

gen 20103722

N° D'ORDRE :

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

50376
1995
27

THESE

S

Pour obtenir le grade de :
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
Spécialité "Sciences Des Matériaux"

Par

Fodil Hamzaoui

**ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS-X
ET CALCUL SEMI-EMPIRIQUE DES GRANDEURS
ELECTROSTATIQUES MOLECULAIRES DU COMPOSE
3-METHYL-4-NITROPYRIDINE N-OXIDE (POM)**

Soutenu le 19 janvier 1995 devant la commission d'examen

Membres du jury

<i>J.LEFEBVRE</i>	<i>Professeur</i>	<i>U.S.T.Lille-I-</i>	<i>Président</i>
<i>J.ZYSS</i>	<i>Professeur</i>	<i>C.N.E.T. Bagneux</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>J.F.PINIELLA</i>	<i>Professeur</i>	<i>U.C.M.E-C Barcelone</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>J.SCHAMPS</i>	<i>Professeur</i>	<i>U.S.T.Lille-I-</i>	<i>Examineur</i>
<i>F.BAERT</i>	<i>Directeur de recherche</i>	<i>C.N.R.S.Lille-I-</i>	<i>Directeur de thèse</i>



A ma femme.

A mon fils.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux dirigé par Monsieur le professeur J. Lefebvre. Je lui exprime ici ma plus profonde gratitude pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'être président du jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le directeur de recherche F. Baert, qui a dirigé cette étude. Ses conseils et ses critiques m'ont été d'une valeur inestimable. Je le remercie sincèrement de m'avoir initié à l'étude des densités électroniques et de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses compétences.

Je remercie, monsieur le professeur J. Zyss de me faire l'honneur d'être parmi les membres du jury et d'avoir voulu examiner ce travail en tant que rapporteur. Ses nombreuses publications scientifiques et ses rencontres de travail avec notre équipe, ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le professeur J.F. Piniella en acceptant de venir à Lille pour participer à ce jury de thèse et je lui adresse mes plus vifs remerciements pour avoir bien voulu en être l'un des rapporteurs.

Que monsieur J. Schamps, professeur à l'université des Sciences et Technologies de Lille-I- trouve ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance pour avoir participé à ce jury.

Je remercie chaleureusement G. Odou qui m'a apporté une collaboration active dans le réglage de la chambre basse température.

Je tiens également à remercier tous mes collègues de l'équipe de Cristallographie qui ont participé d'une manière ou d'une autre à l'élaboration de ce travail.

TABLE DES MATIERES

<i>INTRODUCTION</i>	1
CHAPITRE I	
1. RAPPELS THEORIQUES	6
1.1.INTERACTION DES RAYONS X AVEC LA MATIERE	6
1.1.1.INTENSITE DIFFRACTEE	6
1.1.2.FACTEUR DE STRUCTURE.....	7
1.1.3.FACTEUR DE DIFFUSION ATOMIQUE.....	8
1.1.4.FACTEUR DE TEMPERATURE	11
1.2.CORRECTIONS APORTEES AUX INTENSITES MESUREES	13
1.2.1.LA CORRECTION DE LA POLARISATION.....	13
1.2.2.LA CORRECTION DE LORENTZ	15
1.2.3.LA CORRECTION D'ABSORPTION.....	16
1.2.4.LA CORRECTION D'EXTINCTION.....	19
2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNEES	24
2.1.LE SYSTEME DIFFRACTOMETRIQUE	24
2.1.1.PRODUCTION DES RAYONS X	24
2.1.2.LE GONIOMETRE A 4 CERCLES.....	26
2.1.3.LA DETECTION ET LA COMPTAGE.....	26
2.1.4.L'ORDINATEUR	27
2.2.CHAMBRE BASSE TEMPERATURE	29
2.3.ETUDE DE L'HOMOGENEITE DU FAISCEAU	29
2.4.REALISATION D'UN CLICHE DU CRISTAL TOURNANT	31
2.5.TRAITEMENT DU SPECTRE BRUTE	33
2.5.1.ANALYSE DU PROFIL.....	35
2.5.2.INTEGRATION DU PIC.....	37
2.5.3.CORRECTION DE LORENTZ-POLARISATION	40
2.5.4.REMISE A L'ECHELLE DES INTENSITES	42
2.5.5.MOYENNE DES REFLEXIONS EQUIVALENTES	44
2.5.6.ANALYSE DE LA VARIANCE	46

CHAPITRE II

2. ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE.....	47
2.1. DENSITE DE DEFORMATION EXPERIMENTALE	49
2.1.1. STRATEGIE D'AFFINEMENT	49
2.1.2. ANALYSE THERMIQUE DE LA MOLECULE	51
2.1.3. ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE.....	60
2.1.4. CARTES DE DENSITE DE DEFORMATION EXPERIMENTALE.....	66
2.2. DENSITE DE DEFORMATION DYNAMIQUE	72
2.2.1. AFFINEMENT KAPPA	73
2.2.2. AFFINEMENT MULTIPOLAIRE	76
2.2.3. CARTES DE DENSITE DE DEFORMATION DYNAMIQUE.....	78
2.3. DENSITE DE DEFORMATION STATIQUE	84
2.4. DENSITE ELECTRONIQUE RESIDUELLE	86

CHAPITRE III

4. LES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES DE LA MOLECULE.....	89
4.1. UTILISATION DU MODELE MULTIPOLAIRE	90
4.1.1. LE MOMENT D'ORDRE 0	91
4.1.2. LE MOMENT D'ORDRE 1	91
4.1.3. LE MOMENT D'ORDRE 2.....	94
4.1.4. LE MOMENT D'ORDRE 3.....	94
4.2. METHODES D'INTEGRATION DIRECTE.....	97
4.2.1. "DISCRETE BOUNDARY PARTIONING" (DB).....	98
4.2.2. "FUZZY BOUNDARY PARTIONING" (FB).....	99
4.2.3. LES MOMENTS DE DISTRIBUTION DE CHARGE	99

CHAPITRE IV

5. CALCUL SEMIEMPIRIQUE DES PROPRIETES MOLECULAIRES.....	112
5.1. EXPRESSION DE L'HAMILTONIEN DU SYSTEME	112
5.2. LE CRITERE DU CHAMP AUTO-COHERENT (S.C.F).....	116
5.3. CALCUL DES CHARGES NETTES ATOMIQUES.....	117
5.4. CALCUL DES COMPOSANTES DU MOMENT DIPOLAIRE.....	119
5.5. CALCUL DES MOMENTS DE LA DISTRIBUTION DE CHARGES.....	122
5.6. LES PROPRIETES NON-LINEAIRES DE LA MOLECULE.....	124
5.7. DISCUSSION DES RESULTATS.....	128

CONCLUSION

Introduction :

L'analyse de la densité électronique précise de composés cristallins par diffraction X a connu depuis quelques années un essor considérable. L'augmentation de la précision des résultats obtenus, grâce à l'efficacité du matériel expérimental (diffractomètre à 4 cercles et système de refroidissement) d'une part et au traitement rigoureux des données brutes d'autre part, a suscité un nombre important de travaux. Depuis 1988, l'étude de la densité électronique précise dans les composés organiques à propriétés optiques non linéaires est devenue un axe de recherche important pour notre équipe; ce thème étant poursuivi en collaboration très étroite avec l'équipe du "Département d'Electronique Quantique" dirigée par J. Zyss au CNET de Bagnex.

La recherche de nouveaux matériaux à propriétés optiques non-lineaires, basée sur les prédictions des approches de l'ingénierie moléculaire a pour but d'améliorer l'efficacité des molécules et cristaux non-linéaires [1,...,14], tout en tenant compte des considérations de transparence optique de ces matériaux. Des les années 70, les cristaux moléculaires organiques ont suscité un vif intérêt, principalement à cause de leur efficacité qui peut, dans certains cas, être supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des meilleurs matériaux minéraux connus. S'ajoute aux arguments précédents la flexibilité même de la chimie organique qui permet de concevoir un nombre quasi infini de molécules ou un couple donneur accepteur (D,A) convenable, est réuni par l'intermédiaire d'un transmetteur T (molécules dites "Push Pull").

La figure-1 [15] donne une comparaison des performances des matériaux semi-conducteurs, organiques et inorganiques, en termes d'efficacité et de transparence.

