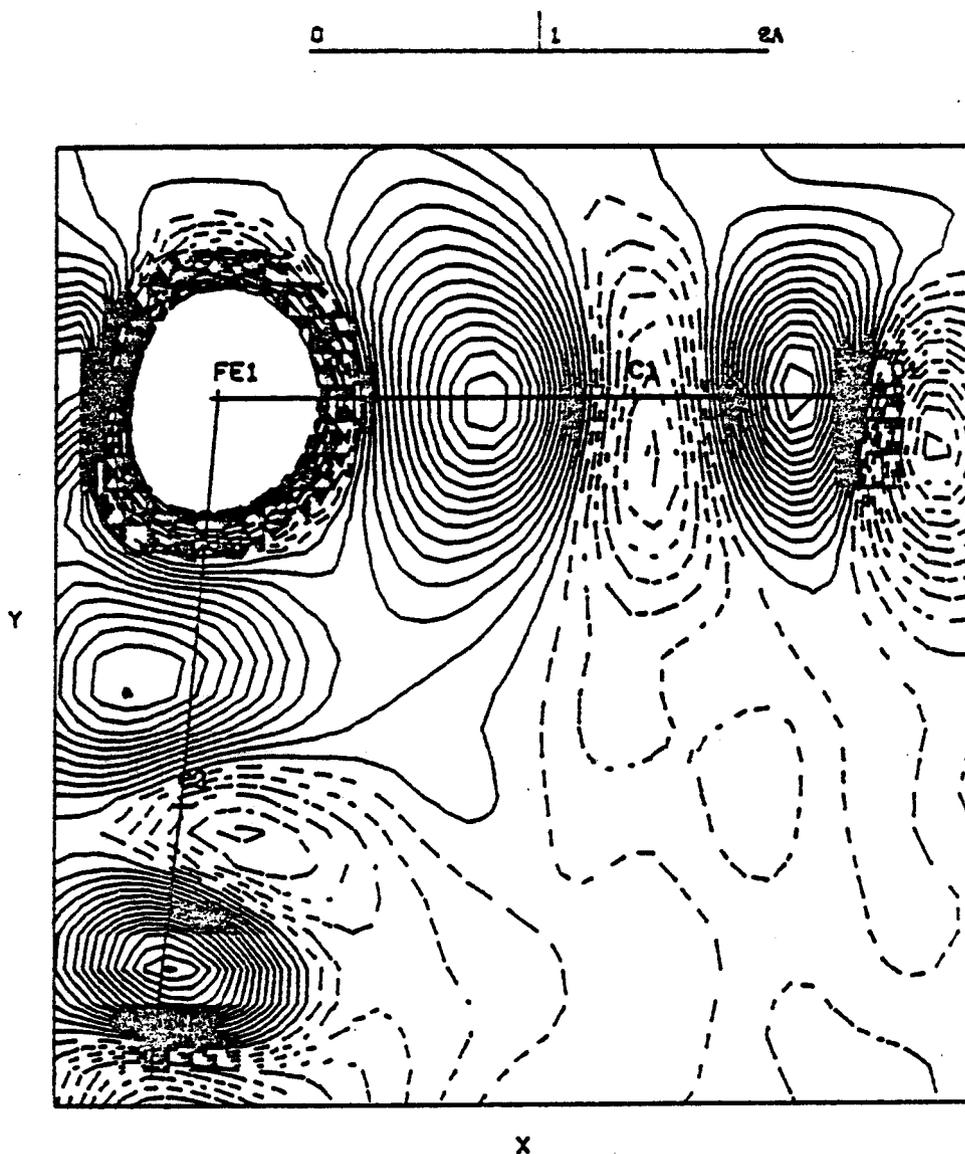


Figure IV-8-6: Densité de déformation dynamique dans le plan (O1, Fe1, C2) modèle 2 ; pas des contours $0.05 e/\text{Å}^3$

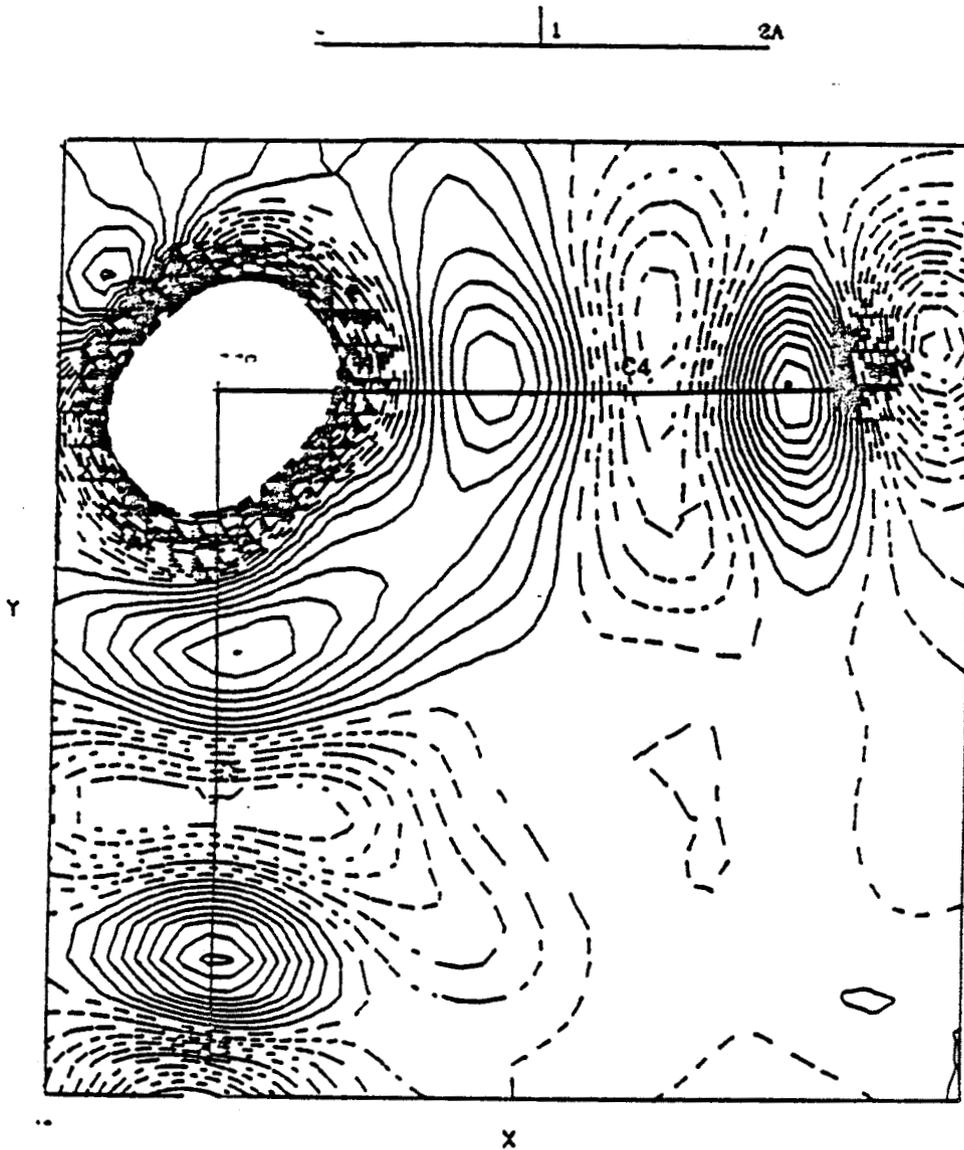


Figure IV-8-c: Densité de déformation dynamique dans le plan (C4 , Fe2, C5) modèle 2 ; pas des contours 0.05 e/Å³

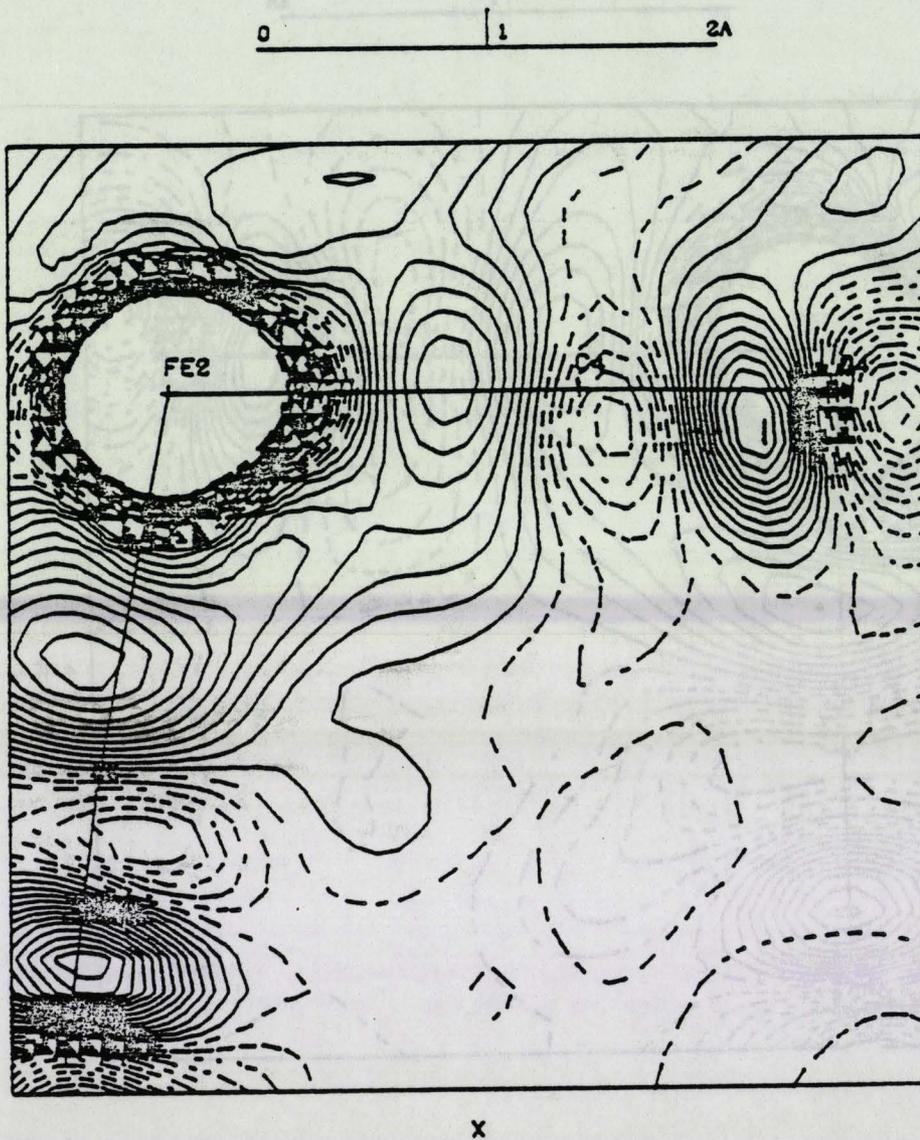


Figure IV-8-d: Densité de déformation dynamique dans le plan (C4 , Fe2 , C6) modèle 2 ; pas des contours 0.05 e/A³

Nous remarquons que, d'un point de vue qualitatif, toutes les maps de densité électronique que nous avons présenté qu'elles soient statiques ou dynamiques montrent des résultats satisfaisants et concordent avec les cartes de déformations expérimentales (X-XHO). C'est au niveau des interactions "Donation et rétrodonation" Fe - CO - Fe et Fe - acéty - Fe que l'on note quelques différences entre les cartes théoriques et celles obtenues à partir des expériences de diffraction.

3-4. Cartes de densité résiduelle

Toutes les cartes résiduelles, représentant les différents plans explorés montrent qu'il subsiste encore des pics de densité électronique non négligeables au niveau des noyaux et tout particulièrement au niveau des atomes de Fer ($0,7 \bar{e}/\text{\AA}^3$). La hauteur de ces pics diminue considérablement quand on fait varier faiblement le facteur d'échelle k .

Hors ces zones on voit apparaître quelques pics de hauteurs moins importantes. Dans les liaisons, on constate que la densité résiduelle ne subsiste plus. On peut se demander, si la présence de ces pics est due à des erreurs systématiques, des réflexions mal mesurées ou si les paramètres ne sont pas biaisés par la corrélation. Effectivement, vu la grande distorsion de notre molécule et l'absence de symétrie entre les atomes, le nombre de variables à affiner devient grand (551 variables). Ce nombre important de variables peut évidemment biaiser quelques paramètres qui pourraient expliquer ces pics résiduels.

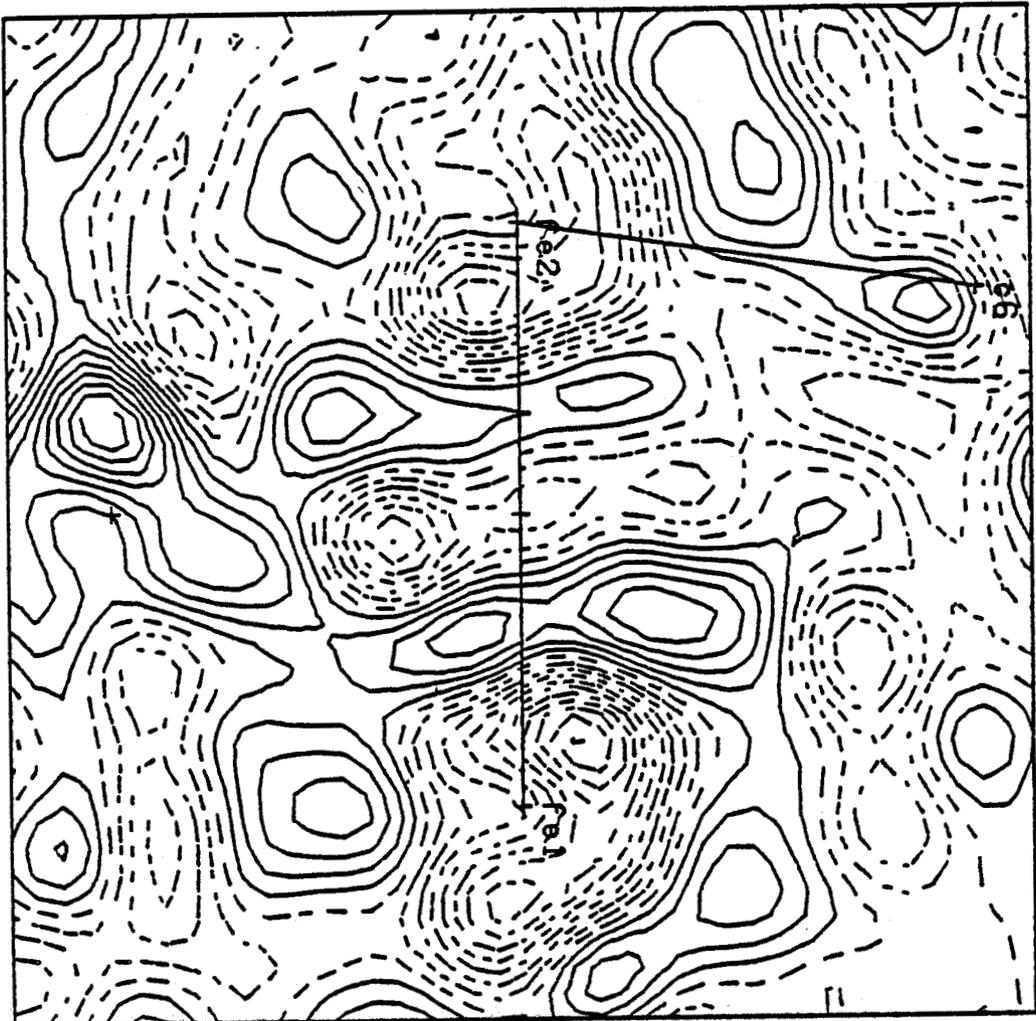
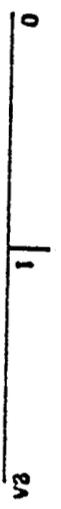
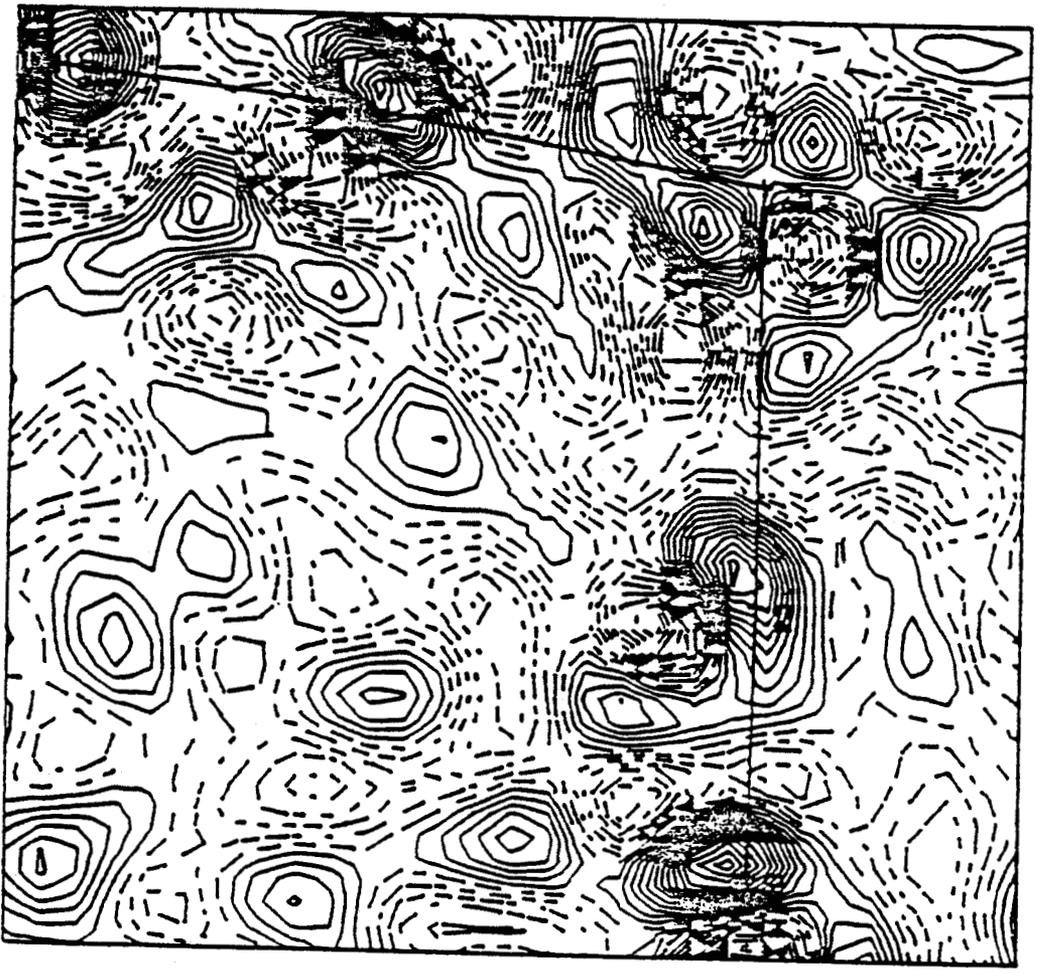
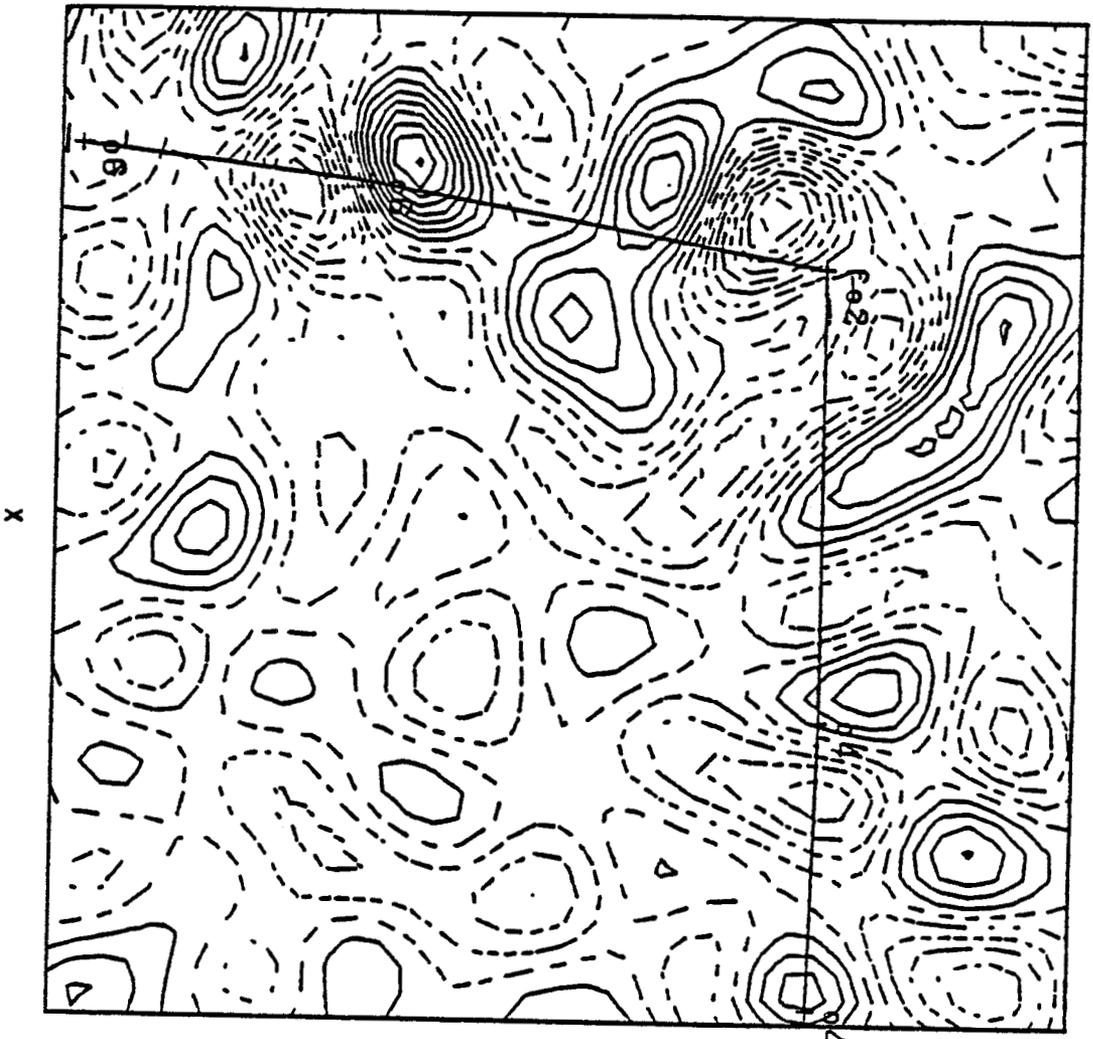