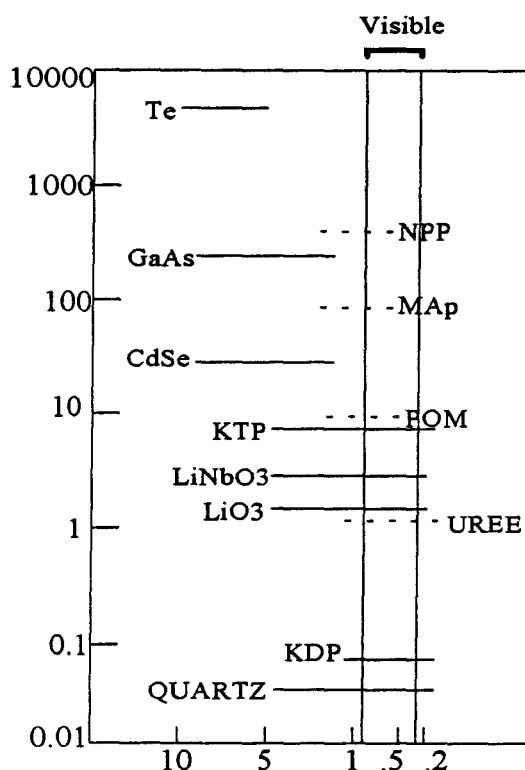


Figure-1

Le POM (schéma-1) dont l'étude fait l'objet de ce mémoire est un dérivé d'une molécule du type "Push Pull", la 4-nitropyridine N-oxide (schéma-2) ou un Hydrogène en position 3 a été substitué par un méthyle.

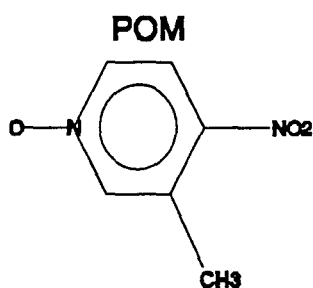


schéma-1

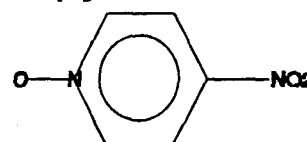
Nitro pyridine N-oxide

schéma-2

La 4-nitropyridine N-oxide ou l'oxygène du groupement N-oxide agit en donneur et le groupement nitro en accepteur, possède un moment dipolaire quasi nul et cristallise dans le groupe d'espace $P 2_1 / c$; le coefficient β étant égal à zéro. Le POM à l'opposé cristallise dans le groupe non centrosymétrique $P 2_1 2_1 2_1$, avec quatre molécules par maille. Ce composé est un très bon matériau pour

l'optique non linéaire. Le domaine de transparence du POM varie de 0.5 à 1.6 μm , la structure fortement anisotrope lui confère une forte biréfringence (de l'ordre de 0.3) et par conséquent autorise un accord de phase de type I [$e+e \rightarrow o$] pour la génération du second harmonique et l'amplification paramétrique. Les impulsions ultra courtes (picoseconde) conduisent à une amélioration du taux de conversion non-linéaire, par rapport à ceux obtenus par les sources nanosecondes et favorise l'élévation du seuil de destruction du cristal ainsi illuminé. Enfin la cristallogénèse aisée du POM, la facilité à être taillé sont autant d'arguments en faveur de ce matériau vis à vis des cristaux concurrents.

Les propriétés optiques non linéaires (ONL) particulières qui apparaissent lors de l'interaction du matériau avec un champ électromagnétique résulte bien évidemment de la perturbation du paysage électronique avec le champs considéré. L'hyperpolarisabilité β déterminée expérimentalement par la méthode de génération des seconds harmoniques sous champ statique, dite méthode "EFISHG" [16], est le tout premier critère pour s'assurer de l'efficacité ONL du matériaux. La projection de la composante vectorielle du tenseur β sur le moment dipolaire mesurée par EFISHG montre la primauté de la détermination précise du moment dipolaire de la molécule dans l'état fondamental. Enfin les relations de Robinson (1967) [17] qui relie respectivement les composantes des tenseurs α et β aux moment quadripolaire et octipolaire de la molécule montrent qu'il est important d'étudier la distribution de charges dans de tels matériaux, ainsi que les propriétés électrostatiques moléculaires qui en découlent.

Notre étude a pour objet la détermination de la densité électronique précise du composé organique 4-nitropyridine-N-Oxide "POM". Une étude préliminaire a été réalisée au laboratoire en 1988 [18]; l'exploitation du spectre de diffraction X et des données de la diffraction neutronique à la température de 106 K a conduit à un moment dipolaire de 3.5 Debye. Bien que le moment dipolaire ainsi calculé, ait une orientation relativement correcte, la valeur trop élevée du

module ne correspond pas à la prédiction de l'ingénierie moléculaire et aux calculs théoriques effectués sur ce type de molécules [19].

Nous avons donc repris l'expérience à une température voisine à 106K. La stabilité du matériel d'une part et l'efficacité du formalisme utilisé pour le traitement du spectre brut, d'autre part, nous ont permis d'obtenir des résultats assez satisfaisants.

Dans ce rapport, nous exposerons les principes fondamentaux de la procédure de R.H. Blessing [20] employée pour le traitement des mesures du spectre de diffraction et l'estimation de la précision qui affecte les grandeurs dérivées. Nous aborderons en détail le modèle multipolaire de Hansen [21] pour la description de la densité électronique du composé, en insistant spécialement sur l'importance d'un tel modèle pour l'évaluation des phases des composés non centrosymétriques. En effet, pour les structures centrosymétriques la phase est de 0 ou π , par contre pour les structures non centrosymétrique la phase des facteurs de structure prend une valeur comprise entre 0 et 2π et son estimation n'est qu'approchée [22].

En présentant les cartes de densité électronique de déformation ainsi que les grandeurs moléculaires calculées, nous montrerons l'influence de l'estimation correcte de ces phases.

Nous présenterons également plusieurs cartes de densité de déformation dynamique pour illustrer la répartition des charges électroniques sur les atomes et le long des différentes liaisons de la molécule. On verra que l'obtention de ces cartes est soumise à la connaissance avec la plus grande précision possible des paramètres structuraux (paramètres de position et d'agitation thermique) des atomes constituant la molécule. Nous avons à cet effet exploité le spectre de diffraction neutronique qui permet de fixer les paramètres des atomes d'hydrogène.

Pour calculer de façon plus précise, les grandeurs moléculaires (charges nettes atomiques, moment dipolaire et les moments d'ordre supérieurs) nous avons utilisé les deux méthodes d'intégration directe [23] ("Fuzzy Boundary partitioning" et "Discret boundary partitioning") de la densité de charge à partir des résultats de diffraction des rayons X. La comparaison des tenseurs des différents moments de la distribution de charges avec les tenseurs de l'hyperpolarisabilité confirme l'existence d'un lien direct entre ces grandeurs.

Nous terminerons nos calculs, par l'évaluation grâce aux méthodes semi-empiriques [24] des charges nettes atomiques, du moment dipolaire, du tenseur de la polarisabilité linéaire et du tenseur de l'hyperpolarisabilité non linéaire d'ordre 1.

Nous verrons à la fin de ce mémoire que la confrontation des résultats obtenus par l'expérience des rayons X et ceux obtenus par les calculs semi-empiriques, peut conduire à des conclusions intéressantes concernant les composantes des tenseurs d'hyperpolarisabilité. Nous souhaitons ainsi offrir aux amateurs de l'optique non-linéaire un instrument incontestable pour la reproduction ou même la prédiction théorique des valeurs de ces composantes.

1. RAPPELS THEORIQUES:

1.1. Interaction des rayons X avec la matière.

1.1.1. INTENSITE DIFFRACTEE :

Contrairement aux solides amorphes, aux liquides et aux gaz dont le comportement vis à vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continu, les cristaux ont la propriété, lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées. Ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans le cristal.

Sous l'action du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente, les électrons des atomes sont mis en vibration et réémettent un rayonnement de même longueur d'onde dans l'espace environnant. Les noeuds du réseau cristallin constituent ainsi des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent pour donner des pics de diffraction dans des directions bien déterminées.

Si l'on appelle \vec{k} et \vec{k}_0 , les vecteurs unitaires portés respectivement par les directions des faisceaux diffusé et incident, on démontre que l'intensité diffusée par un cristal de petites dimensions dans la direction \vec{k} s'écrit [25]:

$$I(\vec{x}) = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot |F(\vec{x})|^2 \cdot |G(\vec{x})|^2$$

relation dans laquelle \vec{x} est le vecteur de diffusion :

$$\vec{x} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda} \quad , \quad |\vec{x}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

Les grandeurs I_0 , a_e et LP représentent respectivement l'intensité de l'onde incidente, la longueur de diffusion de l'électron et le facteur de Lorentz-Polarisation.

$F(\vec{x})$ est le facteur de structure et $G(\vec{x})$ la fonction d'interférence qui n'a de valeur différentes de zéro qu'à l'intérieur d'un domaine centré sur un noeud du réseau réciproque tel que $\vec{k} = \vec{H}$ où \vec{H} est un vecteur du réseau réciproque. On montre que la fonction $G(\vec{x})$ prend alors sa valeur maximale égale à N . (N : étant le nombre de mailles dans le cristal).