Figure IV.9-a: Densité résiduelle dans le plan (γ_{e1} , γ_{e2} , $C7+C8/2$)

pas des contours 0.05 e/A^3

($K=2.55$ $K=2.53$)



*Figure IV-9-b: Densité résiduelle dans le plan (C4 , Fe2, C6)
pas des contours 0.05 e/A³
($\mathcal{K}=2.55$ $\mathcal{K}=2.53$)*

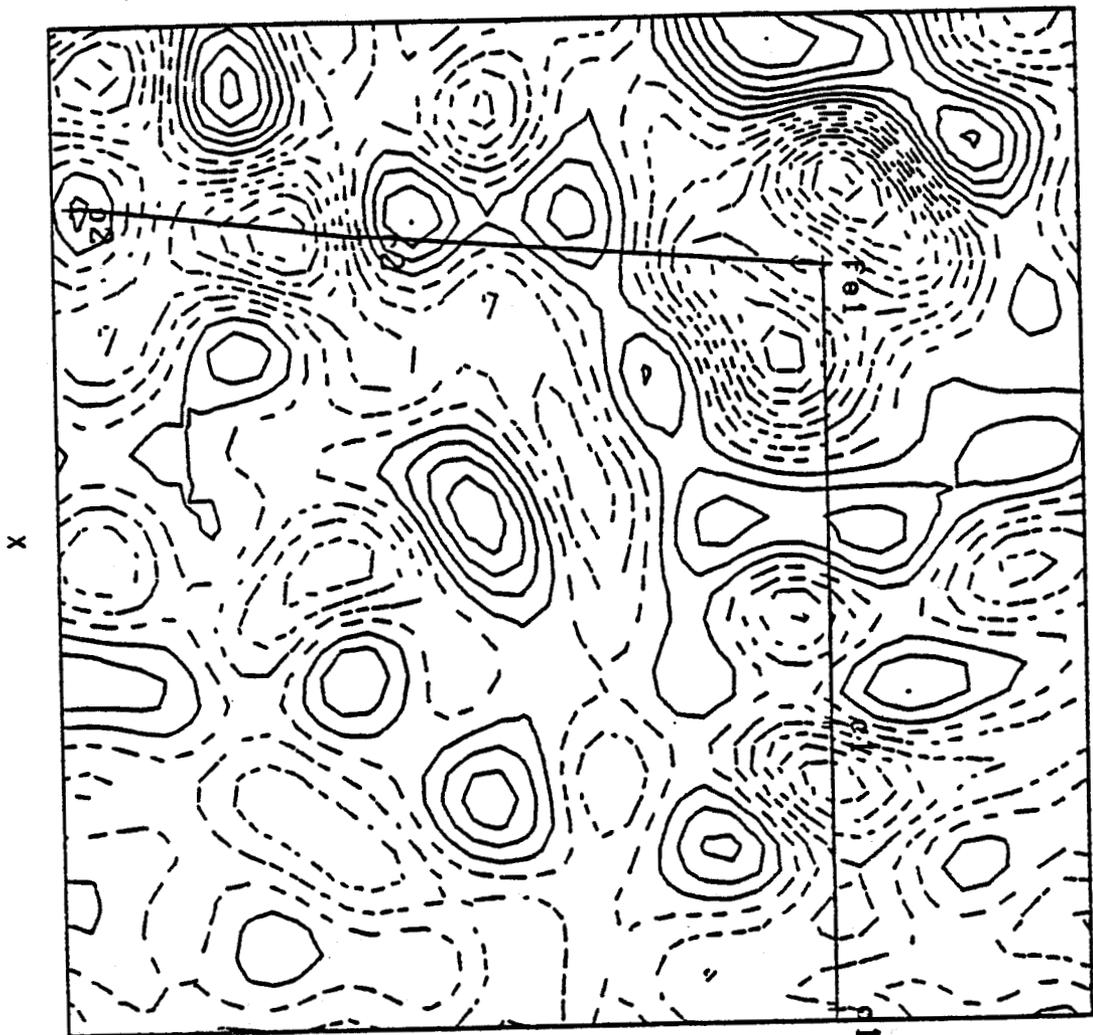
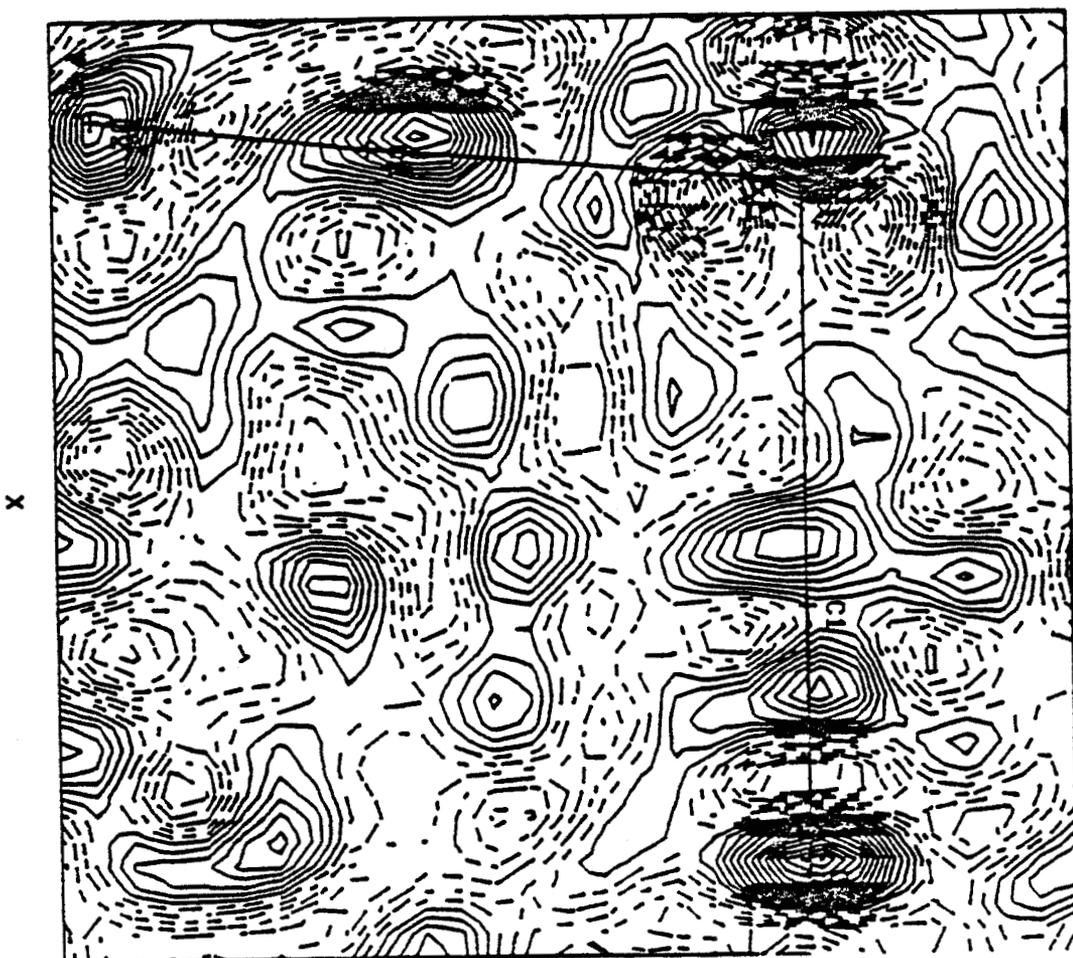
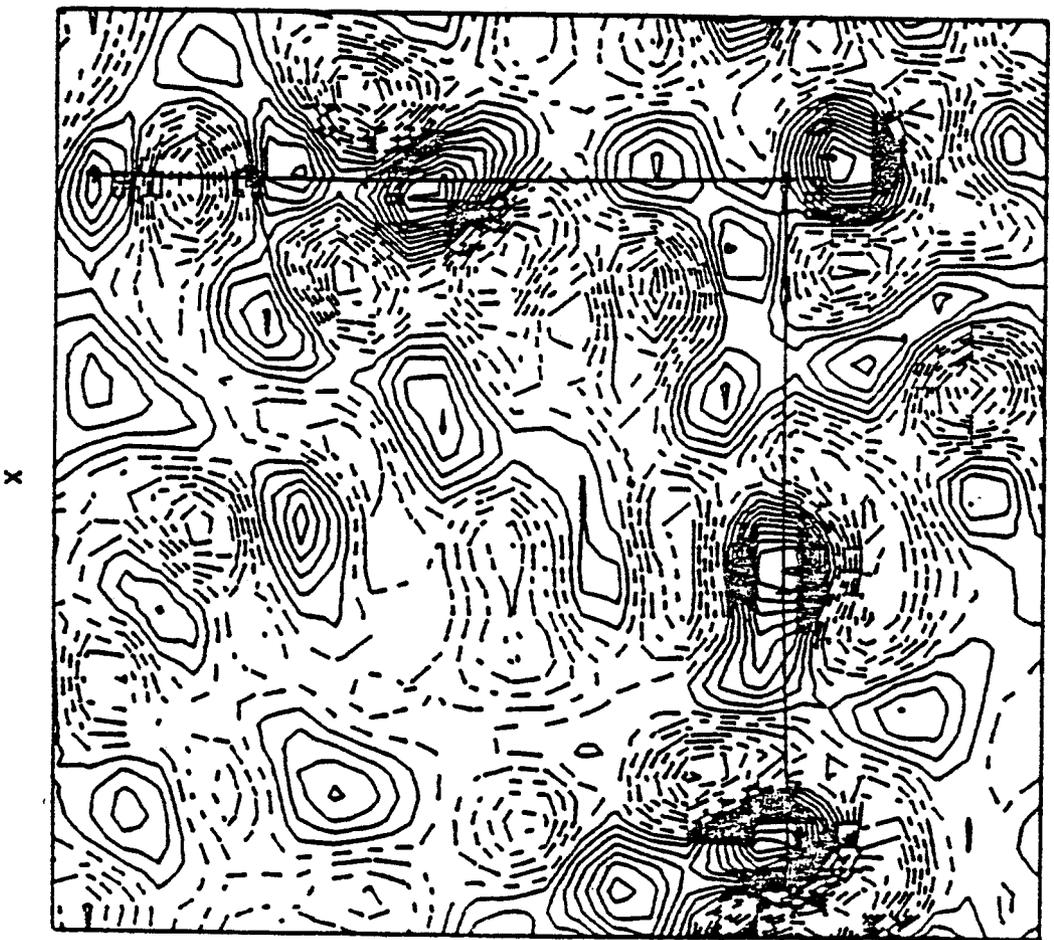
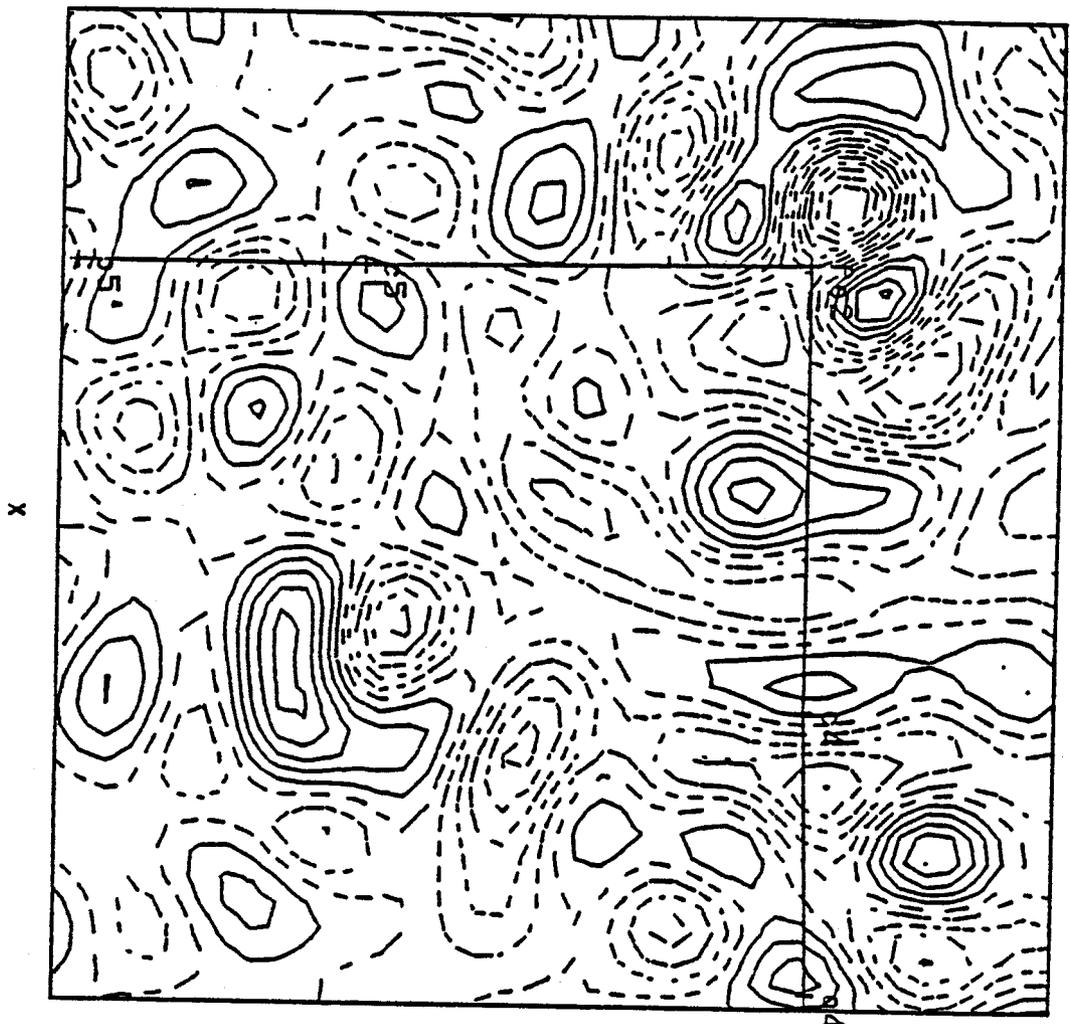


Figure IV.9.c: Densité résiduelle dans le plan (O1, Fe1, C2)

pas des contours 0.05 e/A³

($\kappa=2.55$ $\kappa=2.53$)





0 1 2A

Figure IV.9-d: Densité résiduelle dans le plan (C4, J=2, C5)
pas des contours 0.05 e/A³
($\mathcal{K}=2.55$ $\mathcal{K}=2.53$)

4 - POPULATION DES ORBITALES d DES ATOMES DE FER

La densité des électrons d peut être exprimée en fonction des orbitales d_i par la formule suivante :

$$\rho_d = \sum_{i=1}^5 P_i \cdot d_i^2 + \sum_{i=1}^5 \cdot \sum_{j>i}^5 P_{ij} \cdot d_i \cdot d_j \quad (\text{IV-9})$$

où $d_i = R(r) \cdot Y_{lm\pm}$

Sachant que dans le cas d'atomes isolés, les termes $d_i \cdot d_j$ n'apparaissent pas. L'expression (IV-9) correspond au cas du groupe de symétrie P_1^- .

La densité électronique en terme de fonctions multipolaires est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_c(r) + P_v(\kappa \vec{r}) + \sum_{l=0}^4 R_l(\kappa' \vec{r}) \cdot \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} Y_{lm\pm} \left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \quad (\text{IV-10})$$

Cette expression est utilisée dans la procédure d'affinements par moindres carrés : au cours de laquelle les paramètres κ , κ' , P_v et $P_{lm\pm}$ sont déterminés.

Pour un métal de transition, uniquement les 2 derniers termes de l'équation (IV-10) décrivent la densité des électrons d.

$$\rho_d = P_v \cdot \rho_v(\kappa \vec{r}) + \sum_{l=0}^4 R_l(\kappa' \vec{r}) \cdot \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} Y_{lm\pm} \left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \quad (\text{IV-11})$$

On démontre que la relation qui existe entre les coefficients d'occupation des orbitales d (P_i) et les populations $P_{lm\pm}$ des multipôles est :

$$\vec{P}_{lm\pm} = \underset{\sim}{M} \cdot \vec{P}_i \quad (\text{IV-12})$$

où $\underset{\sim}{M}$ est une matrice de passage, réductible selon la symétrie locale utilisée (Holladay, Leung et Coppens 1983).

L'équation (IV-12) devient alors en multipliant par $\underset{\sim}{M}^{-1}$:

$$\vec{P}_i = \underset{\sim}{M}^{-1} \cdot \vec{P}_{lm\pm}$$

La matrice \tilde{M}^{-1} est donnée dans le tableau (IV-7). Les valeurs des coefficients de population des orbitales d (P_i) des atomes de Fer relativement aux 2 modèles sont reportés dans le tableau (IV-8).

Tableau IV-8 : Population des orbitales d des atomes de Fer.

	modele 1		modèle 2		modèle sphérique	Calcul ab initio	
	Fe ₁	Fe ₂	Fe ₁	Fe ₂		Fe ₁ Fe ₂	Fe ₁
$d Z^2$	1.34(23%)	1.21(21%)	1.22(22%)	1.16(22%)	1.2(20%)	1.41(20%)	1.68(24%)
$d X Z$	1.20(20%)	1.01(18%)	0.95(17%)	1.11(21%)	1.2(20%)	1.53(22%)	0.416(06%)
$d Y Z$	1.16(20%)	1.18(20%)	1.05(18%)	0.95(18%)	1.2(20%)	1.08(15%)	1.67(24%)
$d X^2 - Y^2$	1.01(17%)	1.19(21%)	1.19(21%)	1.09(21%)	1.2(20%)	1.86(26%)	1.42(20%)
$d X Y$	1.15(20%)	1.05(18%)	1.01(18%)	0.97(18%)	1.2(20%)	1.08(19%)	1.86(26%)

B - CALCULS LCAO - MO - SCF - CI SUR LE COMPOSE $Fe_2(CO)_6 C_2 H_2$

Des calculs de fonction d'onde électronique dans la molécule $Fe_2(CO)_6 C_2 H_2$ ont été effectués par la méthode du champ self-consistent et des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques exposée dans le chapitre II, en collaboration avec M. Benard (Laboratoire de chimie quantique, Strasbourg) et en utilisant la chaîne de programme ASTERIX.

1. Résultats des calculs.

Les atomes Fe sont décrits par une base [13, 8, 6] obtenue par addition d'une fonction p d'exposant 0.15 et une fonction diffuse d d'exposant 0.09 à la base optimisée par Hyla-Kryspin : la base contractée correspondante est [5, 3, 3]. Pour les atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène nous utiliserons les bases d'Huzinaga (9,5), (9,5) et (4) respectivement.

Les tableaux IV-9 donnent les valeurs des exposants ζ utilisés ainsi que les coefficients des A O de contraction.

La base du système $Fe_2 (CO)_6 C_2 H_2$ comporte 188 O M dont 75 doublement occupées : ainsi, les 150 électrons de la molécule se placent dans ces 75 MO que l'on notera A' et A".

Le tableau (IV-10) fournit l'énergie des 75 MO par valeurs décroissantes. L'énergie de la première M O non occupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital) est :

$$E_{LUMO} = 0,039 \text{ u.a.}$$

Le calcul a été limité aux orbitales moléculaires occupées et virtuelles ayant un poids significatif d'orbitales 3d du métal. Outre la totalité des électrons 3d du métal, une proportion importante des électrons des orbitales Π et Π^* des acétylènes et des carbonyles en interaction avec le métal a été également prise en compte dans l'espace actif.

Le calcul de l'énergie avec interaction de configuration C I a été limité à 33 MO actives (16 doublement occupées et 17 virtuelles). L'espace actif de ces M O génère 18.775 simples et doubles excitations. L'énergie associée est :

$$E = - 3272 . 1132 \text{ u.a.}$$

Tableau IV-9 : Bases gaussiennes contractées relatives à l'atome Fe

orbitale	ξ	coefficient	numéro de CGTO
s	205798.00	0.3900 10 ⁻³	1
s	30629.00	0.3050 10 ⁻²	1
s	6862.41	0.1621 10 ⁻¹	1
s	1892.10	0.6695 10 ⁻¹	1
s	594.45	0.2124	1
s	204.74	0.4337	1
s	74.60	0.3789	1
s	19.35	0.4147	2
s	8.12	0.6818	2
s	2.16	0.5389	3
s	0.87	0.6922	3
s	0.14	1.0000	4
s	0.05	1.0000	5
p	625.00	0.1298 10 ⁻¹	6
p	149.82	0.8915 10 ⁻¹	6
p	48.21	0.3068	6
p	17.70	0.5001	6
p	7.01	0.2649	6
p	2.34	0.6238	7
p	0.76	0.4620	7
p	0.15	1.0000	8
d	36.00	0.2997 10 ⁻¹	9
d	9.86	0.1573	9
d	3.23	0.3732	9
d	1.03	0.4718	9
d	0.28	1.0000	10
d	0.10	1.0000	11

Tableau IV-9 (suite) : Bases gaussiennes contractées relatives à l'atome C

orbitale	ξ	coefficient	numéro de la CGTO
s	4240.31	0.1215 10 ⁻²	1
s	637.78	0.9273 10 ⁻²	1
s	146.74	0.4528 10 ⁻¹	1
s	42.53	0.1549	1
s	14.18	0.3581	1
s	5.17	0.4343	1
s	2.00	0.1493	1
s	0.49	1.0000	2
s	0.15	1.0000	3
p	18.09	0.1476 10 ⁻¹	4
p	3.98	0.9165 10 ⁻¹	4
p	1.14	0.3039	4
p	0.36	0.5071	4
p	0.11	1.0000	5

Tableau IV-9 (suite) : Bases gaussiennes contractées relatives à l'atome O

orbitale	ξ	coefficient	numéro de la CGTO
s	8046.16	$0.1130 \cdot 10^{-2}$	1
s	1211.98	$0.864 \cdot 10^{-2}$	1
s	279.52	$0.423 \cdot 10^{-1}$	1
s	80.93	0.147	1
s	26.93	0.351	1
s	9.84	0.437	1
s	3.83	0.161	1
s	0.95	1.0000	2
s	0.29	1.0000	3
p	34.90	$0.1562 \cdot 10^{-1}$	4
p	7.84	$0.9828 \cdot 10^{-1}$	4
p	2.30	0.3085	4
p	0.72	0.492	4
p	0.21	1.0000	5

Tableau IV-9 (suite) : Bases gaussiennes contractées relatives à l'atome H

orbitale	ξ	coefficient	numéro de la CGTO
s	13.36	$0.1906 \cdot 10^{-1}$	1
s	2.01	0.1342	1
s	0.45	0.4745	1
s	0.12	1.0000	2

*Tableau IV-10 : energie (u.a) des orbitales moléculaires (LCAO-MO-SCF)
dans Fe₂(CO)₆C₂H₂*

Représentation A'	Représentation A''
23 OM de coeur	9 OM de coeur
24 a' - 1.566	10 a'' - 1.550
25 a' - 1.550	11 a'' - 1.536
26 a' - 1.537	12 a'' - 0.808
27 a' - 1.482	13 a'' - 0.804
28 a' - 1.039	14 a'' - 0.745
29 a' - 0.840	15 a'' - 0.700
30 a' - 0.829	16 a'' - 0.677
31 a' - 0.818	17 a'' - 0.669
32 a' - 0.767	18 a'' - 0.668
33 a' - 0.727	19 a'' - 0.662
34 a' - 0.713	20 a'' - 0.649
35 a'' - 0.702	21 a'' - 0.630
36 a' - 0.692	22 a'' - 0.606
37 a' - 0.685	23 a'' - 0.528
38 a' - 0.679	24 a'' - 0.498
39 a' - 0.677	25 a'' - 0.306
40 a' - 0.662	
41 a' - 0.651	
42 a' - 0.635	
43 a' - 0.629	
44 a' - 0.570	
45 a' - 0.534	
46 a' - 0.523	
47 a' - 0.483	
48 a' - 0.424	
49 a' - 0.415	
50 a' - 0.272	

2. Analyse de population de Mulliken

Une analyse de population de Mulliken relative à chacune des orbitales actives après interaction de configuration a été effectuée

$$P_a = 2 \left(1 - \sum_{i=1}^{18775} C_i^2 \cdot \alpha_a \right)$$

avec $\alpha_a = 1$ si la configuration i représente une excitation à partir de a et $\alpha_a = 0$ dans le cas contraire.

Pour les orbitales virtuelles, nous avons :

$$P_b = 2 \sum_{i=1}^{18775} C_i^2 \cdot \alpha_b$$

$\alpha_b = 1$, si i représente une excitation vers B , sinon $\alpha_b = 0$.

On obtient donc un jeu de 16 orbitales fortement occupées (doublement occupées dans la configuration S C F) et un jeu de 17 orbitales faiblement occupées (virtuelles dans la configuration S C F).

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.

Tableau IV-11 : Population des orbitales d .

orbitales	avec fonction d'onde S C F	
	Fe ₁	Fe ₂
$d z^2$	1.409	1.689
$d y^2$	1.530	0.416
$d x z$	1.086	1.677
$d x^2 - y^2$	1.862	1.425
$d x y$	1.083	1.862

Tableau IV-12 : Population atomique totale

atomes	SCF
Fe ₁	25.776
Fe ₂	25.860
O ₁	8.272
O ₂	8.267
O ₃	8.267
O ₆	8.320
O ₅	8.288
O ₄	8.288
C ₁	5.637
C ₂	5.688
C ₃	5.688
C ₆	5.942
C ₅	5.679
C ₄	5.679
C ₇	6.232
C ₈	6.232
H ₁	0.940
H ₂	0.940

La structure électronique du composé Fe₂ (CO)₆ C₂ H₂ a été analysée par Anderson, Thorn et Hoffman (1978) par la méthode de Hückel étendue. Les résultats de cette étude montrent la présence d'une orbitale vide de symétrie a", située au niveau le plus bas (Low - Lying empty orbital). L'orbitale moléculaire de haut ordre (H.O.M.O) Labelé 50 a' de la configuration à couche complète la plus basse est stabilisée par une interaction "Back-Bonding" des 2 atomes Fe à travers le carbonyle qui occupe la position d'un pont asymétrique entre les 2 métaux (figure IV-10.b). D'après la représentation de cette orbitale (H.O.M.O) (fig. IV-10.b), il n'y a pas de recouvrement direct entre les deux orbitales d du métal, mais à travers le carbonyle C₆ O₆, et ceci peut se mettre en évidence par un calcul de charges. L'analyse de population montre que la charge du carbone C₆ est de 0,060 e comparée à + 0,36 e à 0,31 e pour les autres C. La charge de l'oxygène est aussi augmentée, mais d'une manière moins dramatique - 0,32 e au lieu de - 0,27 à - 0,29e

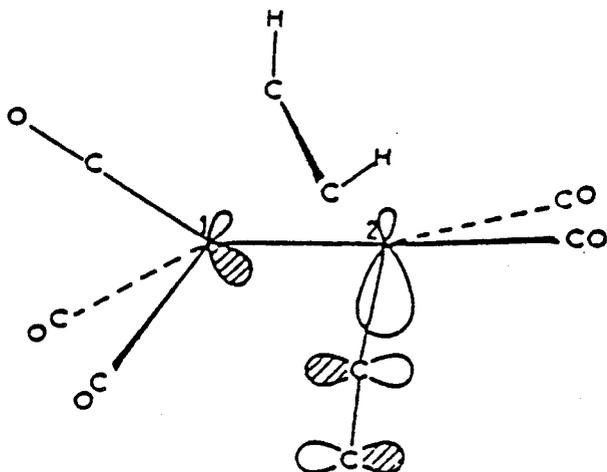


Figure IV-10.b : Interaction de rétrodonation Fe - C₆O₆ - Fe

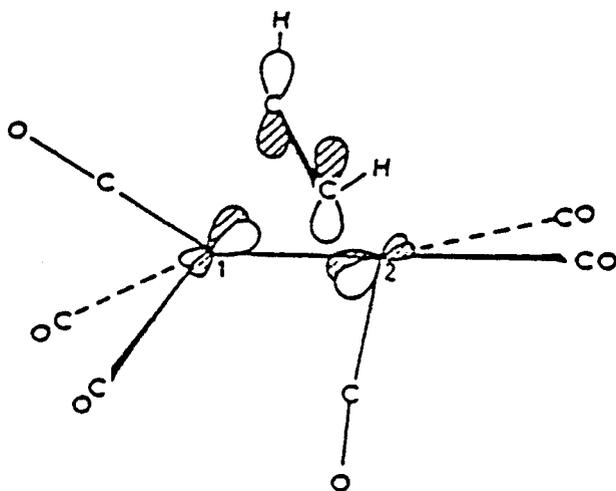


Figure IV-10.a : Interaction de rétrodonation Fe - C₂H₂ - Fe

Cette orbitale (50 a') à 56 % du caractère métallique, dont 38 % provient de Fe₂.

L'orbitale moléculaire 25 a", représentée par la figure IV-10.a, met en évidence, le phénomène "Back-donation" des atomes Fe aux orbitales Π^* de l'acétylène. Cette orbitale a un caractère acétylénique très large (53 %) et la plupart du poids métallique est concentré sur le Fe₁ (26 % Fe₁, 12 % Fe₂), ce qui est en accord avec le chevauchement du Fe₁ hybride (dyz) avec l'orbitale Π^*z de l'acétylène (fig. IV-10.a).

3 - Cartes de déformations

Le calcul de la densité de déformation a été effectué, en prenant comme système de référence d'une part la promolécule et d'autre part la superposition des 3 fragments :



On peut définir une densité - différence analogue à la densité de déformation $\Delta\rho(\vec{r})$, telle que la donne la diffraction des rayons X par l'expression :

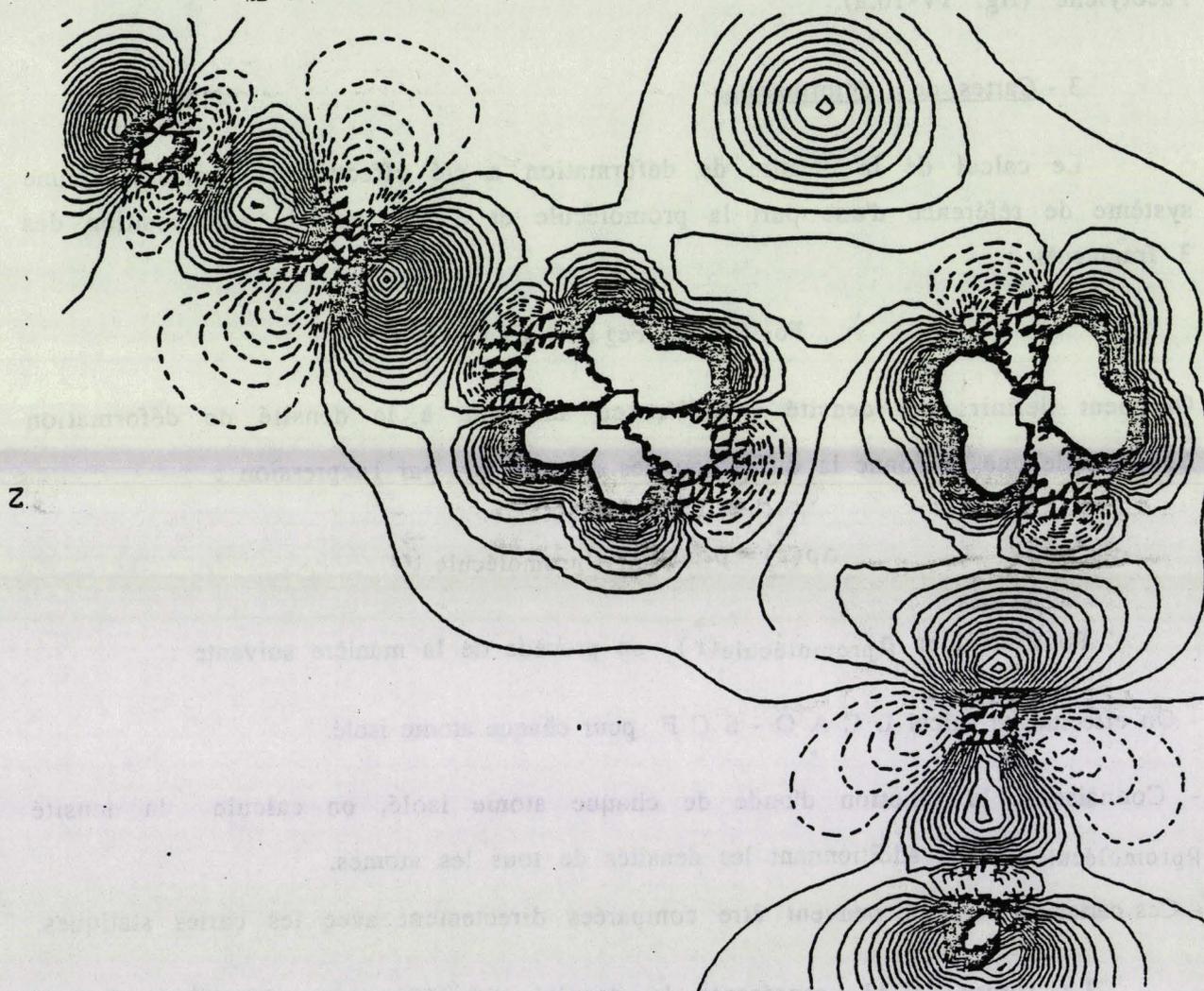
$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{CI}}(\vec{r}) - \rho_{\text{promolécule}}(\vec{r})$$

Pour calculer $\rho_{\text{promolécule}}(\vec{r})$ on procède de la manière suivante :

- On effectue un calcul L C A O - S C F pour chaque atome isolé.
- Connaissant la fonction d'onde de chaque atome isolé, on calcule la densité $\rho_{\text{promolécule}}(\vec{r})$ en additionnant les densités de tous les atomes.
- Ces cartes $\Delta\rho_{\text{CI}}(\vec{r})$ peuvent être comparées directement avec les cartes statiques.