L'intensité diffusée s'écrit donc de façon générale

$$I_{\text{Bragg}} = I_0 a_c^2 LP N^2 |F(\vec{H})|^2$$

Ainsi la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en un point \vec{r} du cristal, moyennée par rapport à l'agitation thermique, peut être déterminée à partir des facteurs de structure. Elle est en effet définie comme étant la transformée de Fourier inverse du facteur de structure :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}}$$

Cette fonction de répartition électronique $\rho(\vec{r})$ décrit la structure cristalline et ses maxima repèrent les positions atomiques.

1.1.2. FACTEUR DE STRUCTURE :

Le facteur de structure constitue le concept fondamental des théories de diffraction. Si \vec{H} est le vecteur de diffusion, et si \vec{r}_j définit la position de l'atome j dans la maille, le facteur de structure peut s'écrire sous les formes :

$$F(\vec{H}) = F(h \ k \ l) = \sum_j f_j(\vec{H}) e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_j}$$

$$\text{ou } F(\vec{H}) = \int_V \rho(\vec{x}) \exp(-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_j) dv$$

expressions dans lesquelles v est le volume de la maille, $\rho(\bar{x})$ la densité électronique de l'élément de volume dV repéré par \bar{x} et $f_j(\vec{H})$: le facteur de diffusion de l'atome j dans la direction \vec{H}

En cristallographie, on écrira $F(\vec{H})$ sous la forme :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp[i2\pi(h x_j + k y_j + l z_j)]$$

soit $F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)}$

Soulignons, dès à présent que le facteur de structure et la densité électronique sont transformées de Fourier l'un de l'autre.

1.1.3.FACTEUR DE DIFFUSION ATOMIQUE :

On appelle facteur de diffusion d'un atome j la somme des amplitudes de diffusion de tous les électrons qui le constituent; ainsi la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est décomposée en une superposition de densités électroniques partielles relatives chacune à un atome. Cette forme attribuée à la densité électronique $\rho(\vec{r})$ constitue l'approximation des *pseudo-atomes rigides* qui présente une grande facilité d'utilisation lors du traitement des résultats expérimentaux, en particulier au cours des affinements de structure par moindres carrés.

Dans cette approximation, si \vec{R} symbolise des coordonnées instantanées des atomes et $\vec{R}_{k,l}$, le vecteur de position du noyau k dans la maille l , la densité électronique $\rho(\vec{r}, \vec{R})$ au point \vec{r} pour une position donnée des noyaux du système diffusant s'exprime par

$$\rho(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{k,l} \rho_k(\vec{r} - \vec{R}_{k,l})$$

Le facteur de diffusion relatif au pseudo-atome k est défini par :

$$f_k(\vec{s}) = \int \rho_k(\vec{r}_k) e^{i2\pi\vec{s}\vec{r}_k} dV$$

où $\vec{r}_k = \vec{r} - \vec{R}_{kl}$

1.1.3.1. Modèle multipolaire de STEWART (1976) [26]

Dans le formalisme de la liaison chimique, la densité électronique des couches profondes (coeur) n'est pas affectée par l'environnement atomique. Pour chaque atome on suppose donc que le "coeur" est invariant et que la déformation n'affecte que les électrons de valence. A cet effet le facteur de diffusion pour un atome j peut se mettre sous la forme : $f_j(\bar{s}) = f_j^c(\bar{s}) + f_j^v(\bar{s})$

Le modèle de Stewart consiste à mettre la densité électronique sous la forme :

$$\rho(\bar{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{l=0}^L \left[\sum_{m=0}^l C_{jlm}^c B_{jlm}^c(\bar{r} - \bar{r}_j) + \sum_{m=0}^l C_{jlm}^0 B_{jlm}^0(\bar{r} - \bar{r}_j) \right]$$

où \bar{r}_j décrit la position du noyau j, C_{jlm}^c, C_{jlm}^0 sont respectivement les coefficients de population électronique des fonctions de bases B_{jlm}^c et B_{jlm}^0 définis par:

$$B_{jlm}^0 = \frac{1}{4\pi} R_{jl}(\bar{r}_j) P_{lm}(\cos\theta_j) \cos(m\phi_j)$$

$$B_{jlm}^c = \frac{1}{4\pi} R_{jl}(\bar{r}_j) P_{lm}(\cos\theta_j) \sin(m\phi_j)$$

R_{jl} est la fonction radiale d'ordre l définie par Slater et P_{lm} est la fonction de Legendre associée. De ce qui précède, le facteur de diffusion d'un atome j est donné par l'expression suivante:

$$f_j(\bar{s}) = f_j^c(\bar{s}) + f_j^v(\bar{s})$$

$$f_j^v(\bar{s}) = \sum_{l=0}^L \left[\sum_{m=0}^l C_{jlm}^c f_{jlm}^c(\bar{s}) + \sum_{m=0}^l C_{jlm}^0 f_{jlm}^0(\bar{s}) \right]$$

$$f_j^c(\bar{s}) = 2 \int_0^{\infty} R_j^c(\bar{r}) J_0(s.r) r^2 dr$$

Les repères des fonctions de base sont les mêmes pour tous les atomes, ceux-ci étant définis par rapport aux axes cristallographiques.

1.1.3.2. Modèle multipolaire de d'HIRSHFELD (1977) [27]

Le modèle d'Hirshfeld (1977) consiste à développer la densité électronique de l'atome j sous forme d'un développement en $\cos^n \theta$ équivalent à un développement en harmoniques sphériques. La densité électronique de l'atome j est donnée par l'expression :

$$\rho_j(\vec{r}) = \rho_{j_0}(\vec{r}) + \sum_{n,k} C_{jnk} \rho_{jnk}(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

où $\rho_{j_0}(\vec{r})$ est la densité électronique de l'atome isolé j, $\rho_{jnk}(\vec{r}_j)$ est la fonction de base définie par :

$$\rho_{jnk}(\vec{r}_j) = N_n r_j^n e^{-\alpha_j} \cos^n \theta$$

$$N_n = \frac{(n+1)\alpha^{n+3}}{4\pi(n+2)!} \quad \text{représentant le facteur de normalisation.}$$

Le facteur de diffusion atomique, la transformée de Fourier de la densité électronique, s'écrit donc

$$f_j(\vec{s}) = \int \rho_j(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = f_{j_0}(\vec{s}) + \sum_{n,k} C_{jnk} f_{jnk}(\vec{s})$$

ou $f_{jnk}(\vec{s}) = \int \rho_{jnk}(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$

et f_{j_0} est le facteur de diffusion de l'atome isolé

1.1.3.3. Modèle multipolaire de HANSEN -COPPENS [21]

Grâce à la souplesse qu'il offre au niveau des affinements, ce modèle a été largement exploité pour décrire la distribution de la densité électronique expérimentale; c'est également ce modèle que nous allons utiliser, par la suite.

De la même façon que dans le modèle multipolaire de STEWART, la densité électronique est décrite comme étant la contribution des électrons de coeur d'une part et celle des électrons de valence d'autre part; à ces derniers est associé un développement en harmoniques sphériques compatible avec la symétrie du site occupé par chacun des atomes.

La densité électronique du pseudo-atome k est donnée par le développement suivant

$$\rho_k(\vec{r}) = P_k^c \rho_k^c(\vec{r}) + P_k^v \rho_k^v(\kappa' \vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^{+l} \kappa'' R_{kl}(\kappa'' \vec{r}) P_{klm} Y_{klm}(\frac{\vec{r}}{|\vec{r}|})$$

Dans cette expression $R_{kl}(\vec{r})$ est la fonction radiale définie par $R_{kl}(\vec{r}) = N_l r^{n_l} e^{-\xi r}$ où $N_l = \frac{\xi^{n_l+3}}{(n_l+2)!}$ est le facteur de normalisation.

Les paramètres κ' et κ'' traduisent la contraction ou l'extension du nuage électronique de valence de l'atome k. Le facteur de diffusion de l'atome j prend alors la forme suivante:

$$f_j(\vec{s}) = f_j^c(\vec{s}) + f_j^v(\frac{\vec{s}}{\kappa_j'}) + \sum_{l,m} \Phi_{jl}(\frac{\vec{s}}{\kappa_j''}) P_{jlm} Y_{jlm}(\frac{\vec{s}}{|\vec{s}|})$$

avec
$$\Phi_{jl}(\vec{s}) = 2\pi^{l+1} \int_0^{\infty} R_{jl}(\vec{r}) J_l(2\pi\vec{s}\vec{r}) r^2 dr$$

où J_l désigne la fonction de Bessel sphérique d'ordre l.

1.1.4. FACTEUR DE TEMPERATURE :

Dans l'approximation des pseudo-atomes rigides nous avons écrit la densité électronique sous la forme :

$$\rho(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{k,l} \rho_k(\vec{r} - \vec{R}_{k,l})$$

En posant $\vec{R}_{kl} = \vec{R}_l + \vec{R}_k + \vec{u}_{kl}$ où \vec{R}_k est le vecteur de position moyenne du noyau k dans la maille l (on supposera que \vec{R}_k est le même dans toutes les mailles.), et \vec{u}_{kl} est le déplacement instantané de l'atome k par rapport à sa position moyenne.