La figure IV-11, représente la densité de déformation "molécule-atomes" dans le plan défini par les atomes Fe₁, Fe₂, C₆. En comparant cette figure aux cartes expérimentales statiques (fig. IV-3), on constate que la plupart des régions remarquables se retrouvent sur les deux cartes mais avec un certain décalage, plus particulièrement au niveau de la paire libre du carbonyle C₆ O₆ semi-pontant qui pointe vers une orbitale dépeuplée du Fe₁, ce qui rend l'interprétation difficile.

Les figures (IV-12), (IV-13) représentent les cartes $\Delta\rho_{\text{CI}}(\vec{r})$; on y retrouve les pics de déformation déjà observés.



2.

x

Figure IV-11 : Densité de déformation CI par rapport à la promolécule dans le plan (Fe1 , Fe2 , C6)

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 du point de vue chimique que la densité de déformation par rapport à la promolécule (figure IV-14, IV-15, IV-16, IV-17).

La figure (IV-14) décrit, la représentation de la densité provenant de l'orbitale moléculaire 50 a' (H.O.M.O). D'après cette représentation, il n'y a pas de recouvrement directe entre les orbitales d du métal. Les interactions responsables de la stabilisation du système s'effectuent par l'intermédiaire du carbonyle C₆ O₆, par le processus d'interaction de rétrodonation Fe₂ - C₆ O₆ - Fe₁.

Les figures IV-15, IV-16, IV-17 décrivent la représentation de la densité de déformation provenant de l'orbitale 25 a". Ces figures mettent bien en évidence l'interaction de donation σ de l'acétylène vers les atomes métalliques. Au niveau des carbones acétyléniques, on remarque une accumulation de la densité électronique, ce qui expliquerait et confirmerait la donation d'électrons des orbitales d du fer vers les orbitales acceptrices de l'acétylène.

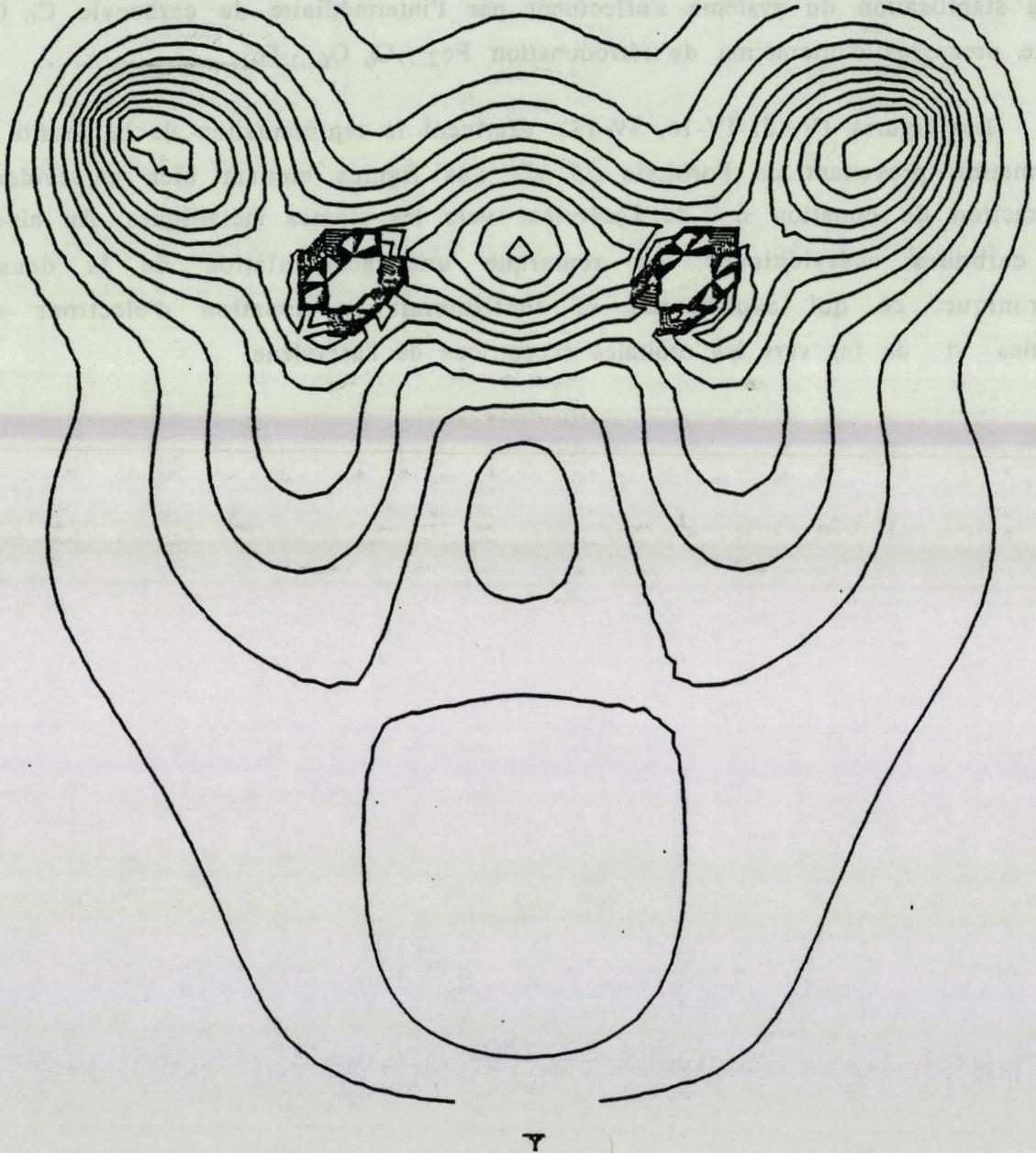


Figure IV-12 : Densité de déformation CI par rapport à la promolécule dans le plan (C7 , C8 , Fe1+Fe2/2)

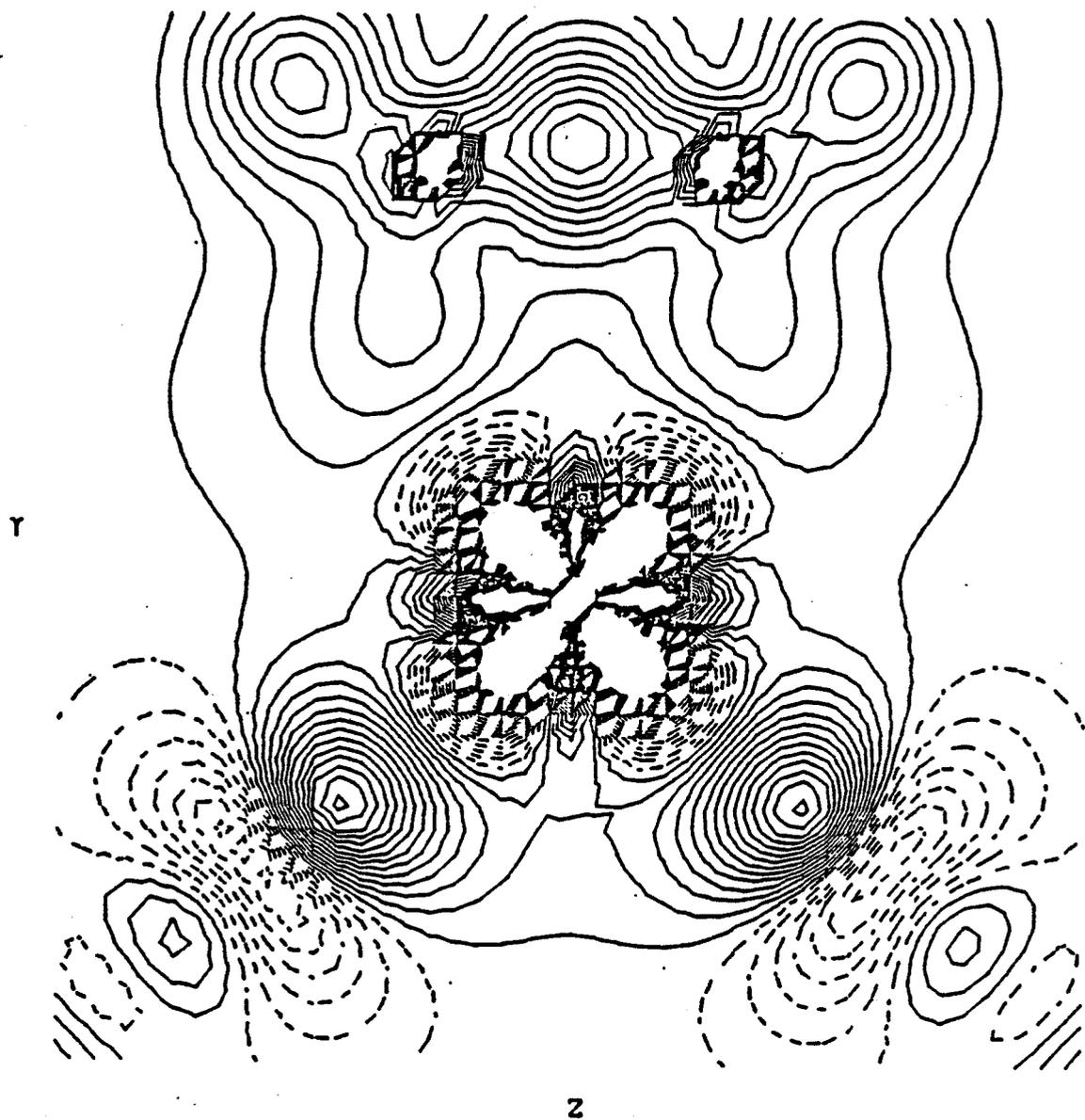


Figure IV-13 : Densité de déformation CI par rapport à la promolécule dans le plan (C7 , C8 , Fe1)

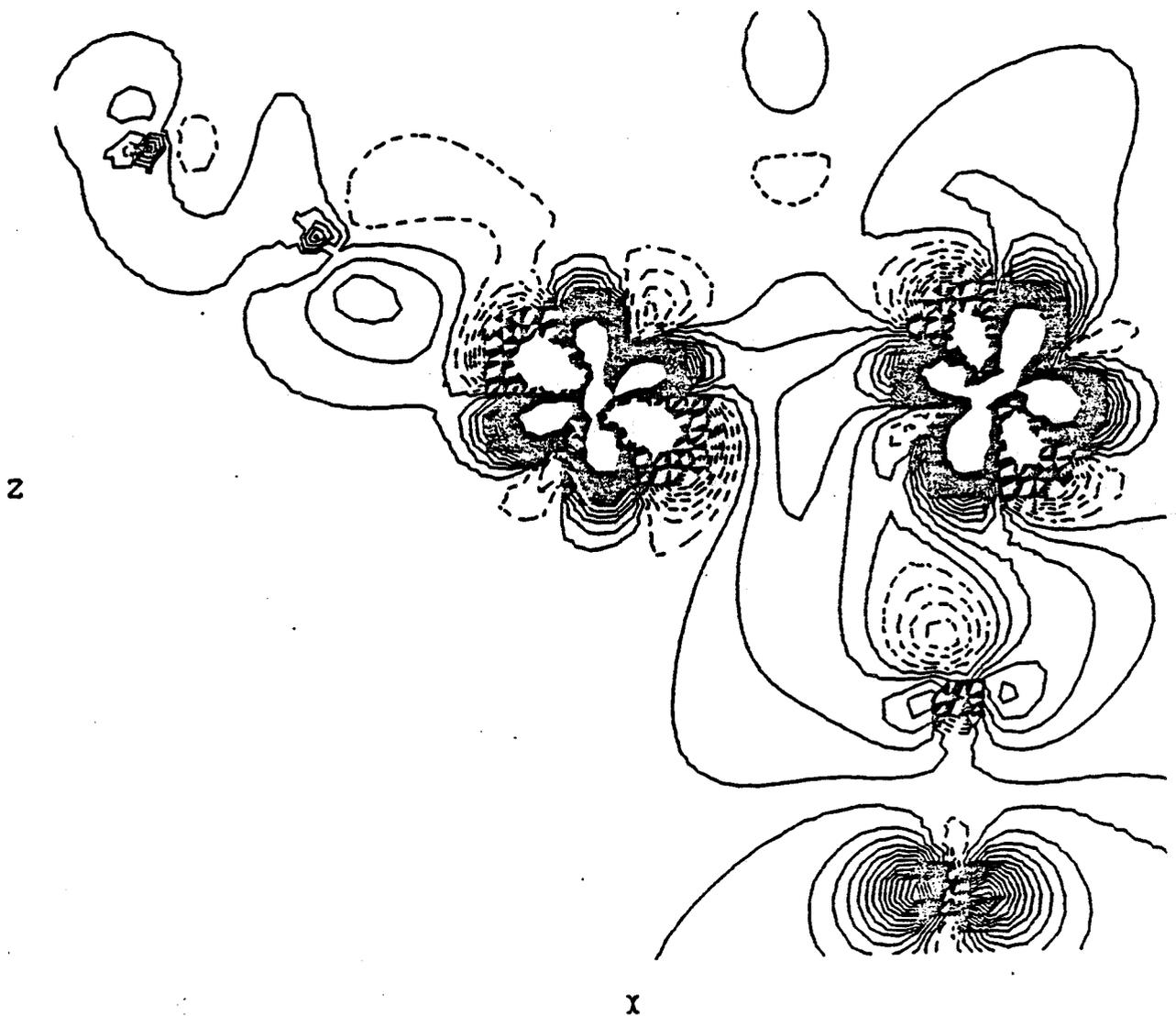


Figure IV-14 : Densité de déformation CI par rapport
aux 3 fragments $Fe(1)(CO)3 + Fe(2)(CO)3 + C_2H_2$
dans le plan ($Fe1, Fe2, C6$)

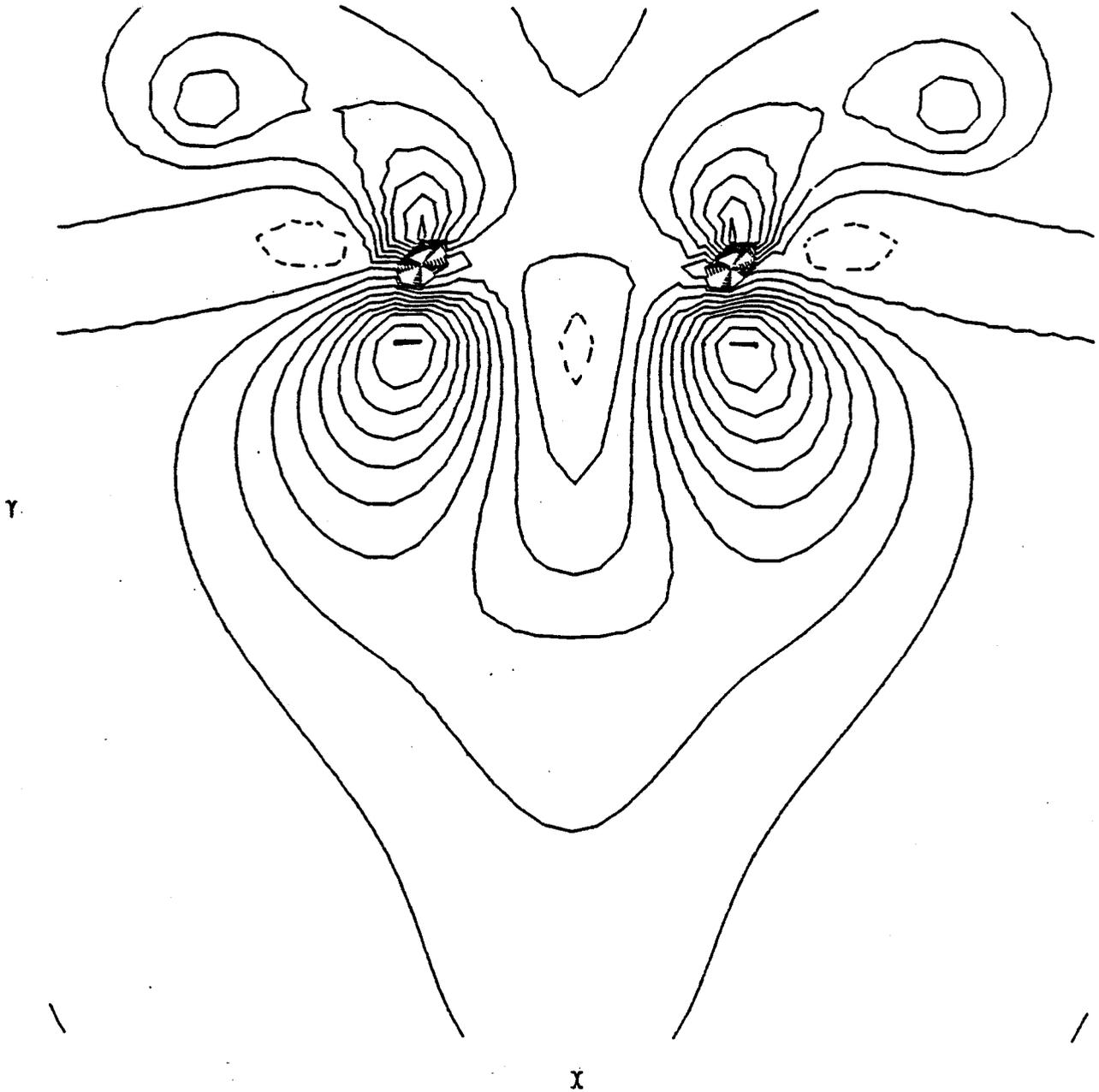


Figure IV-15 : Densité de déformation CI par rapport
aux 3 fragments $\text{Fe}(1)(\text{CO})_3 + \text{Fe}(2)(\text{CO})_3 + \text{C}_2\text{H}_2$
dans le plan (C7 , C8 , Fe1 + Fe2/2)

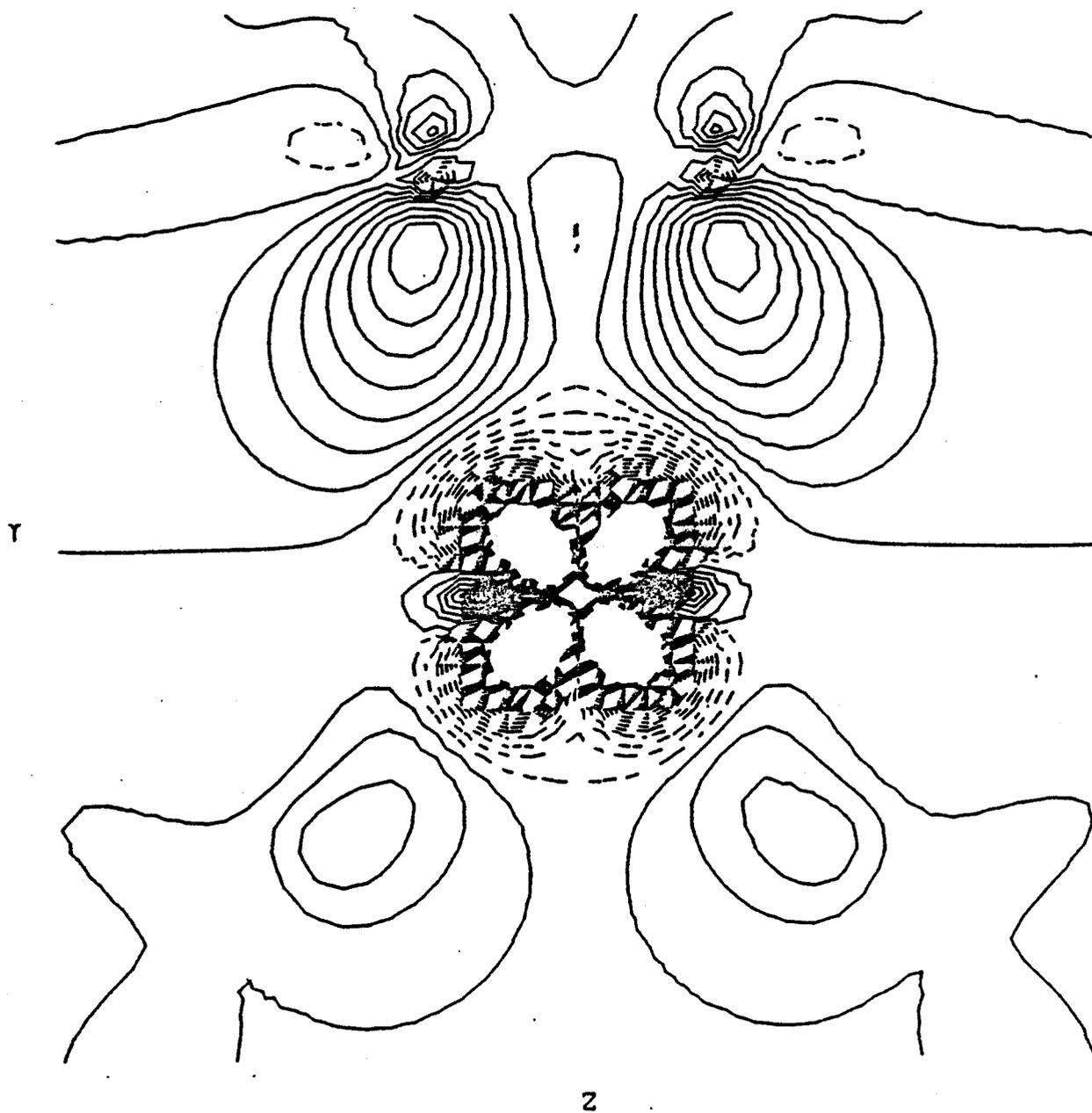


Figure IV-16 : Densité de déformation CI par rapport
aux 3 fragments $\text{Fe}(1)(\text{CO})_3 + \text{Fe}2(\text{CO})_3 + \text{C}_2\text{H}_2$
dans le plan (C7 , C8 , Fe1)

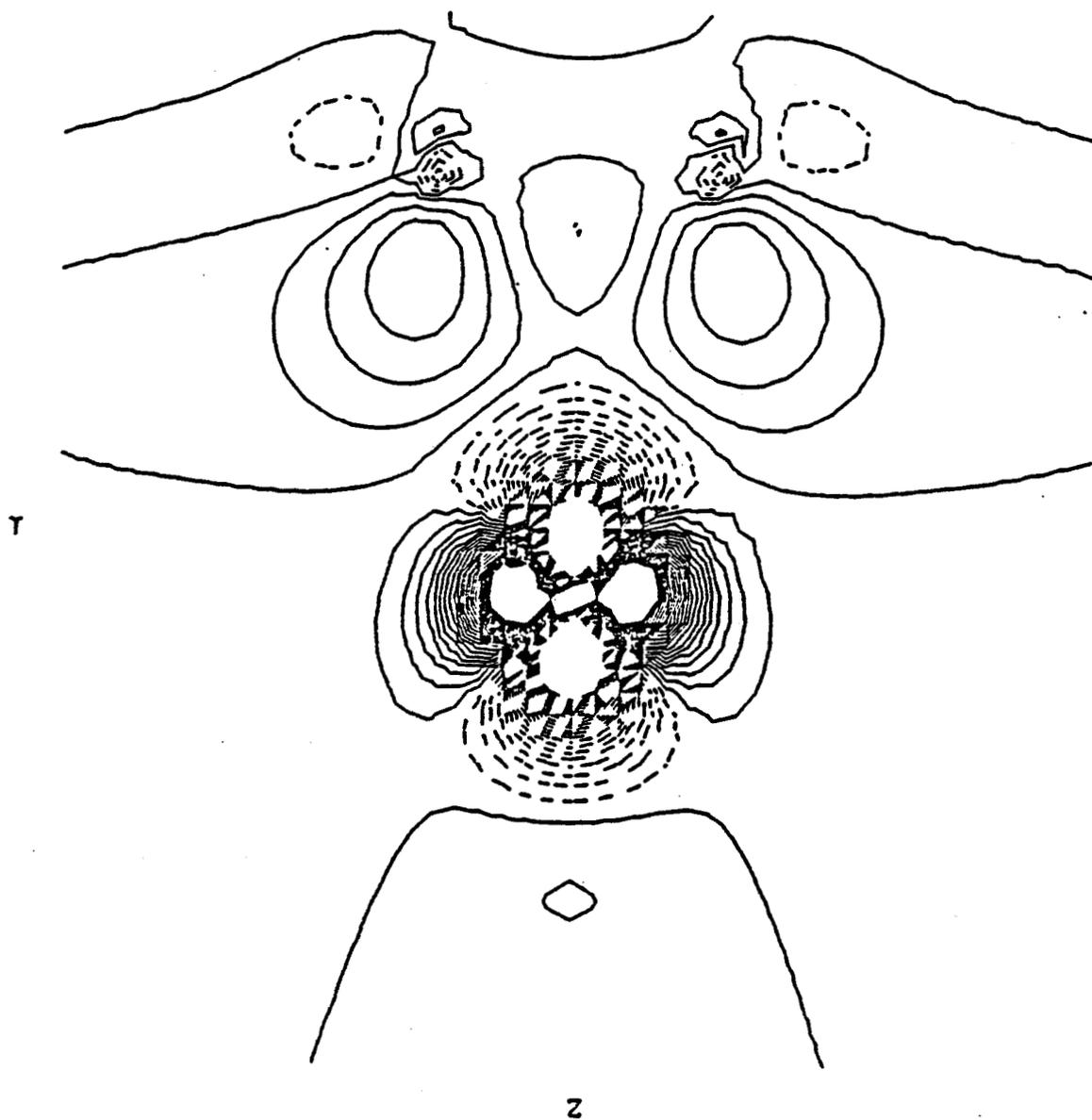
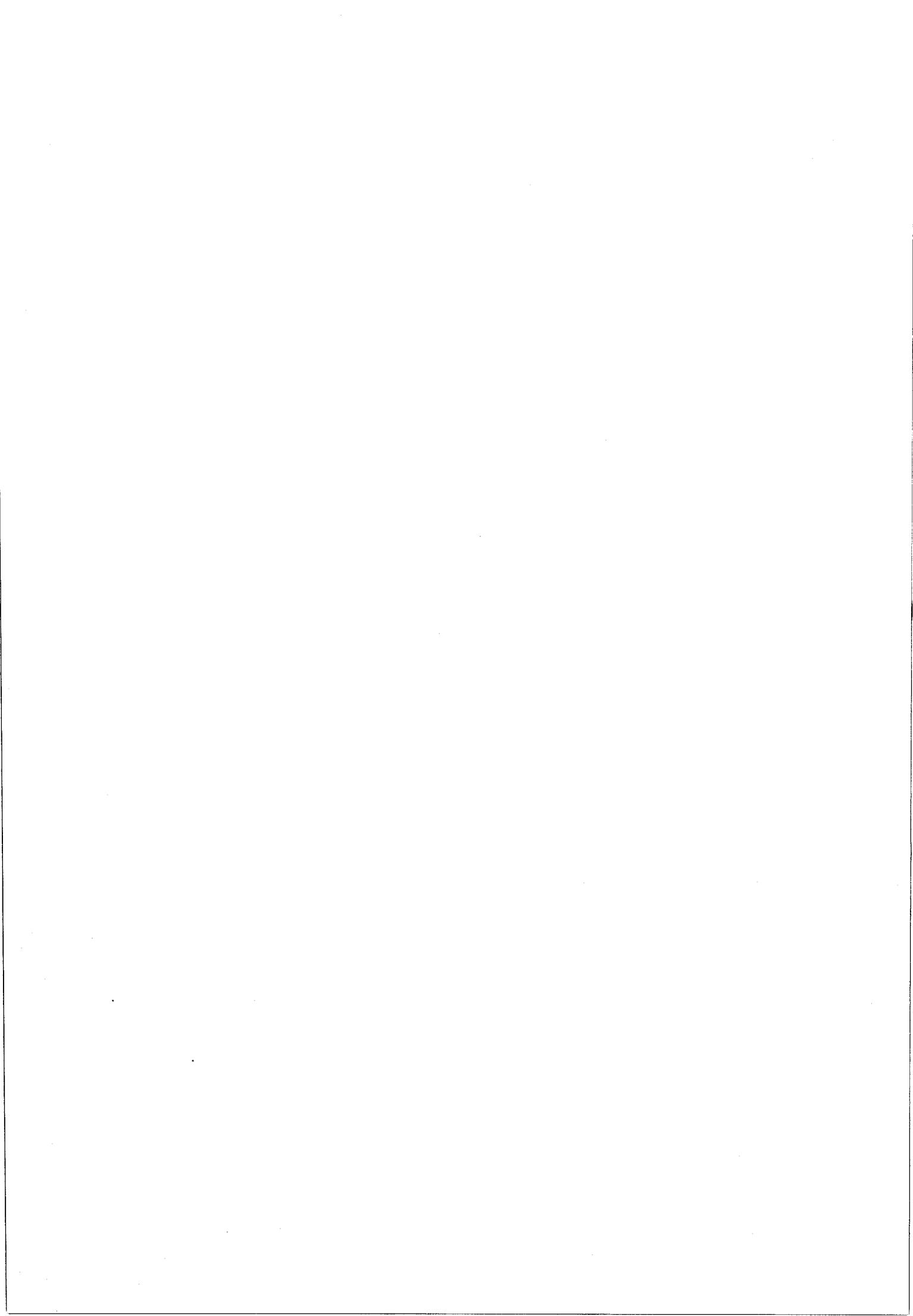


Figure IV-17 : Densité de déformation CI par rapport
aux 3 fragments $Fe(1)(CO)_3 + Fe(2)(CO)_3 + C_2 H_2$
dans le plan (C7 , C8 , Fe2)



Références du chapitre IV

Table internationale de cristallographie n° IV

N.K. Hansen, P. Coppens,

Acta cryst. (1978), A 34, 909-921.

A. Holladay, P. Leung, P. Coppens,

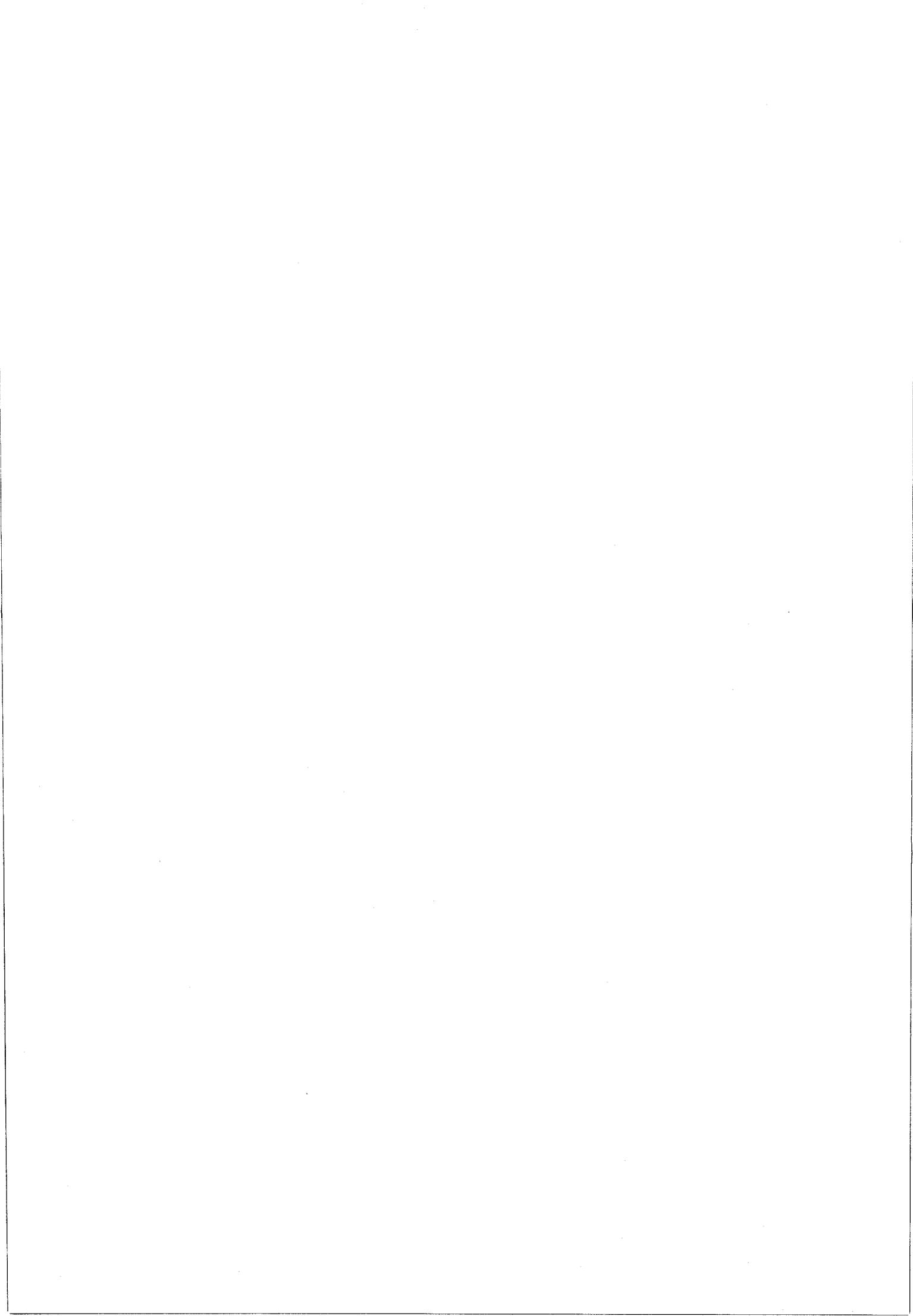
Acta cryst. (1983), A 34, 377-387.

M. Benard

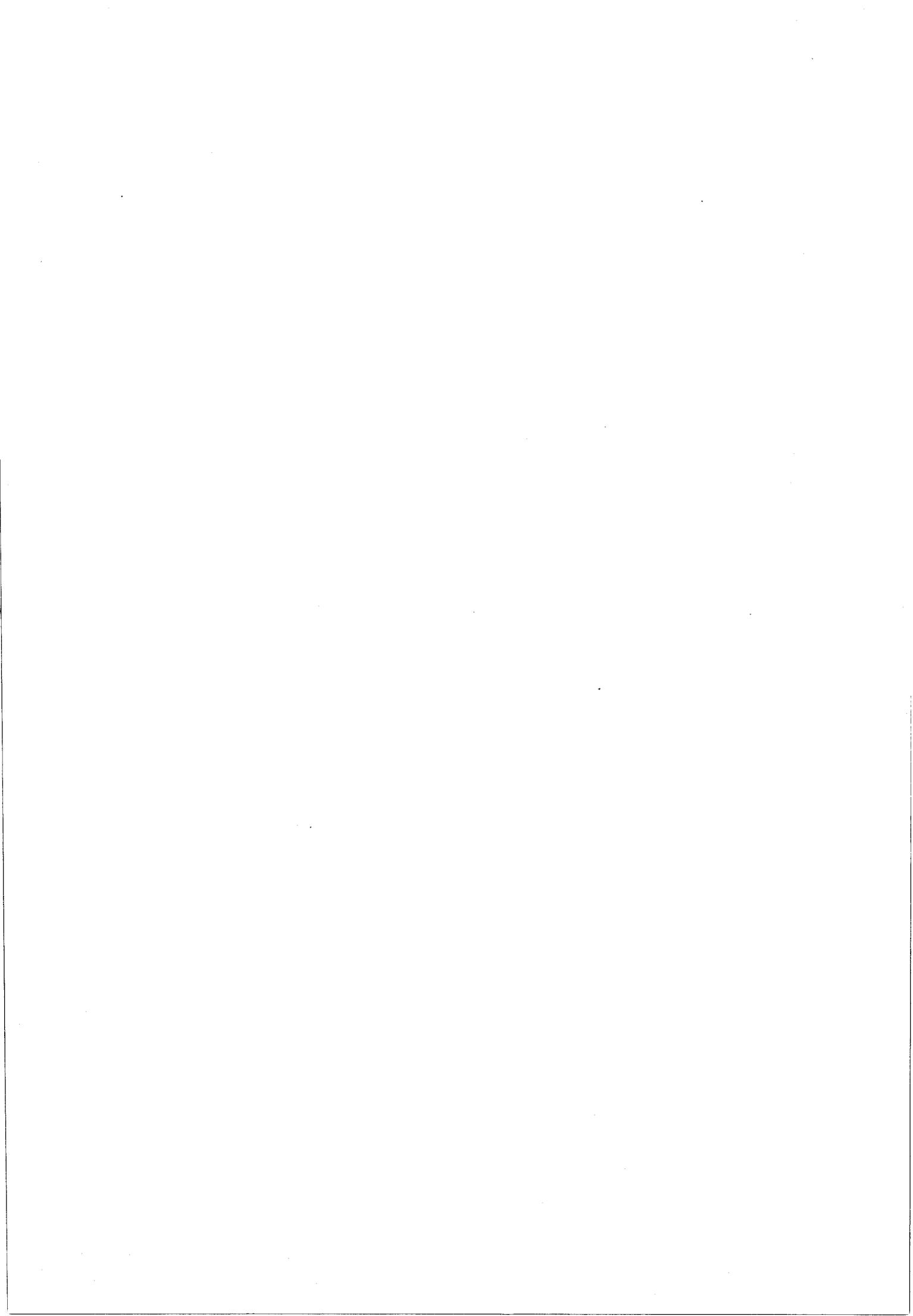
Communication privée (1987).