Le facteur de structure peut donc s'écrire :

$$F(\vec{H}) = \sum_k f_k(\vec{H}) \cdot e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{R}_k} \langle e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_k} \rangle$$

En supposant que $\langle e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_k} \rangle$ ne dépend pas de l, cette quantité définit le facteur de température T_k , et $F(\vec{H})$ devient :

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

L'agitation thermique des atomes du cristal a pour effet de diminuer l'amplitude du facteur de structure. Dans l'hypothèse harmonique des mouvements des noyaux (déplacements de faibles amplitudes), le facteur de température s'écrit sous la forme :

$$T_k = e^{-\frac{1}{2} \langle (2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_k)^2 \rangle}$$

où $\vec{u}_k = u_1 \vec{a} + u_2 \vec{b} + u_3 \vec{c}$ est donné dans le repère direct; dans le repère normé réciproque le vecteur \vec{H} , qui n'est pas forcément un vecteur du réseau réciproque, est défini par : $\vec{H} = h_1 \vec{a}^* + h_2 \vec{b}^* + h_3 \vec{c}^*$.

On peut alors calculer $\langle (\vec{H} \cdot \vec{u}_{ij})^2 \rangle = \sum_i \sum_j h_i u_{ij} h_j$ où $u_{ij} = \frac{\langle u_i u_j \rangle}{\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j^*}$

Le facteur de température devient :

$$T_k = \exp\left(-2\pi^2 \left(h_1^2 a^{*2} u_{11} + h_2^2 b^{*2} u_{22} + h_3^2 c^{*2} u_{33} + 2h_1 h_2 a^* b^* u_{12} + 2h_1 h_3 a^* c^* u_{13} + 2h_2 h_3 b^* c^* u_{23} \right)\right)$$

Notons que si le pseudo-atome k est défini par un développement multipolaire, tous les multipoles affectés à un noyau partagent le même facteur de température T_k . et le même terme de phase $e^{2\pi i \vec{H} \vec{R}_k}$.

1.2. Corrections apportées aux intensités mesurées.

Les intensités mesurées sont affectées par un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction θ (la correction de polarisation et la correction de Lorentz), les autres sont liées à des propriétés physiques et à la nature de l'échantillon (l'absorption et l'extinction).

1.2.1. LA CORRECTION DE LA POLARISATION :

Les rayons X subissent une polarisation partielle après la diffraction. Il en résulte une diminution de l'intensité diffractée qui est multipliée par le facteur de polarisation [28].

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}.$$

Pour une réflexion donnée l'intensité diffractée se met alors, sous la forme suivante :

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

L'angle 2θ variant entre les valeurs extrêmes 0 et $\pm \pi$ (figure-2), par suite le facteur de polarisation P varie entre $\frac{1}{2}$ et 1 . Ainsi pour chaque réflexion, l'intensité mesurée est P fois l'intensité réelle. La correction de polarisation consiste donc à diviser l'intensité mesurée par le facteur P .

1.2.2.LA CORRECTION DE LORENTZ :

Dans un cristal réel le réseau n'est pas infini. A cet effet, les noeuds du réseau réciproque ne sont plus ponctuels, et sont donc représentés par des petites sphères. Dans le réseau direct cela se traduit par un élargissement du faisceau diffracté. Etant donné son volume, le noeud de coordonnées (hkl) met un certain temps t pour traverser la sphère d'EWALD, ce temps dépend de la position du noeud par rapport à cette sphère, les différences de temps de diffraction entre les familles de plans réticulaires sont responsables d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités. La correction de Lorentz consiste à ramener tous les noeuds hkl au même temps de traversée. On montre que dans la méthode équatoriale [29] le facteur de Lorentz L se réduit à l'expression suivante:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

La variation de ce paramètre avec l'angle 2θ est représentée sur la figure-3.

En pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la correction de polarisation. On parle couramment de la correction de "Lorentz-Polarisation" désignée par le paramètre LP. Le produit LP varie suivant une courbe ayant la même allure que la figure précédente.

FIGURE-2

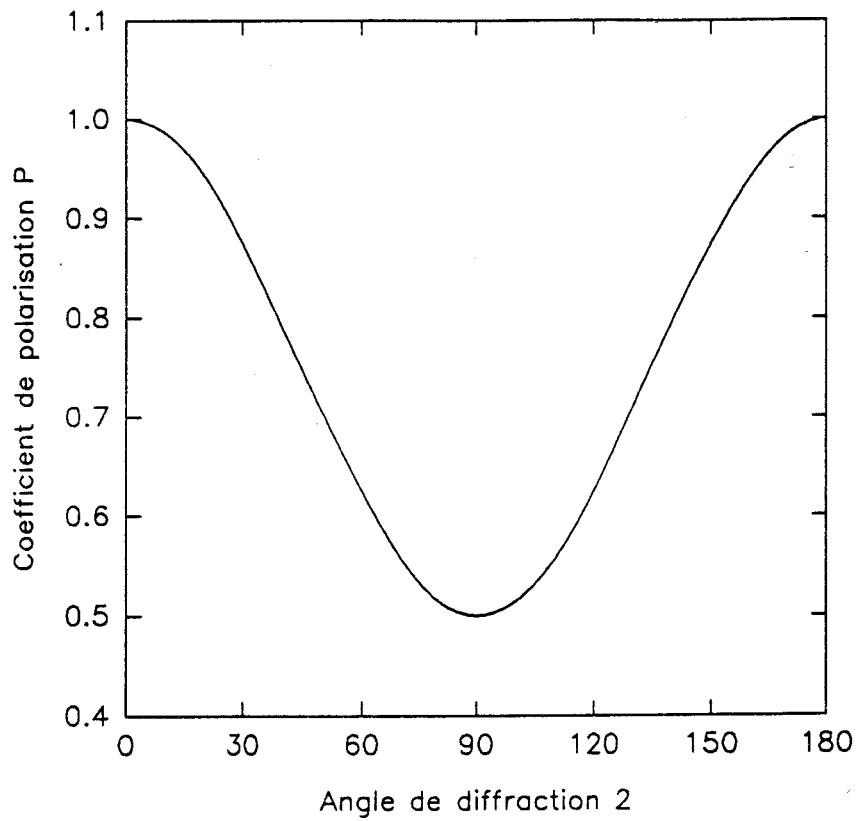
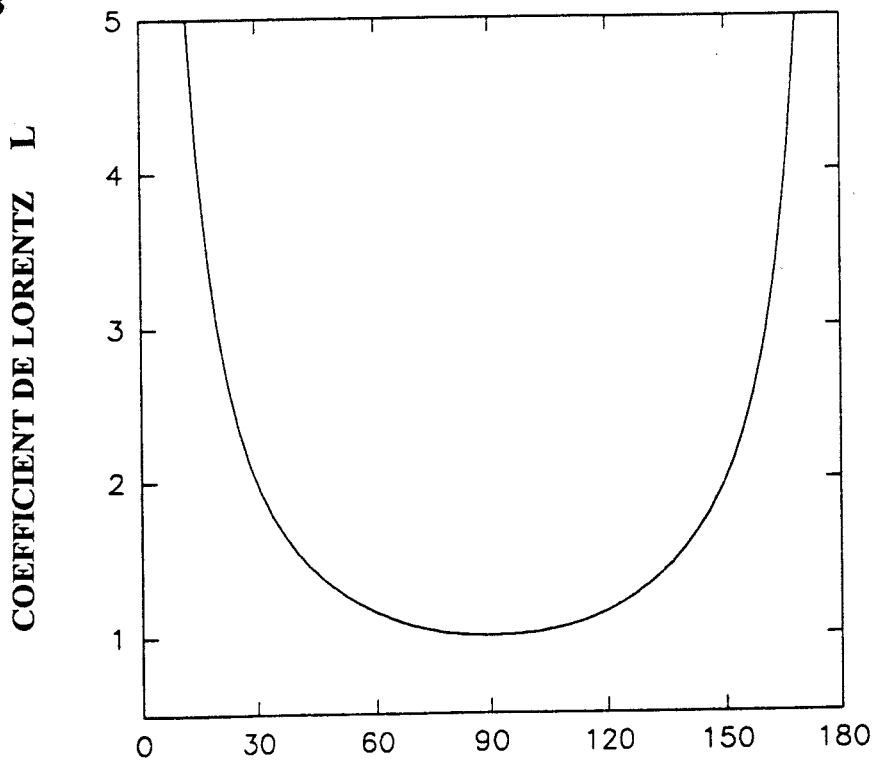


FIGURE-3



1.2.3. LA CORRECTION D'ABSORPTION :

Nous savons que l'intensité I des rayons X diminue après traversée d'un cristal suivant la loi :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu l}$$

dans laquelle μ désigne le coefficient d'absorption linéaire et l la longueur traversée.