D.L. Thorn, R. Hoffman

Inorg. Chem. (1978), vol 17, 126.



CONCLUSION



Le travail présenté dans ce mémoire a pour but, de déterminer la densité électronique précise dans la molécule $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{R}_2$ avec $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ et de s'initier aux méthodes expérimentales de traitement des données, dans ce domaine. La technique expérimentale utilisée est celle de la diffraction des rayons X par un cristal de $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{R}_2$.

Nous avons constaté que l'obtention de la densité électronique à partir des intensités diffractées n'était pas directe et qu'un bon nombre d'étapes de traitements étaient nécessaires. Parmi celles-ci les corrections d'absorption, à partir de l'habitus cristallin utilisé, jouent un rôle très important. L'imprécision due à la non homogénéité du faisceau de rayons X incident est également un problème qu'il ne faut pas négliger. Vu toutes ces considérations, nous pouvons penser que l'erreur introduite sur les facteurs de structures n'excède pas 2,5 %, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'erreur communément admise pour une étude de densité électronique précise.

Nous avons vu précédemment (chapitre III) que le composé $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{R}_2$ diffère de celui contenant le cobalt par la perte de deux électrons et la présence d'une orbitale vide de symétrie a_2 . La présence de cette orbitale vide est à l'origine de la distorsion du pont acétylénique de $4,7^\circ$ et de la rotation du fragment $\text{Fe}(\text{CO})_3$. Ce composé a donc une structure beaucoup plus complexe que celui étudié précédemment [$\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{R}_2$]

Nous avons effectué des affinements X - XHO à partir desquels des cartes de déformation ont été obtenues. Ces cartes montrent tout d'abord qu'il n'existe pas d'échanges directes entre les deux atomes de Fer. Contrairement au composé $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{R}_2$ où une partie des interactions s'effectue directement entre les deux atomes de cobalt, les interactions responsables de la stabilisation du système $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{R}_2$ et de la courte distance $\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2$ (2,313 Å) se font uniquement par l'intermédiaire du ligand carbonyle $\text{C}_6 \text{O}_6$ (qui joue le rôle d'un semi-pont) et par le pont acétylénique (C_7, C_8)

Dans le cas du complexe $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{R}_2$, on constate la présence d'une liaison courbe entre les 2 atomes de cobalt dirigée du côté opposé de l'acétylène ; par contre le complexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{R}_2$ ne présente pas cette particularité.

Entre les atomes du carbone acétylénique, nous avons montré qu'il existe, comme dans le cas du cobalt, une accumulation de la densité électronique. Le pic

observé est fortement décentré à cause des contraintes géométriques du tétraèdre formé par les atomes de carbones acétylénique et les atomes métalliques.

Au niveau des carbonyles, la répartition de la densité électronique est la même pour les 2 composés ; par contre au niveau des atomes métalliques, on observe pour le composé $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 \text{R}_2$ quatre lobes qui représentent la densité des orbitales d ; et cette répartition concorde avec celle que l'on trouve dans la littérature.

Le modèle de déformation de Hansen et Coppens a été appliqué à notre complexe dans le but d'obtenir des informations plus quantitatives. 2 hypothèses ont été envisagées pour décrire la valence des atomes Fe. La première hypothèse suppose que l'atome Fe est neutre, par contre la 2ème considère que chaque atome Fe est chargé Fe^{2+} .

Pour les 2 modèles, les affinements multipolaires ont montré que le coefficient de contraction dilatation κ' relatif aux atomes Fe proche de 1, 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 Fer où la hauteur des pics est fortement élevée, ce qui est certainement dû à une erreur sur l'évaluation du facteur d'échelle.

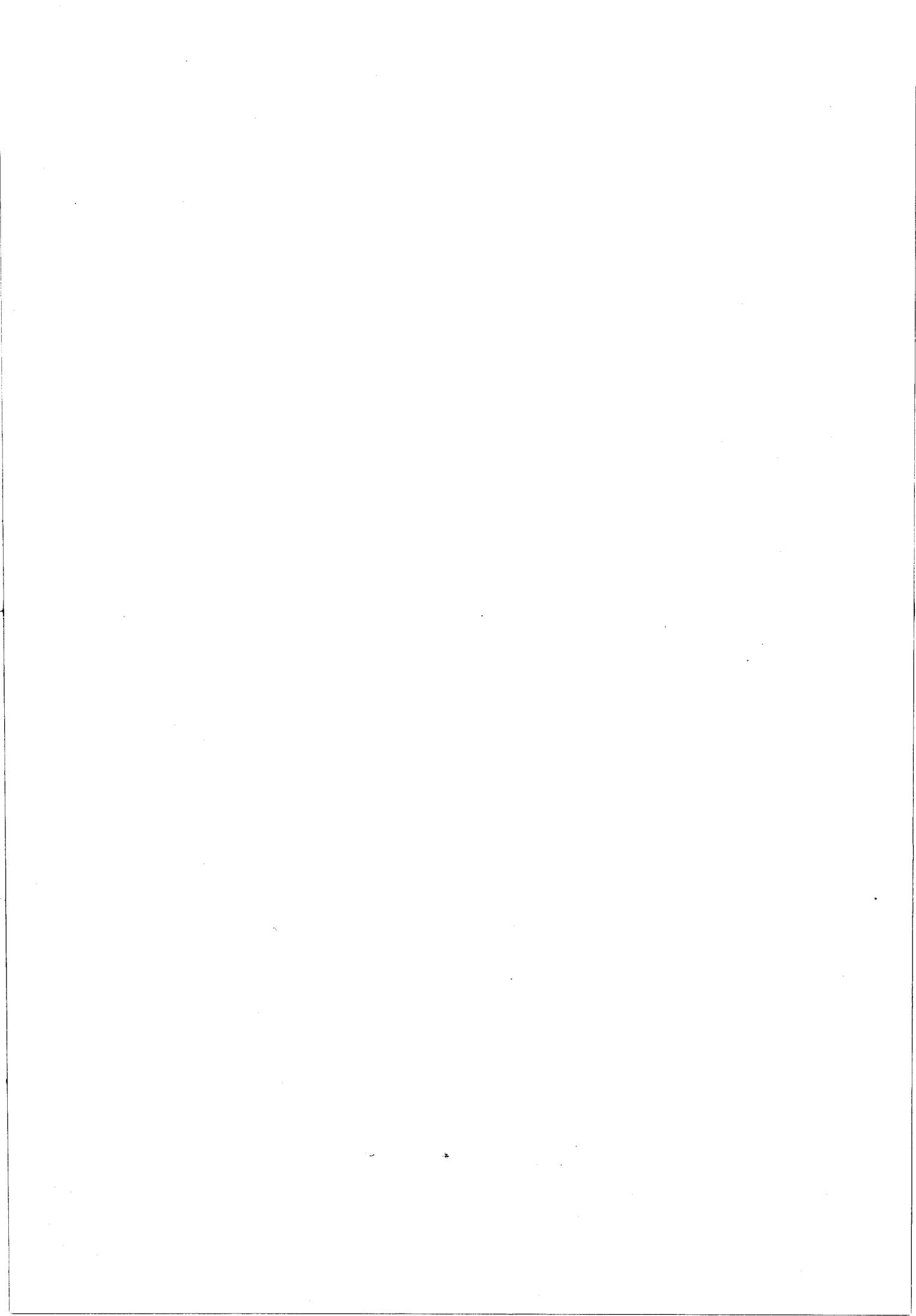
Des calculs ab-initio ont été effectués pour confirmer ces résultats. La densité de déformation par rapport à une superposition d'atomes isolés neutres et sphériques (promolécule d'Hirshfeld) a été utilement complétée par une distribution calculée par rapport aux 3 fragments $\text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{C}_2 \text{H}_2$. Les résultats obtenus concordent avec nos résultats dans la plupart des régions de la molécule ; on note toutefois une importante différence au niveau de l'orbitale dépeuplée de Fe_1 qui pointe vers l'orbitale Π^* du carbone semi pontant C_6 .

Les coefficients de population des différents multipoles, déterminés par affinements multipolaires, nous ont permis de calculer le peuplement des orbitales d des atomes de Fe : les résultats font apparaître un dépeuplement des orbitales $d_{x^2 - y^2}$ en contradiction avec les résultats théoriques. La différence de populations des orbitales d du Fe_1 et Fe_2 est nettement plus accentuée dans les calculs théoriques. Le désaccord important entre résultats expérimentaux et théoriques pourrait être dû aux contraintes imposées à la molécule (symétrie C_s) dans le calcul théorique.

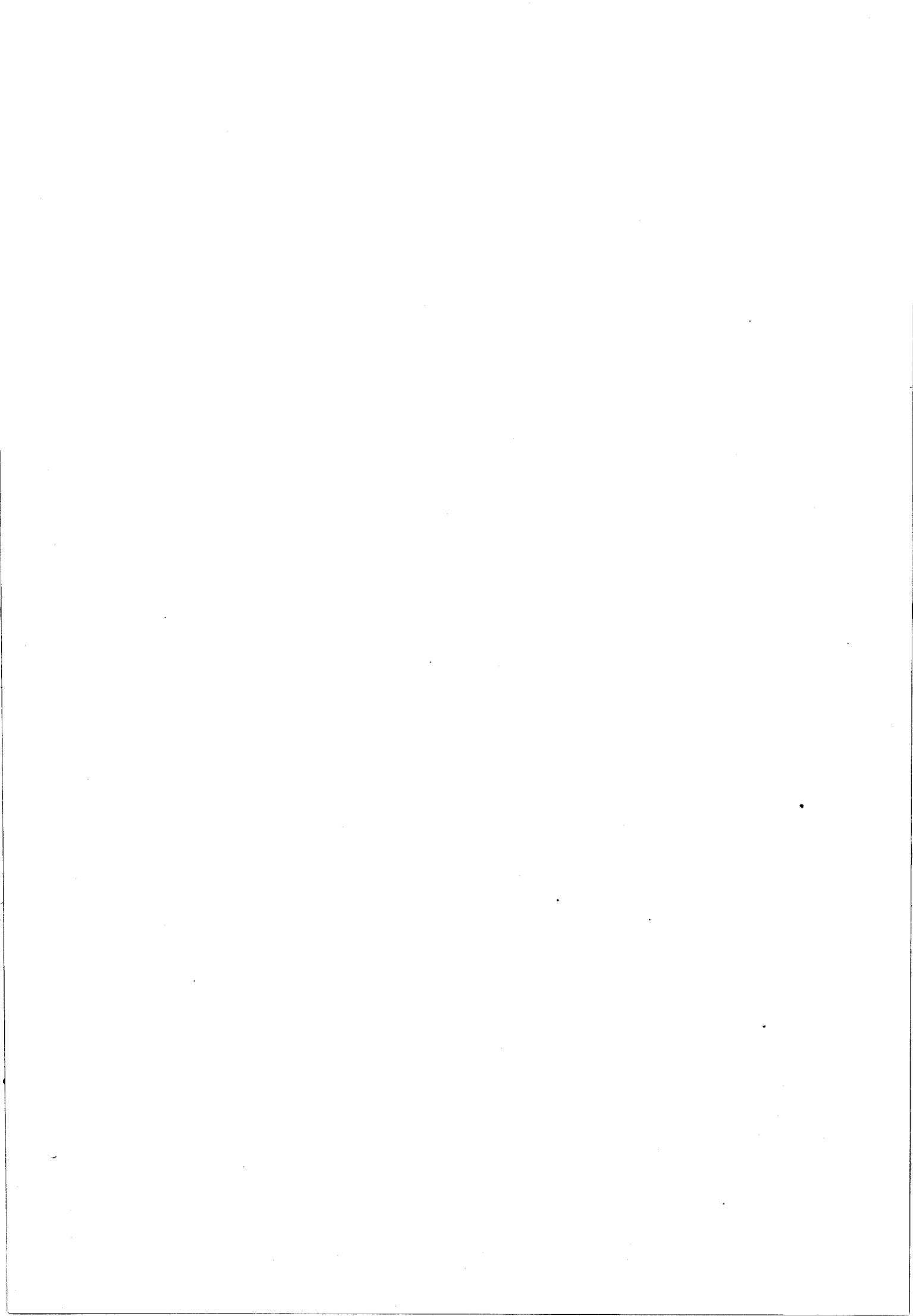
Nous nous sommes familiarisés avec le formalisme de Hansen et Coppens ou la densité électronique sur chaque atome est décrite par un développement multipolaire (chapitre II). Les fonctions radiales étant des fonctions de type de Slater. Comme une unique fonction de Slater ne donne pas une bonne représentation de la partie radiale de la densité électronique des électrons d, dans un dernier modèle, des fonctions radiales Hartree-Fock, modifiées par un paramètre κ furent utilisées pour les fonctions de Valence et de déformation de l'atome de Fe.

Les $\langle J_0 \rangle$, $\langle J_2 \rangle$, $\langle J_4 \rangle$ ont été pris dans la table internationale de cristallographie vol. n° 4.

Les cartes de densité ainsi obtenues ne montrent pas de différences significatives avec celles obtenues précédemment.



ANNEXE A



- Corrélation inter électronique - Interaction de configuration

Le modèle HF - SCF par son caractère monoélectronique ne contient pas l'interaction instantanée entre les électrons, il ne subissent la répulsion des électrons voisins qu'à travers un potentiel moyen "self-consistent". La différence entre l'énergie exacte tenant compte de ces interactions dans le cas non relativiste et l'énergie correspondant à la limite HF - SCF est l'énergie de corrélation. On peut remarquer néanmoins (Lowdin 1959, p. 217) que la représentation de la fonction d'onde du système par un déterminant de Slater tient compte, d'une certaine façon, de la corrélation entre deux électrons de même spin grâce à sa propriété d'antisymétrie. Par contre, la corrélation entre deux électrons de spins opposés n'est pas incluse. La méthode d'interaction de configuration CI essaie de décrire la corrélation électronique sans introduire explicitement la distance $r_{\mu\nu}$ entre les électrons μ et ν dans la fonction d'onde (M.C. Weeny et Sutcliffe (1969), p. 249).

Supposons que l'on dispose de $\frac{m}{2}$ orbitales moléculaires ϕ_j , formant un ensemble orthonormé complet de MO, pour répartir les n électrons de la molécule au lieu des $\frac{n}{2}$ du calcul Hartree-Fock ($m > n$). De nombreux déterminants tel que celui de l'équation (II-76, chapitre II) deviennent alors possibles selon le choix de l'ensemble des n spin - orbitales parmi m . Chaque ensemble choisi est appelé à une configuration car il correspond à une façon de répartir les électrons dans les orbitales.

L'idée de la méthode CI est de représenter la fonction d'onde électronique par une combinaison linéaire de configurations (principe de superposition). On écrit (Lowdin (1959), p. 260)

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{k_1 < k_2 < \dots < k_m} C(k_1, k_2, \dots, k_n) \text{dct } \Phi_{k_1} \cdot \Phi_{k_2} \cdot \Phi_{k_n} \quad (\text{A-1})$$

avec $\vec{x}_1 = (\vec{r}_1, \sigma_1)$, $\vec{x}_2 = (\vec{r}_2, \sigma_2)$.

k_1, k_2, \dots, k_n sont les numéros des spin - orbitales choisies pour chaque configuration. Pour ne pas faire intervenir plus d'un déterminant par configuration, on impose la condition $k_1 < k_2 < \dots < k_n$.

Si la fonction :

$$\psi_k(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \Phi_{k_1} \cdot \Phi_{k_2} \cdot \dots \cdot \Phi_{k_n} \} \quad (\text{A-2})$$

est le déterminant de Slater correspondant à une configuration ordonnée, on peut écrire (A-1) de manière équivalente :

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) = \sum_k C_k \cdot \psi_k(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) \quad (\text{A-3})$$

Cette fonction est sous forme d'une combinaison linéaire, par conséquent l'application du principe variationnel conduit au système homogène :

$$\sum_{L=0}^{\infty} (H_{kL} - E \delta_{kL}) C_L = 0 \quad k = 1, 2, \dots, \infty \quad (\text{A-4})$$

et à l'équation séculaire :

$$\det \{ H_{kL} - \delta_{kL} E \} = 0$$

En principe le système orthonormé complet de MO contient un nombre infini de fonctions ($m \rightarrow \infty$). Dans la pratique de la méthode CI, on se limite aux $\frac{m}{2}$ MO données par le calcul LCAO - MO - SCF (chapitre II) (n spin - orbitales occupées et $(m - n)$ spin - orbitales virtuelles, $\frac{m}{2}$ étant le nombre d'AO de la base LCAO). Les déterminants ψ_k de l'équation (A-2) correspondant dans ce cas à des configurations où k électrons sont passés de k MO de l'état fondamental (spin - orbitales) à k MO virtuelles. On dit qu'il s'agit d'une configuration k - excitée (mono, di, tri, ... k - excitée). La fonction d'onde s'écrit (Green (1974), p. 186) :

$$\psi = C_0 \psi_0 + \sum C_i^a \cdot \psi_i^a + \sum C_{ij}^{ab} \cdot \psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (\text{A-6})$$

où ψ_{ij}^{ab} par exemple est le déterminant ψ_0 dans lequel les MO Φ_i et Φ_j (i et $j < n$) ont été remplacées par Φ_a et Φ_b ($n < (a, b) < m$).

La valeur moyenne d'un opérateur Ω est donnée par :

$$\begin{aligned} \langle \psi | \Omega | \psi \rangle &= C_0^2 \langle \psi_0 | \Omega | \psi_0 \rangle + 2 \sum C_0 C_i^a \langle \psi_0 | \Omega | \psi_i^a \rangle \\ &+ \sum C_i^a \cdot C_j^b \langle \psi_i^a | \Omega | \psi_j^b \rangle + \\ &2 \sum C_i^a \cdot C_{jk}^{bc} \langle \psi_i^a | \Omega | \psi_{jk}^{bc} \rangle + \\ &\sum C_{ij}^{ab} \cdot C_{kl}^{cd} \langle \psi_{ij}^{ab} | \Omega | \psi_{kl}^{cd} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{A-7})$$

Si Ω est le hamiltonien, le théorème de Brillouin généralisé (Lowdin (1959) p. 284) entraîne :

$$\langle \psi_0 | H | \psi_i^a \rangle = 0 \quad (\text{A-8})$$

entraînant la disparition du terme $2 \sum C_0 \cdot C_i^a \langle \psi_0 | \Omega | \psi_i^a \rangle$ dans l'équation (A-7); La valeur des coefficients C_i^a est généralement faible ; en pratique, on obtient habituellement des ordres de grandeurs de 0,1 pour les C_{ij}^{ab} et de 0,01 pour les C_i^a .

En négligeant les infiniments petits d'ordre élevé, l'équation (A-7) devient :

$$\langle \psi | \Omega | \psi \rangle = C_0^2 \langle \psi_0 | \Omega | \psi_0 \rangle + \sum C_{ij}^{ab} \cdot C_{kl}^{cd} \langle \psi_{ij}^{ab} | H | \psi_{kl}^{cd} \rangle \quad (\text{A-9})$$

Dans la méthode CI, le principe variationnel est appliqué en faisant varier les coefficients C_k de l'équation (A-3), les déterminants ψ_k étant maintenus à leur valeur HF - SCF. On peut améliorer la méthode (Mc Weeny and Sutcliffe (1969) p 141) en faisant varier simultanément les C_k et les MO dans un même schéma self-consistent.

Analyse de population de Mulliken

Reprenons l'équation (II-93, Chapitre II) en changeant la notation de manière à expliciter l'appartenance de la $p^{\text{ème}}$ AO à l'atome r , l'indice k représentant la $K^{\text{ème}}$ AO de cet atome (si la base est minimum r_k se réduit à r) :

$$\phi_i = \sum_{r,K} a_{r,k}^i \cdot \chi_{r,k} \quad (\text{A-10})$$

le symbole $\sum_{r,K}$ signifie qu'il faut sommer sur tous les atomes r et pour chaque atome, sur toutes les AO K . En supposant les AO réelles, la densité électronique ρ dans la molécule s'écrit :

$$\rho = \sum_i^{\text{occ}} N_i \cdot \sum_{r,k} a_{r,k}^i \cdot a_{s_1}^i \cdot \chi_{r,k} \cdot \chi_{s_1} \quad (\text{A-11})$$

N_i est le nombre d'occupation de la $i^{\text{ème}}$ MO.

Mulliken (1955), (1962) analyse cette densité électronique en introduisant les grandeurs suivantes :

- Population de recouvrement entre l'orbitale k sur l'atome r et l'orbitale l sur l'atome s, pour la i^{ème} MO.

$$n(i, r_k, s_l) = 2 N_i \cdot a_{r_k}^i \cdot a_{s_l}^i \cdot S_{r_k, s_l} \quad (\text{A-12})$$

avec :

$$S_{r_k, s_l} = \langle \chi_{r_k} | \chi_{s_l} \rangle = \text{intégrale de recouvrement}$$

et avec : $r \neq s$ (A-13)

- Population de recouvrement réduite entre les atomes r et s

On l'obtient en sommant les populations de recouvrement $n(i, r_k, s_l)$ sur les AO K et l et sur les i MO :

$$n(r, s) = \sum_i \cdot \sum_k \cdot \sum_l n(i, r_k, s_l) \quad (\text{A-14})$$

La population $n(r, s)$ est souvent interprétée comme la charge électrique "contenue" dans la liaison ou encore comme une mesure de la force de la liaison.

- Population atomique de l'orbitale k de l'atome r, dans la MO i

$$N(i, r_k) = N_i \cdot a_{r_k}^i \cdot \sum_{s=1}^{\sigma} S_{r_k, s_l} \cdot a_{s_l}^i \quad (\text{A-15})$$

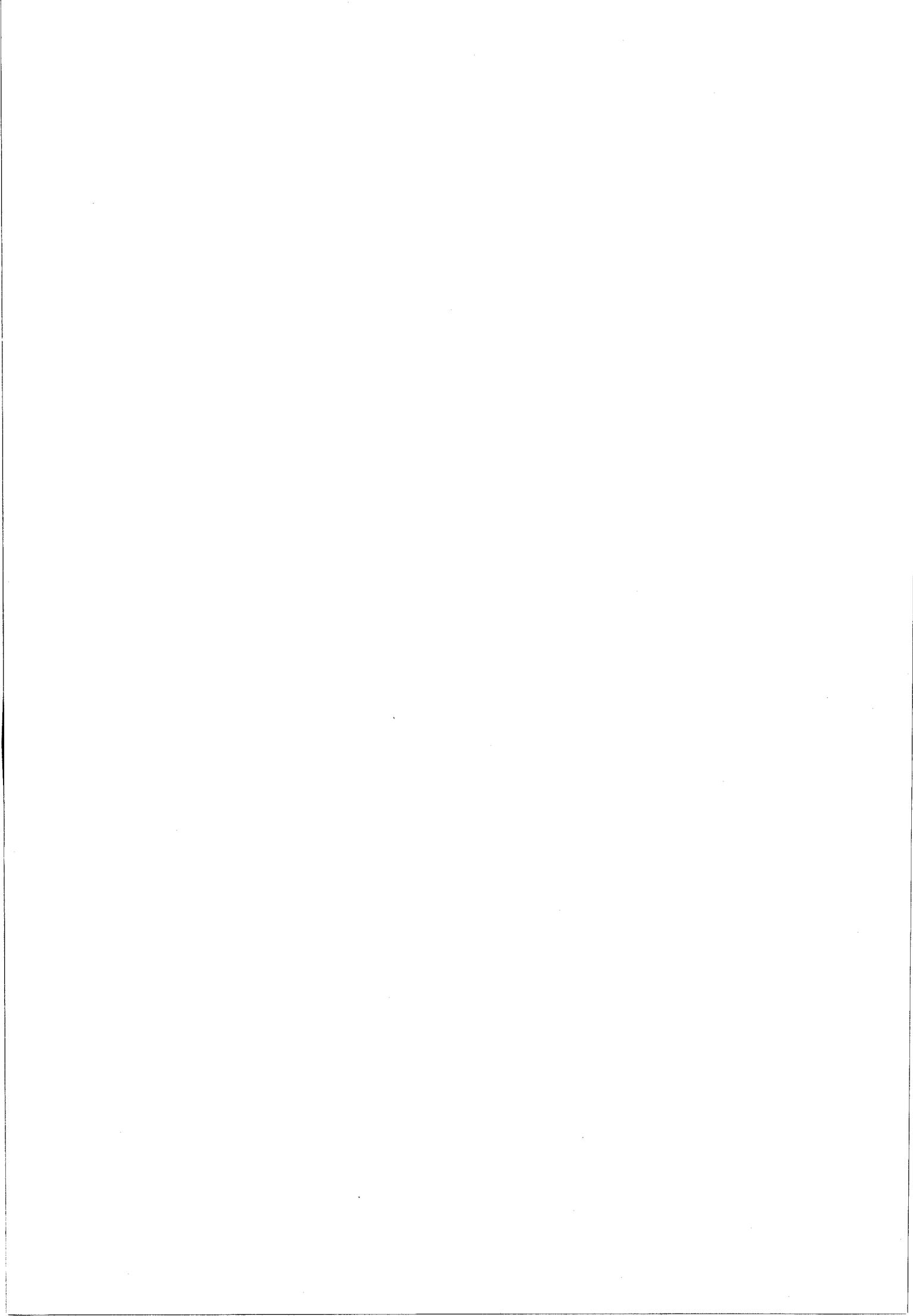
- Population atomique totale de l'orbitale K de l'atome r :

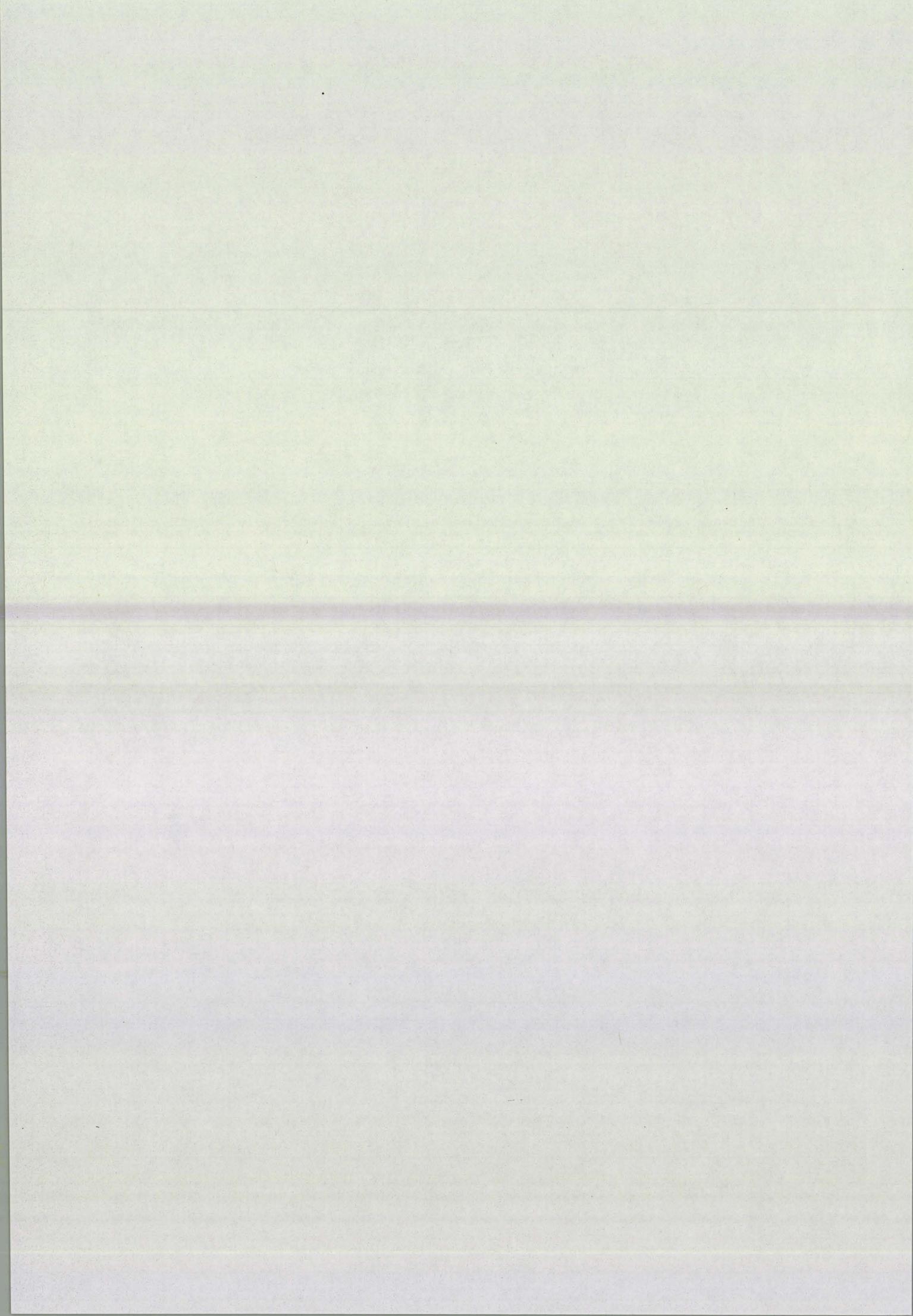
$$q(r_k) = \sum_i N(i, r_k) \quad (\text{A-16})$$

$q(r_k)$ est aussi appelé, charge totale dans l'AO r_k

- Charge atomique brute de l'atome r

$$Q(r) = \sum_k q(r_k) \quad (\text{A-17})$$





Références de l'Annexe A

P.O. LOWDIN (1959)

Advances in chemical physics, vol. 2

R. Mc WEENY and B.T. SUTCLIFFE (1969)

"Methods of Molecular Quantum chemistry", Academic Press

S. GREEN (1974)

Advances in chemical Physics, vol. 25, 179-209

R.S. MULLIKEN (1955)

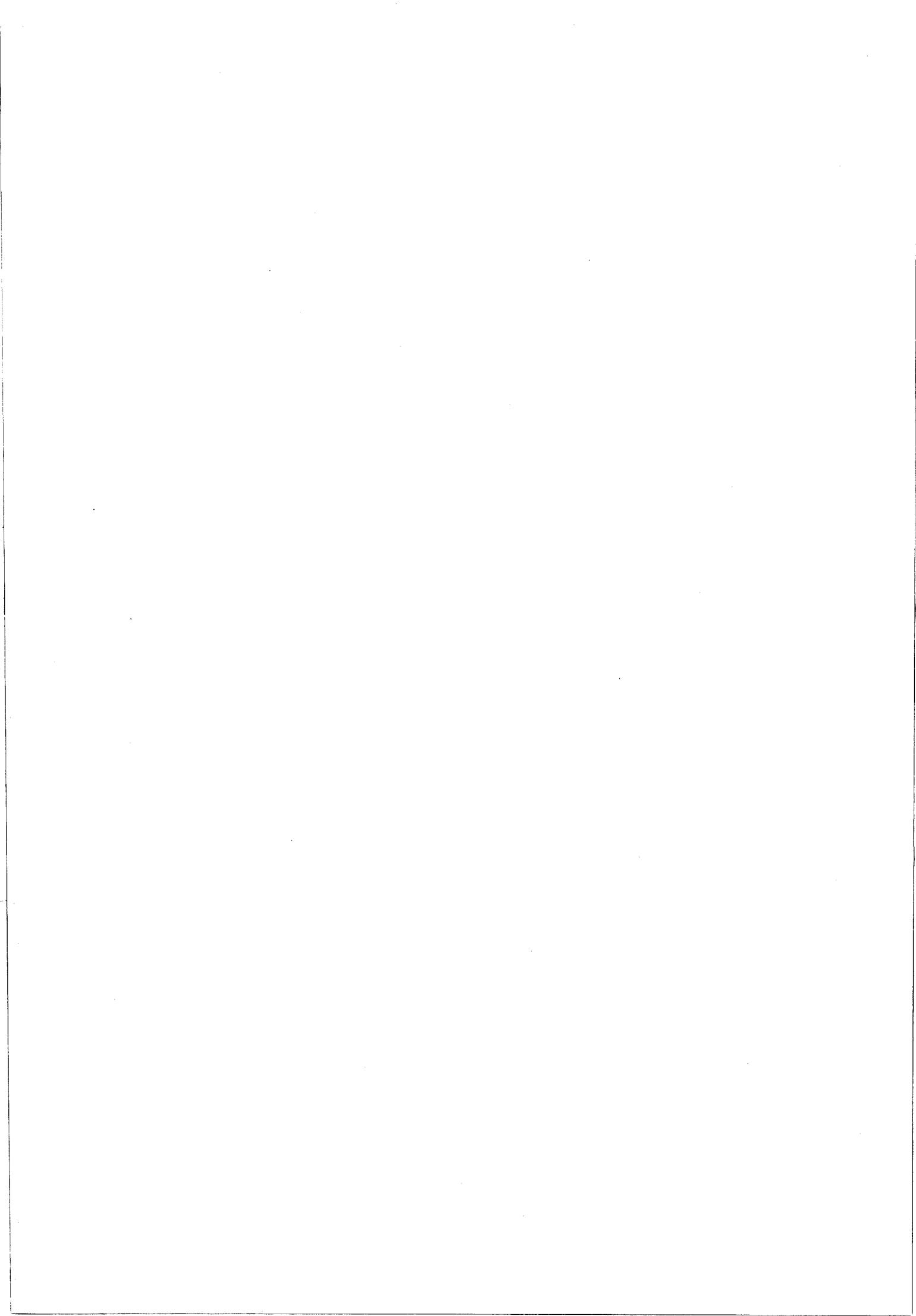
J. Chem. Phys. 23, 1833

R.S. MULLIKEN (1962)

J. Chem. Phys., 36, 3, 428



ANNEXE B



- Polynômes de Legendre - harmoniques sphériques

- Polynômes de Legendre associés

On appelle polynômes de Legendre associé, la fonction $P_l^m(\cos \theta)$

($0 \leq \theta \leq \pi$), solution de l'équation différentielle :

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \sin \theta \cdot \frac{d}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} + l(l+1) \right\} P_l^m(\cos \theta) = 0$$

et, on peut écrire en posant $u = \cos \theta$ ($-1 \leq u \leq 1$)

$$\left\{ \frac{d}{du} (1-u^2) \cdot \frac{d}{du} - \frac{m^2}{1-u^2} + l(l+1) \right\} P_l^m(u) = 0$$

Ces polynômes de Legendre associés, ont les propriétés suivantes :

$$P_l^m(u) = (1-u^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{du^m} P_l(u) ; \quad l = 0, \dots \quad \text{et} \quad m = 0, 1, \dots, l$$

$$P_l(u) = P_l^0(u) = \frac{1}{2^l l!} \cdot \frac{d^l}{du^l} (u^2 - 1)^l$$

On a donc :

$$P_l^m(u) = \frac{(1-u^2)^{m/2}}{2^l l!} \cdot \frac{d^{l+m}}{du^{l+m}} (u^2 - 1)^l$$

et :

$$\int_{-1}^1 P_k^m(u) \cdot P_l^m(u) du = \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{kl}$$

et ils satisfont aux relations de récurrence :

$$(2l+1) u \cdot P_l^m = (l+1-m) P_{l+1}^m + (l+m) P_{l-1}^m$$

$$(1-u^2) \cdot \frac{d}{du} P_l^m = -l \cdot u \cdot P_l^m + (l+m) P_{l-1}^m$$

$$= (l+1) u \cdot P_l^m - (l+1-m) P_{l+1}^m$$

On a en particulier :

$$P_l^m(1) = \delta_{m,0}$$

$$P_l^m(-1) = (-1)^l \cdot \delta_{m,0}$$

$$P_l^m(0) = \begin{cases} (-1)^p \cdot \frac{(2p+m)!}{2^l p! (p+m)!} & \text{si } l - m = 2p \\ 0 & \text{si } l - m = 2p + 1 \end{cases}$$

- harmoniques sphériques

Ce sont les fonctions propres communes aux opérateurs \hat{L}^2 et \hat{L}_z :

$$\begin{cases} \hat{L}^2 \cdot Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \\ \hat{L}_z \cdot Y_l^m(\theta, \phi) = m \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \end{cases}$$

avec $l = 0, 1, \dots$ et $-l \leq m \leq l$. Elles satisfont les relations d'orthonormalisation et de fermeture ($d\Omega = \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi$, angle solide élémentaire).

$$\begin{aligned} \int Y_l^{m*} \cdot Y_l^{m'} \cdot d\Omega &= \int_0^{2\pi} d\phi \cdot \int_0^\pi \sin \theta \cdot d\theta \cdot Y_l^{m*}(\theta, \phi) \cdot Y_l^{m'}(\theta, \phi) \\ &= \delta_{m,m'} \cdot \delta_{ll'} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} \cdot \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta, \phi) \cdot Y_l^m(\theta', \phi') &= \frac{\delta(\theta - \theta') \cdot \delta(\phi - \phi')}{\sin \theta} \\ &= \delta(\Omega - \Omega') \end{aligned}$$

et forment donc un système orthonormal complet de fonctions de carré sommable sur la sphère de rayon 1.