Pour un échantillon cristallin de volume V , à chaque élément de volume dv est associé un trajet t_i pour le faisceau incident entre le point d'entrée dans le cristal et la position \bar{P} du volume dv , et un trajet t_d suivant le faisceau diffracté entre dv et le point de sortie (figure-4).

L'intensité I_0 , après traversée de t_i , diffraction, et traversée de t_d , devient :

$$I_0 \cdot e^{-\mu(t_i+t_d)}$$

Si \bar{P} est le vecteur d'origine O_A et d'extrémité l'élément de volume dv et si le faisceau diffracté est spécifié par le vecteur \bar{S}_{dj} (figure-5), alors les parcours t_i et t_d seront calculés par :

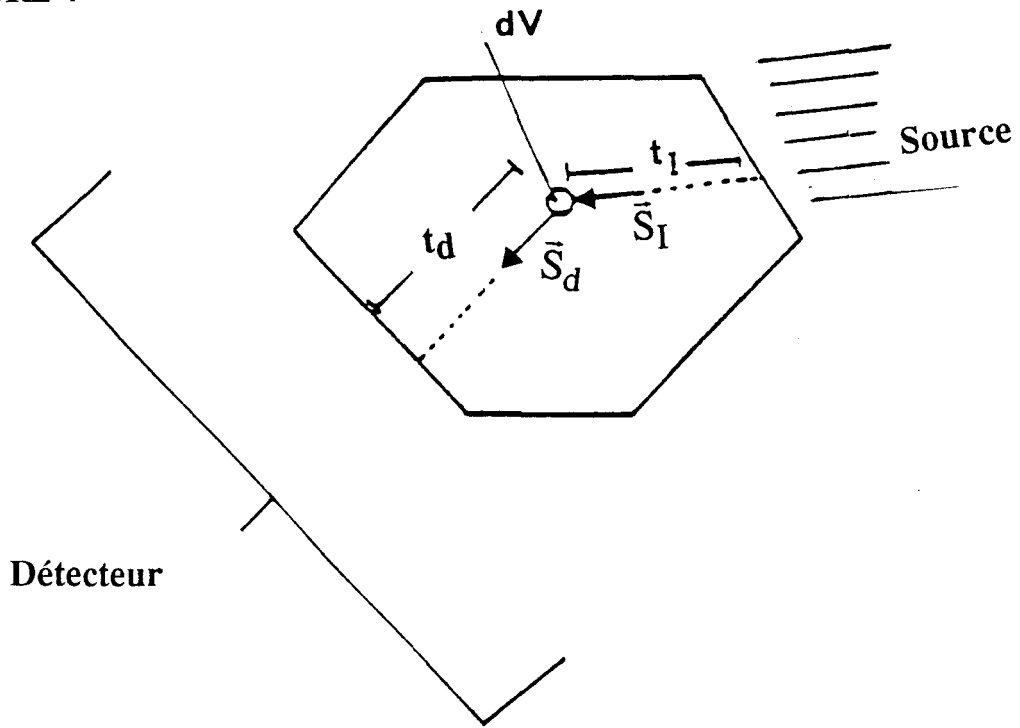
$$t_{dj} = \frac{D_j - \bar{P} \cdot \bar{U}_j^*}{\bar{S}_{dj} \cdot \bar{U}_j^*}$$

où D_j désigne la distance perpendiculaire de l'origine à la $j^{\text{ème}}$ face du cristal et \bar{U}_j^* est le vecteur unitaire dans la direction perpendiculaire à la $j^{\text{ème}}$ face.

Négliger l'absorption revient à ne pas tenir compte du terme en exponentiel. Telle est l'erreur d'absorption pour le volume élémentaire dv .

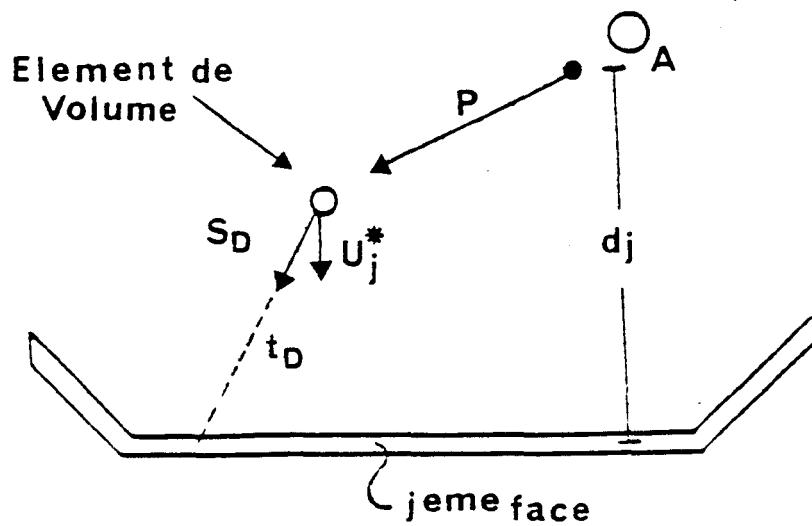
TRAJET DES RAYONS X

FIGURE-4



SCHEMA ILLUSTRANT LA DISTANCE D_j
A LA j^{eme} FACE A PARTIR D'UNE ORIGINE O

FIGURE-5



Pour l'ensemble du cristal, il faut intégrer sur le volume V du cristal qui doit baigner entièrement dans les rayons X . Le rapport des intensités diffractées, avec et sans absorption, est alors :

$$T(\mu) = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu(t_i+t_d)} dV$$

T est appelé facteur de transmission, qui chiffre la fraction d'intensité transmise par le cristal. C'est un nombre inférieur à l'unité, la correction d'absorption consiste à diviser par T l'intensité mesurée.

Deux méthodes de calculs du facteur de transmission T sont actuellement employées pour des échantillons de formes quelconques :

- *la méthode analytique* (De Meulenaer et Tompa -1965) [30] qui est basée sur la décomposition en polyèdres; si $T^i(\mu)$ est une expression analytique associée à chaque polyèdre, le facteur de transmission de l'échantillon sera alors :

$$T(\mu) = \sum_i T^i(\mu)$$

- *la méthode numérique* (Busing et Levy -1957) [31,32] 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 :

$$T(\mu) = \frac{\sum_G W_G \cdot e^{-\mu(t_i+t_d)}}{\sum_G W_G}$$

La méthode analytique est plus rigoureuse que la méthode numérique mais nécessite un temps de calcul plus important. Coppens (1970) [33] a effectué

une comparaison entre les deux méthodes sur différents cristaux et a montré que la méthode numérique donnait des résultats satisfaisants pour des dimensions de grilles de Gauss acceptables.

1.2.4. LA CORRECTION D'EXTINCTION :

L'effet de l'extinction peut être décrit par un affaiblissement des intensités des réflexions fortes du à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal.

Rappelons d'abord la géométrie expérimentale par la figure-6 dans laquelle \bar{u}_i et \bar{u}_d sont des vecteurs unitaires suivant les faisceaux incident et diffracté. Appelons \bar{u}_i^0 et \bar{u}_d^0 les vecteurs correspondants quand la condition de Bragg est exactement vérifiée. Les vecteurs unitaires $\bar{\tau}_1$ et $\bar{\tau}_2$ sont dans le plan de diffraction et sont perpendiculaires à \bar{u}_i^0 et \bar{u}_d^0 . Enfin $\bar{\tau}_3$ est un vecteur perpendiculaire au plan de diffraction.

Soient \bar{H} et \bar{S} , respectivement, le vecteur de diffraction et le vecteur réciproque associé à une réflexion donnée. La condition de Bragg $\bar{S} = \bar{H}$ suppose que le noeud du réseau réciproque soit sur la sphère d'EWALD, si nous remplaçons cette condition par une condition moins stricte $\bar{S} = \bar{H} + \frac{\bar{\epsilon}}{\lambda}$, qui signifie que le point du réseau réciproque est situé au voisinage de la sphère d'EWALD (Azarof et Al. 1974)[34], alors l'expression du facteur d'interférence dans le cas d'un cristal parfait fini devient :

$$G(\bar{S}) = \sum_{\bar{L}} e^{-i2\pi(\bar{H} + \frac{\bar{\epsilon}}{\lambda})\bar{L}} = G(\bar{\epsilon})$$

Le vecteur $\bar{\epsilon}$ décrit la surface du détecteur et la rotation du cristal

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_1 \bar{\tau}_1 + \epsilon_2 \bar{\tau}_2 + \epsilon_3 \bar{\tau}_3$$

GEOMETRIE DE DIFFRACTION
(Becker 1980)