On a pour les $Y_l^m(\theta, \phi)$ les relations de récurrence :

$$\begin{aligned} l_{\pm} Y_l^m &= [l(l+1) - m(m \pm 1)]^{1/2} \cdot Y_l^{m \pm 1} = [(l \mp m)(l + 1 \pm m)]^{1/2} Y_l^{m \pm 1} \\ \cos \theta \cdot Y_l^m &= \left[\frac{(l+1+m)(l+1-m)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} Y_{l+1}^m + \left[\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)} \right]^{1/2} \cdot Y_{l-1}^m \end{aligned}$$

et d'autre part,

Harmoniques sphériques et coefficients de normalisation associés

Ordre l	Symbole (l, m)	Fonction angulaire	Facteurs de normalisation de		
			la densité	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			
	30	$z(2z^2 - 3(x^2 + y^2))$			$\frac{10}{13\pi}$
31+	$x(4z^2 - (x^2 + y^2))$	*			$(21/32\pi)^{1/2}$
3	31-	$y(4z^2 - (x^2 + y^2))$	*	$(105/16\pi)^{1/2}$	
	32+	$z(x^2 - y^2)$	1		
	32-	2xyz	1		
	33+	$x(x^2 - 3y^2)$	$4/3\pi$		$(35/32\pi)^{1/2}$
	33-	$y(y^2 - 3x^2)$	$4/3\pi$		
	40	$8z^4 - 24z^2(x^2 + y^2) + 3(x^2 + y^2)^2$	**		$(9/256\pi)^{1/2}$
4	41+	$xz(4z - 3(x^2 + y^2))$	$\frac{735}{512\sqrt{7} - 196}$	$(45/32\pi)^{1/2}$	
	41-	$yz(4z - 3(x^2 + y^2))$	$\frac{105\sqrt{7}}{4(136 + 28\sqrt{7})}$	$(45/64\pi)^{1/2}$	
	42+	$(x^2 - y^2)(6z^2 - (x^2 + y^2))$			
	42-	$2xy(6z^2 - (x^2 + y^2))$	$5/4$	$(315/32\pi)^{1/2}$	
	43+	$xz(x^2 - y^2)$			
	43-	$yz(y^2 - x^2)$	$15/32$	$(315/256\pi)^{1/2}$	
	44+	$x^4 - 6x^2y^2 + y^4$			
	44-	$4xy(x^2 - y^2)$			

$$[\text{Arc tg}(2) + \frac{14}{5} - \frac{\pi}{4}]^{-1}$$

$$[\{14(A_-^5 - A_+^5) + 20(A_+^3 - A_-^3) + 6(A_- - A_+)\} 2\pi]^{-1} \quad \text{avec} \quad A_{\pm} = \left(\frac{30 \pm \sqrt{480}}{70} \right)^{1/2}$$

$$Y_1^m(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-)^l \cdot Y_1^m(\theta, \phi)$$

$$Y_1^{m*}(\theta, \phi) = (-)^m \cdot Y_1^{-m}(\theta, \phi)$$

$$Y_1^m(\theta, \phi) = (-)^m \left[\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2} \cdot P_1^m(\cos \theta) \cdot e^{im\phi}; m \geq 0$$

- Relations de composition des harmoniques sphériques

En introduisant les symboles "3 J" de Wigner on peut écrire les coefficients de Clebsch - Gordon.

$$\begin{pmatrix} L_1 & L_2 & J \\ & & M \end{pmatrix} = \frac{(-)^{L_1-L_2+M}}{2J+1} \langle L_1 L_2 M_1 M_2 | L_1 L_2 J M \rangle$$

et $\langle L_1 L_2 M_1 M_2 | L_1 L_2 J M \rangle \neq 0$ si et seulement si :

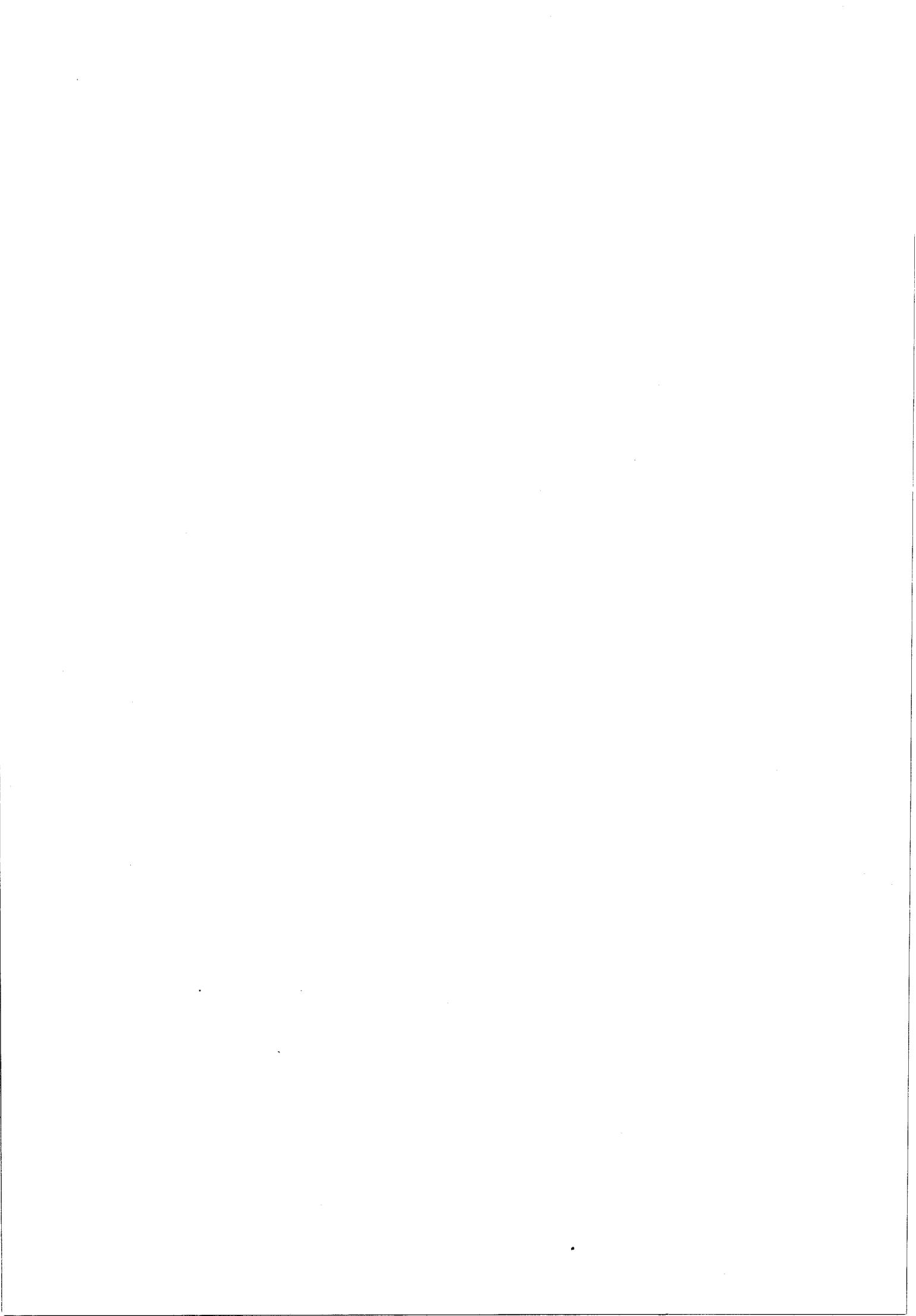
$$|L_1 - L_2| \leq J \leq L_1 + L_2 \quad \text{et} \quad M = M_1 + M_2$$

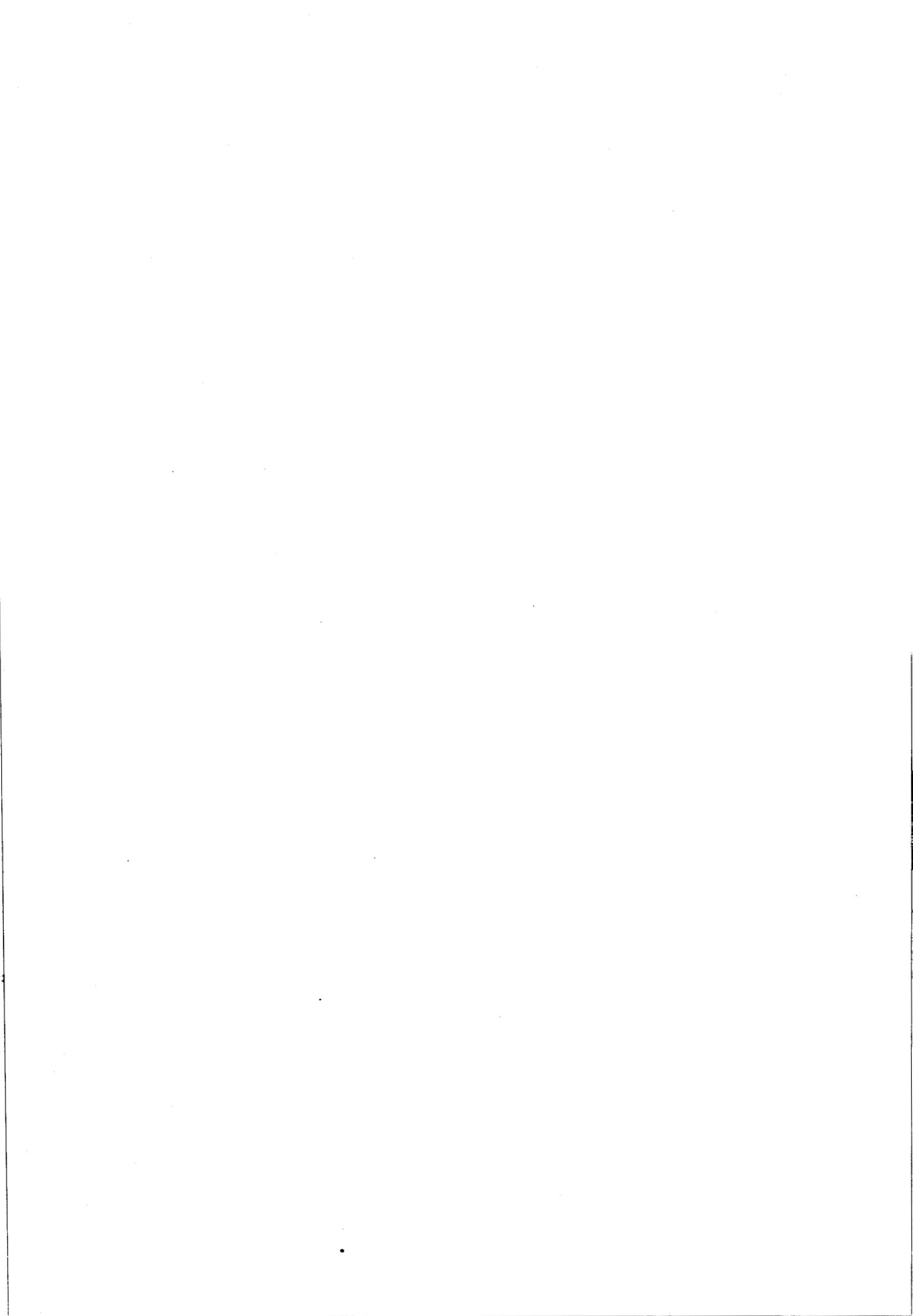
$$\int d\Omega Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) \cdot Y_{l_3}^{m_3}(\Omega) = \left[\frac{(2l_1+1) \cdot (2l_2+1) \cdot (2l_3+1)}{4\pi} \right]^{1/2}$$

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

$$Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) \cdot Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \sum_{m=-l}^l (-)^m \left[\frac{(2l_1+1) \cdot (2l_2+1) \cdot (2l+1)}{4\pi} \right]^{1/2}$$

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \cdot Y_l^{-m}(\Omega)$$





ANNEXE C

Population des multipôles P_{lm}

REVUE C

Population des multiples Tm

Population des multiples $P_{lm\pm}$ ($J^2 \pm$)

atomes	1 1 ⁺	1 1 ⁻	1 0	2 0	2 1 ⁺	2 1 ⁻	2 2 ⁺	2 2 ⁻	3 0	3 1 ⁺	3 1 ⁻	3 2 ⁺	3 2 ⁻	3 3 ⁺	3 3 ⁻	4 0	4 1 ⁺
Fe1	0	0.008	0.136	0.262	0.000	0.013	-0.299	0.000	0.073	0.000	-0.153	-0.036	0.000	0.000	-0.058	-0.042	0.00
Fe2	0	0.038	0.138	0.238	0.000	0.067	-0.278	0.000	0.046	0.000	-0.222	0.079	0.000	0.000	0.015	0.039	0.00
C1	0.019	0.071	-0.583	0.433	0.030	-0.013	-0.125	0.053	-0.148	-0.024	0.020	0.019	-0.044	-0.040	0.015	0.000	0.00
O1	-0.065	0.110	0.415	0.231	0.069	-0.075	-0.120	-0.043	0.040	0.020	-0.227	-0.026	-0.055	-0.004	-0.068	0.000	0.00
C2	-0.155	0.288	-0.568	0.363	0.026	-0.033	-0.096	-0.126	0.109	-0.021	0.265	0.146	0.073	0.139	-0.034	0.000	0.00
O2	0.264	-0.116	0.408	0.295	-0.164	-0.075	-0.028	0.085	-0.128	-0.016	-0.137	-0.058	0.046	-0.071	-0.048	0.000	0.00
C3	-0.029	0.121	-0.524	0.321	0.065	-0.013	0.010	-0.012	0.134	-0.077	0.190	-0.047	0.044	-0.080	0.024	0.000	0.00
O3	-0.062	-0.021	0.497	0.212	0.144	-0.132	0.011	-0.011	0.083	-0.043	-0.049	0.099	0.052	0.015	-0.017	0.000	0.00
C4	0.188	-0.014	-0.539	0.188	0.169	-0.067	0.103	0.075	0.043	0.149	0.143	0.015	-0.063	0.015	-0.017	0.000	0.00
O4	0.066	-0.137	0.452	0.148	0.172	0.070	-0.066	-0.053	0.043	0.120	0.026	-0.044	-0.086	0.047	0.020	0.000	0.00
C5	0.042	0.023	-0.324	0.428	-0.028	0.042	0.070	0.074	0.162	-0.004	-0.054	0.034	-0.054	-0.061	0.048	0.000	0.00
O5	0.021	-0.068	0.348	0.246	-0.043	-0.042	-0.090	-0.048	0.069	-0.036	0.034	-0.026	0.048	-0.019	0.033	0.000	0.00
C6	0.032	0.170	-0.744	0.513	-0.067	-0.090	-0.143	-0.095	-0.023	-0.160	-0.088	-0.013	0.075	-0.003	-0.001	0.045	0.00
O6	-0.036	-0.077	0.513	0.252	0.043	0.042	0.154	0.162	0.104	0.072	0.178	0.017	-0.029	-0.009	-0.016	0.000	0.00
C7	0.036	0.183	0.308	0.070	-0.050	-0.143	-0.190	-0.076	0.174	-0.030	-0.117	0.180	-0.037	0.147	-0.087	0.000	0.00
O7	-0.100	0.051	-0.308	-0.062	0.106	-0.065	0.142	0.099	-0.104	0.024	-0.164	0.012	0.013	0.067	0.145	0.000	0.00
C10	0.010	0.029	0.194	0.191	-0.040	-0.127	0.142	-0.004	0.064	-0.094	0.195	-0.006	0.048	0.121	0.119	0.000	0.00
C11	0.002	0.098	-0.036	0.191	0.069	-0.156	0.142	0.058	0.167	-0.030	0.195	0.048	0.020	-0.121	0.119	0.000	0.00
C12	0.051	0.042	-0.168	-0.028	0.012	-0.046	0.039	-0.010	0.122	0.057	0.021	-0.072	-0.054	-0.393	-0.007	0.000	0.00
C13	0.070	0.116	-0.111	-0.187	-0.153	0.112	-0.048	-0.010	0.109	-0.086	-0.440	0.027	-0.174	0.047	-0.087	0.000	0.00
C14	0.030	-0.066	-0.246	-0.035	0.030	0.210	-0.081	0.186	0.036	0.069	0.114	-0.028	-0.033	0.133	0.241	0.000	0.00
C15	0.139	-0.066	-0.055	0.083	0.003	-0.024	-0.027	-0.048	0.149	0.045	0.070	0.062	0.066	0.008	0.098	0.000	0.00
C16	0.038	-0.046	-0.034	0.087	0.069	0.006	-0.201	0.051	0.214	0.059	0.172	0.022	0.022	-0.196	-0.073	0.000	0.00
Hydrog	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00

TITRE : DENSITE ELECTRONIQUE DU COMPOSE : μ - DITER-BUTYLACETYLENE
HEXACARBONYLE DI-FER : ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

L'étude présentée a pour objet la détermination de la densité électronique précise du composé organométallique binucléaire $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{C}_2 [\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$. Elle est le prolongement de travaux antérieurs sur des organométalliques du même type renfermant, soit du Cobalt, soit du Nickel.

La détermination expérimentale et théorique de la distribution de la densité de charge apparaît potentiellement utile pour la compréhension des structures électroniques des complexes métalliques, contenant des métaux de transitions, dans lesquels les mécanismes de liaison métal - métal, métal - ligand semblent beaucoup moins évidents. Les méthodes de la série différence X - XHO et le modèle de déformation (Hansen - Coppens) permettent, à partir des données obtenues par la diffraction des rayons X, d'apporter des renseignements précieux pour la compréhension de la stabilité et la formation de la molécule.

Notre étude expérimentale a été complétée par des calculs de chimie quantique très élaborés (méthode : ab-initio). La confrontation des deux résultats obtenus ne peut que conduire à une amélioration de chacune de ces deux méthodes.

MOTS CLES : Distribution charge électronique - Composé organométallique - Fer complexe métallique - Acétylène dérivé - Modèle déformation charge - Théorie Hartree - Fock - Fonction d'onde - Transfert charge