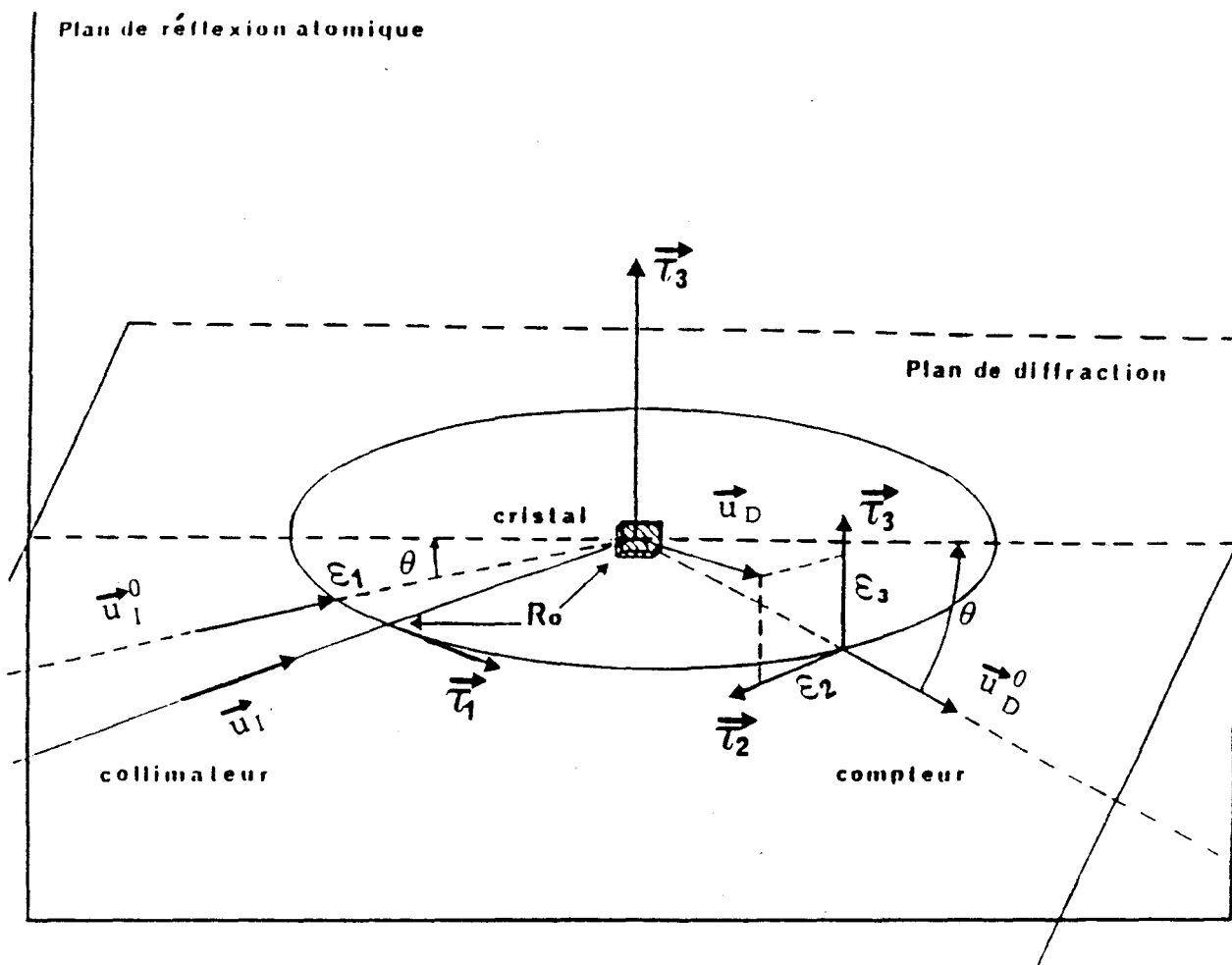


FIGURE-6

$\bar{\tau}_2$ et $\bar{\tau}_3$ décrivent la surface du détecteur et $d\varepsilon_1$ décrit la rotation du cristal sur lui même autour de $\bar{\tau}_3$.

L'intensité diffractée est alors égale à :

$$I(\bar{S}) = I_0 \left| \frac{a}{R} \right|^2 \text{LP} |F(\bar{H})|^2 |G(\bar{\varepsilon})|^2 = I(\bar{\varepsilon})$$

R étant la distance entre le cristal et le détecteur.

L'intégration de $I(\bar{\varepsilon})$ suivant la surface du détecteur donne :

$$I(\varepsilon_1) = \int I(\bar{\varepsilon}) d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 = I_0 V \sigma(\varepsilon_1)$$

Dans cette expression, $\sigma(\varepsilon_1)$ est le pouvoir réflecteur par unité d'intensité et de volume du cristal. Enfin l'intégration suivant ε_1 , en effectuant une rotation du cristal sur lui même autour de $\bar{\tau}_3$, donne l'intensité totale :

$$I = \int I(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = I_0 V \int \sigma(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = I_0 V Q$$

Q est le pouvoir réflecteur [35] total du cristal par unité d'intensité et de volume du cristal.

Si les phénomènes d'extinction sont considérés, l'intensité observée I_{obs} (calculée par l'intégrale précédente) est liée à l'intensité réelle I_r par :

$$I_{\text{obs}} = Y \cdot I_r$$

où Y est le coefficient d'extinction.

La détermination de Y est très importante pour obtenir une bonne évaluation quantitative de la densité de charge.

Le concept du cristal mosaïque introduit la distinction entre deux types d'extinction : l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

1.2.4.1. Extinction primaire:

Le phénomène d'extinction primaire est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, c'est à dire d'un cristal pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques secondes d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinématique est remplacée par la théorie dynamique introduite par C.G.DARWIN [36] et P.R.EWALD [37].

Dans la théorie cinématique, seules interfèrent les ondes diffusées par les différents points du cristal. alors que, dans la théorie dynamique, un état interférentiel s'installe entre les ondes incidentes et les ondes diffusées qui constituent un système couplé. La théorie dynamique tend vers la théorie cinématique pour des volumes du cristal v tendant vers zéro. Nous pouvons définir une longueur d'extinction Λ à partir du volume V de la maille, du facteur de polarisation K , du facteur de structure F , du rayon classique de l'électron a de la longueur d'onde λ , par la relation :

$$\Lambda = \frac{V}{K.F.a.\lambda}$$

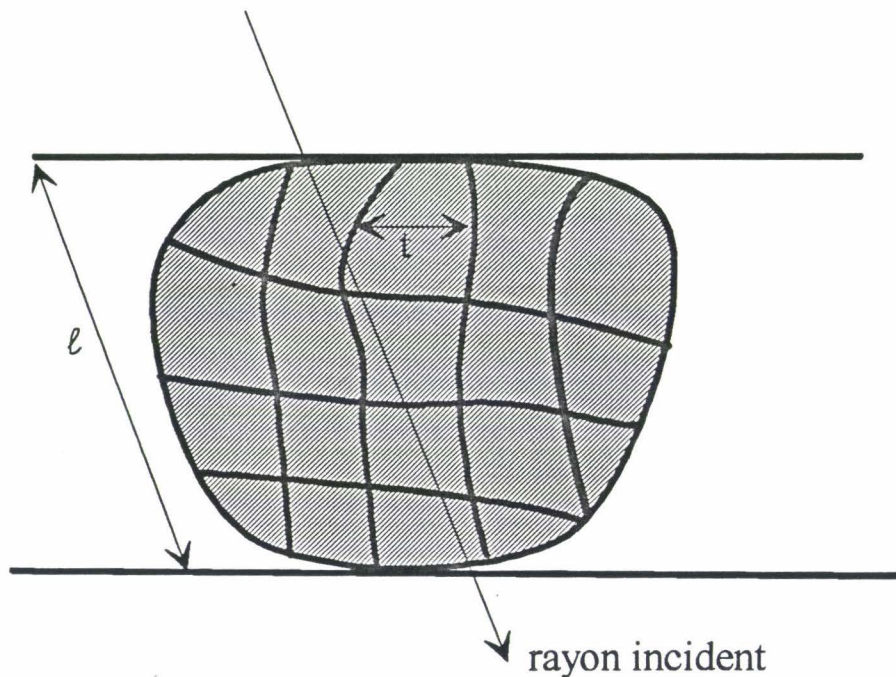
Soit t l'épaisseur du cristal parfait, si $t \gg \Lambda$, la théorie dynamique s'applique, donc seule une épaisseur Λ du cristal parfait participe à la diffraction.

Le coefficient d'extinction primaire est donné par $Y_p = \frac{I_c}{I_d}$ où I_d est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et I_c celle fournie par la théorie cinématique. Ce coefficient Y_p est en général très voisin de 1 et affecte principalement les facteurs de structure de module élevé et à bas $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

1.2.4.2. Extinction secondaire:

Ce phénomène est lié à l'existence des défauts (dislocations...) dans un cristal, entraînant la rupture de cohérence optique, d'où un phénomène d'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffractée.

L'extinction secondaire ne peut être décrite qu'en considérant le cristal comme mosaïque, c'est à dire formé de blocs parfaits, de dimension t , présentant de petites désorientations les uns par rapport aux autres (Schema-3).



Schema-3

Cette désorientation peut être décrite par une distribution $\omega(\varepsilon_1)$ des écarts à l'angle d'incidence ε_1 . Le pouvoir réflecteur $\sigma(\varepsilon_1)$ doit alors être remplacé par une moyenne $\bar{\sigma}(\varepsilon_1)$, produit de convolution de $\sigma(\varepsilon_1)$ et $\omega(\varepsilon_1)$:

$$\bar{\sigma}(\varepsilon_1) = \int \sigma(\varepsilon_1 + \eta) \cdot \omega(\eta) \cdot d\eta = \sigma(\varepsilon_1) * \omega(\eta)$$

Cette dernière expression peut prendre deux formes possibles : une forme lorentzienne ou une forme gaussienne :

♦ **forme Gaussienne :**

La distribution $\omega(\varepsilon_1)$ est donnée par une forme Gaussienne, soit :

$$W_g = g\sqrt{2} e^{-2\pi g^2 \delta^2}$$

On représente également $\sigma(\varepsilon_1)$ par une forme gaussienne :

$$\sigma_G(\varepsilon_1) = Q\alpha_G e^{-\pi\alpha_G^2 \varepsilon_1^2}$$

Dans ce cas $\bar{\sigma}(\varepsilon_1)$ est donnée par le produit de convolution des distribution précédentes, soit :

$$\bar{\sigma}(\varepsilon_1) = Q\alpha_G e^{-\pi\alpha_G^2 \varepsilon_1^2}$$

$$\text{avec } \langle \alpha \rangle = t \frac{\sin 2\theta}{\lambda} \text{ et } \alpha_G = \frac{\langle \alpha \rangle}{\sqrt{1 + \frac{\langle \alpha \rangle^2}{2g^2}}}$$

♦ **forme Lorentzienne :**

Les distributions $\omega(\varepsilon_1)$ et $\sigma(\varepsilon_1)$ sont données par deux formes Lorentziennes, soit :

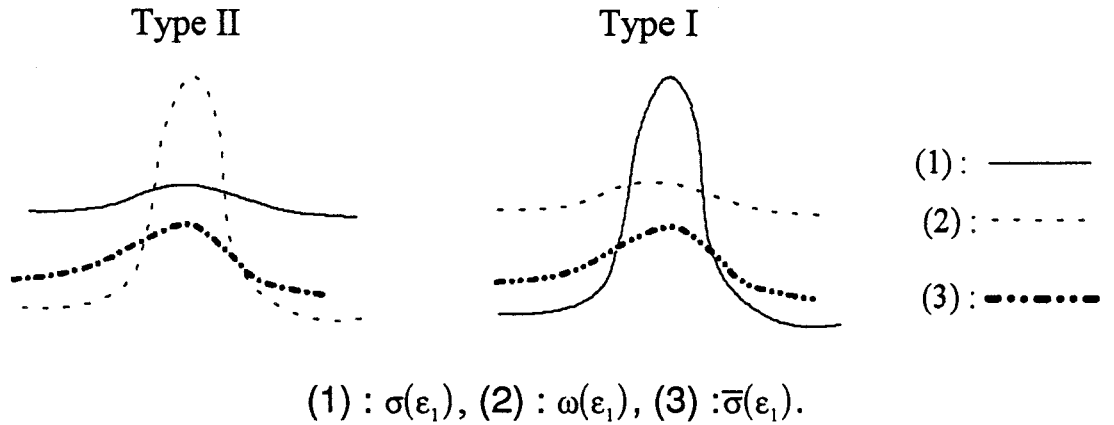
$$\omega_L(\varepsilon_1) = \frac{2g}{1 + 4\pi^2 \varepsilon_1^2 g^2} \quad \text{et} \quad \sigma(\varepsilon_1) = \frac{\frac{4}{3} Q \langle \alpha \rangle}{1 + (\frac{4}{3} \pi \langle \alpha \rangle \varepsilon_1)^2}$$

Le produit de convolution de ces deux dernières distributions conduit à :

$$\bar{\sigma}_L(\varepsilon_1) = \frac{\frac{4}{3} Q \alpha_L}{1 + (\frac{4}{3} \pi \alpha_L \varepsilon_1)^2} \quad \text{avec} \quad \alpha_L = \frac{\langle \alpha \rangle}{1 + \frac{2\langle \alpha \rangle}{3g}}$$

Nous pouvons distinguer deux types de cristaux correspondant aux deux causes d'extinction secondaire qui contribuent à l'élargissement de la raie : soit d'une façon exagérée la distribution $\sigma(\varepsilon_1)$ l'emporte sur $\omega(\varepsilon_1)$ et par conséquent

$\bar{\sigma}(\epsilon_1)$ se réduit à $\sigma(\epsilon_1)$ (type II), soit c'est l'inverse qui se produit et dans ce cas $\bar{\sigma}(\epsilon_1)$ se réduit à $\omega(\epsilon_1)$ (type I). Le schéma suivant illustre ces dernières explications.



Schema-4

Dans les cristaux du type I l'extinction est dominée par la largeur de la mosaïque, par contre dans les cristaux du type II le phénomène d'extinction est dominé par la dimension moyenne, t , des domaines parfaits.

La plupart des cristaux étudiés récemment sont de type I (Dunstetter) [38]. En raison de la complexité du phénomène d'extinction, Zachariasen [39] a introduit des approximations dans le calcul de l'extinction secondaire. Il a supposé en particulier que la distribution $w(\eta)$ est isotrope, ainsi, il a obtenu l'expression du facteur d'extinction secondaire Y_s :

$$Y_s = \frac{1}{(1 + 2X_{G,L})^{\frac{1}{2}}}, \text{ avec } X_{G,L} = \frac{2}{3} Q \alpha_{G,L} \langle t \rangle$$

$\langle t \rangle$ est le trajet moyen dans le cristal.

Pour le traitement de certains cristaux, une étude plus générale, en considérant une distribution anisotrope a été développée par Coppens et Hamilton [40].

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNEES BRUTES

Le matériel nécessaire à l'étude de la densité électronique précise des monocristaux à basse température sur diffractomètre automatique comprend :

- Un dispositif diffractométrique composé d'un goniomètre à quatre cercles, un générateur de rayons X, d'un dispositif de détection du rayonnement et d'un ordinateur pour piloter le goniomètre et accumuler les données.
- Un dispositif cryogénique qui maintient la température des échantillons à la température souhaitée.

2.1. Le système diffractométrique :

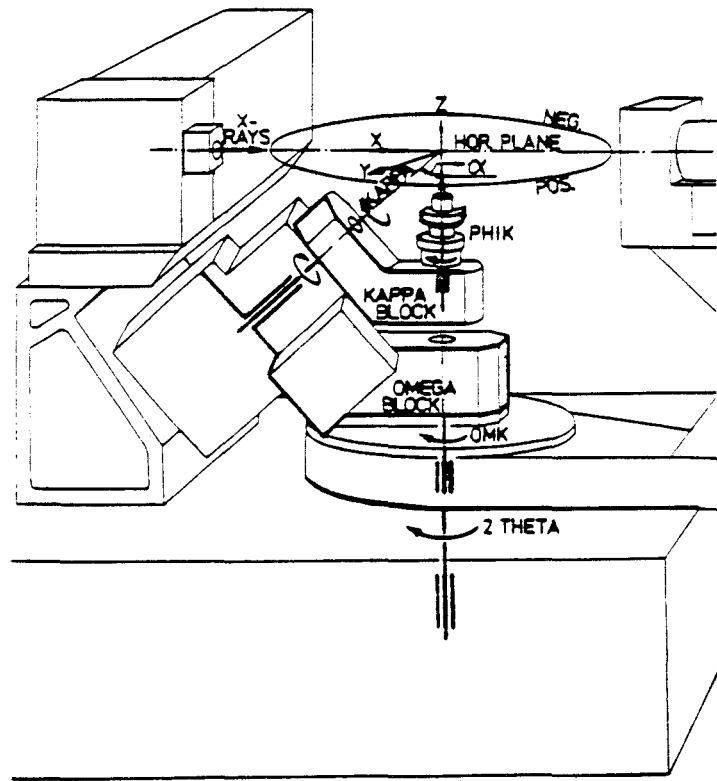
Le diffractomètre automatique CAD4 NONIUS a la particularité de posséder la géométrie KAPPA, dans laquelle les axes OMEGA ET KAPPA font entre eux un angles de 50° figure-7 [41]. Cette géométrie présente l'avantage de réduire les zones aveugles que nous rencontrons dans la géométrie Eulerienne; en outre, elle rend aisée l'utilisation d'appareils comme les chambres basse et haute températures, la cellule à haute pression, etc...

2.1.1. Production des rayons X :

Le tube de rayons X à anticathode de molybdène est alimenté par un générateur dont la puissance est généralement de 1750 Watt (50 KV, 35 MA). Le faisceau incident est monochromaté par la réflexion (2 0 0) d'une lame de graphite et collimaté. Le diamètre du collimateur est choisi de telle sorte que le cristal soit toujours baigné entièrement dans le faisceau incident.

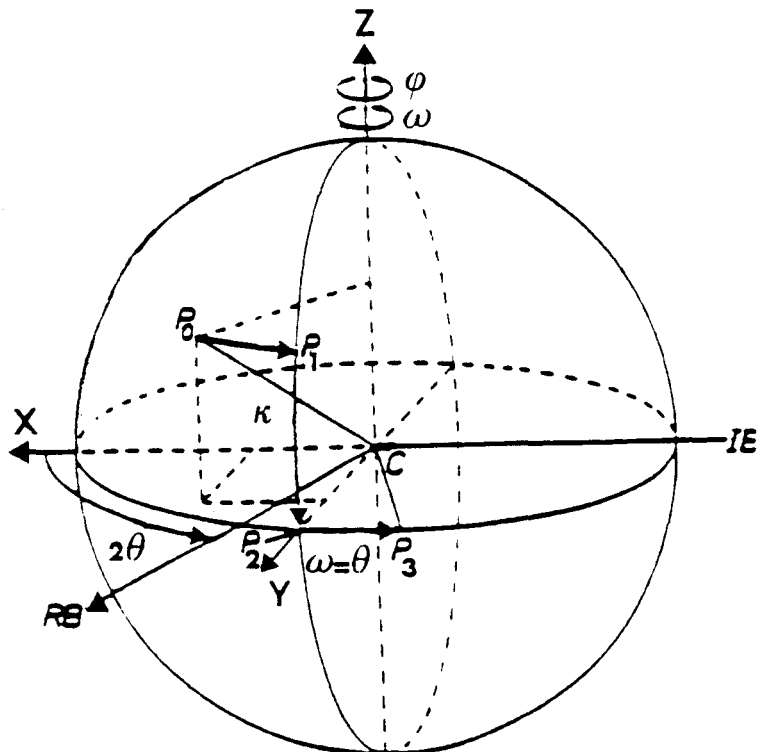
DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE
"CAD4 NONIUS"

FIGURE-7



DIFFERENTES ROTATIONS POUR AMENER UN VECTEUR
EN POSITION DE REFLEXION DE BRAGG

FIGURE-8



2.1.2. Le goniomètre à 4 cercles:

Le cristal est placé sur une tête goniométrique et ajusté au centre optique de l'appareil à l'aide d'une lunette pourvue d'un micromètre (une graduation = 35 μm). Le cristal peut tourner autour de trois axes ω, κ, φ et le détecteur autour de l'axe 2θ .

2.1.3. La détection et la comptage :

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

Ce dispositif mécanique permet d'amener n'importe quel plan réticulaire du cristal dans une position déterminée (figure-8).

Un système d'axes orthogonaux (le repère du laboratoire) est défini tel que x soit parallèle au faisceau incident, z parallèle à l'axe 2θ , et y tel que le trièdre (x,y,z) soit direct quand tous les axes sont à leurs positions initiales. Une famille de plans réticulaires représentée par la normale à ces plans est repérée par les relations suivantes:

$$x = 2 \sin \theta \cos \chi \sin \varphi$$

$$y = 2 \sin \theta \cos \chi \cos \varphi$$

$$z = -2 \sin \theta \sin \chi$$

Ceci permet de bâtir le réseau réciproque du cristal autour de l'origine, en choisissant comme vecteurs de base les trois noeuds les plus proches de l'origine, qui sont linéairement indépendants, soit:

$$\bar{a}^* \begin{bmatrix} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{bmatrix} \quad \bar{b}^* \begin{bmatrix} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{bmatrix} \quad \bar{c}^* \begin{bmatrix} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{bmatrix}$$

On peut de la sorte former la matrice UB dite matrice d'orientation définie par :

$$UB \begin{bmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{bmatrix}$$

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

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

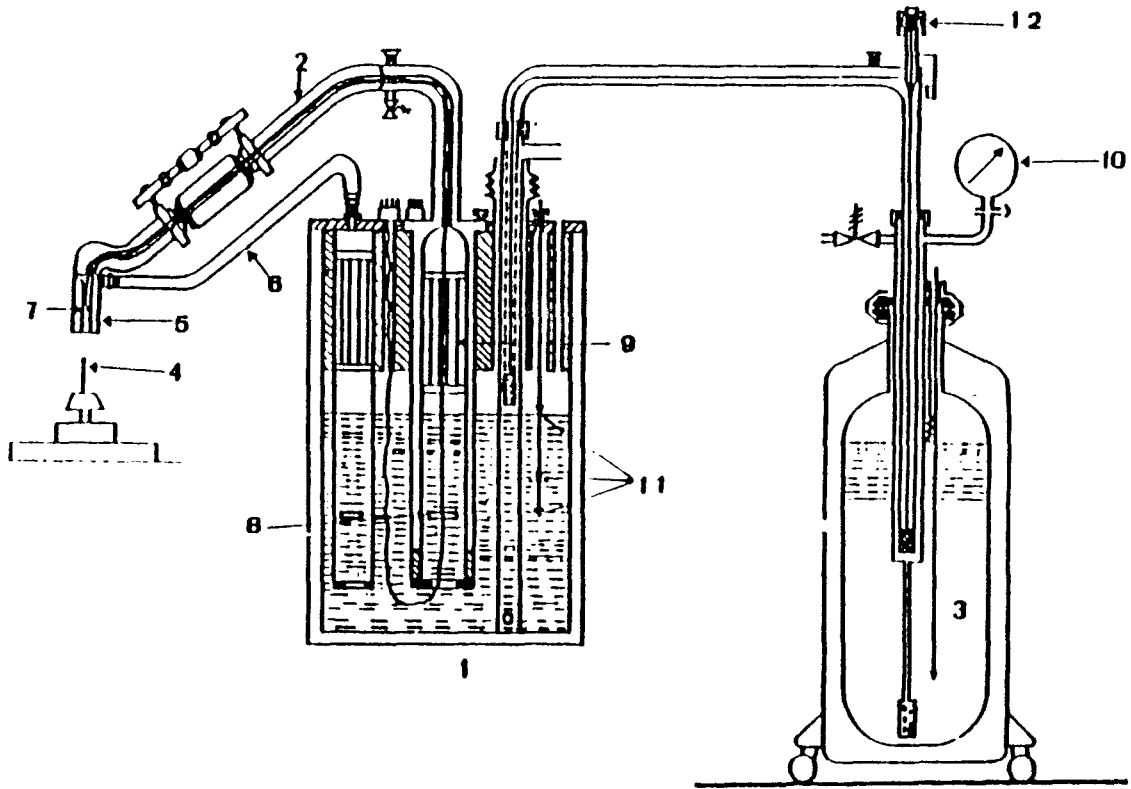
2.1.4. L'ordinateur :

C'est un ordinateur du type VAX 4000, de grande capacité, qui met en oeuvre un certain nombre de logiciels pour piloter les rotations, accumuler les données sur un disque dur. Les programmes essentiellement utilisés sont :

"Peak Hunting" : qui permet l'exploration systématique d'une portion d'espace définie par l'opérateur; le calculateur cherche 25 réflexions sélectives et détermine la matrice UB ainsi que les paramètres de la maille.

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

CHAMBRE BASSE TEMPERATURE



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

FIGURE-9

2.2. *Chambre basse température :*

La chambre basse température utilisée est de fabrication Enraf-Nonius dont le principe de fonctionnement est brièvement rappelé ici .

De l'Azote gazeux froid et sec est obtenu par ébullition contrôlée d'azote liquide dans l'évaporateur (figure-9.). Ce gaz s'écoulant de façon quasi-laminaire dans une canne de transfert à double paroi, est dirigé sur le cristal par l'intermédiaire d'un diffuseur de forme étudiée pour éviter les turbulences et favoriser l'écoulement du gaz. Afin d'empêcher la formation de givre sur la tête goniométrique, un jet d'azote, à température supérieure à 0 °C, sort du diffuseur coaxialement au gaz précédent.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple à proximité du cristal. La précision de l'appareil est de l'ordre du degré. Un bon vide d'isolement dans la canne de transfert permet d'économiser la consommation d'azote liquide qui avoisine les 50 litres par jour à la température de 110 °K.

2.3. *Etude de l'homogénéité du faisceau :*

Lors de l'étude d'une densité électronique d'un composé donné nous sommes amenés à chercher des fractions d'électron localisées au niveau des différentes liaisons interatomiques, A cet effet, une erreur de l'ordre de 2 % sur l'estimation des facteurs de structure rendrait l'exploitation du spectre impossible. Dans ces condition une étude de l'homogénéité du faisceau s'impose: en effet pour certaines réflexions, l'échantillon peut être éclairé par des zones de forte intensité du faisceau incident, tandis que pour d'autres, une partie du cristal peut se trouver dans des zones d'intensité faible. Ce problème se pose surtout quand on utilise un monochromateur.

CARTE DE L'HOMOGENEITE DU FAISCEAU

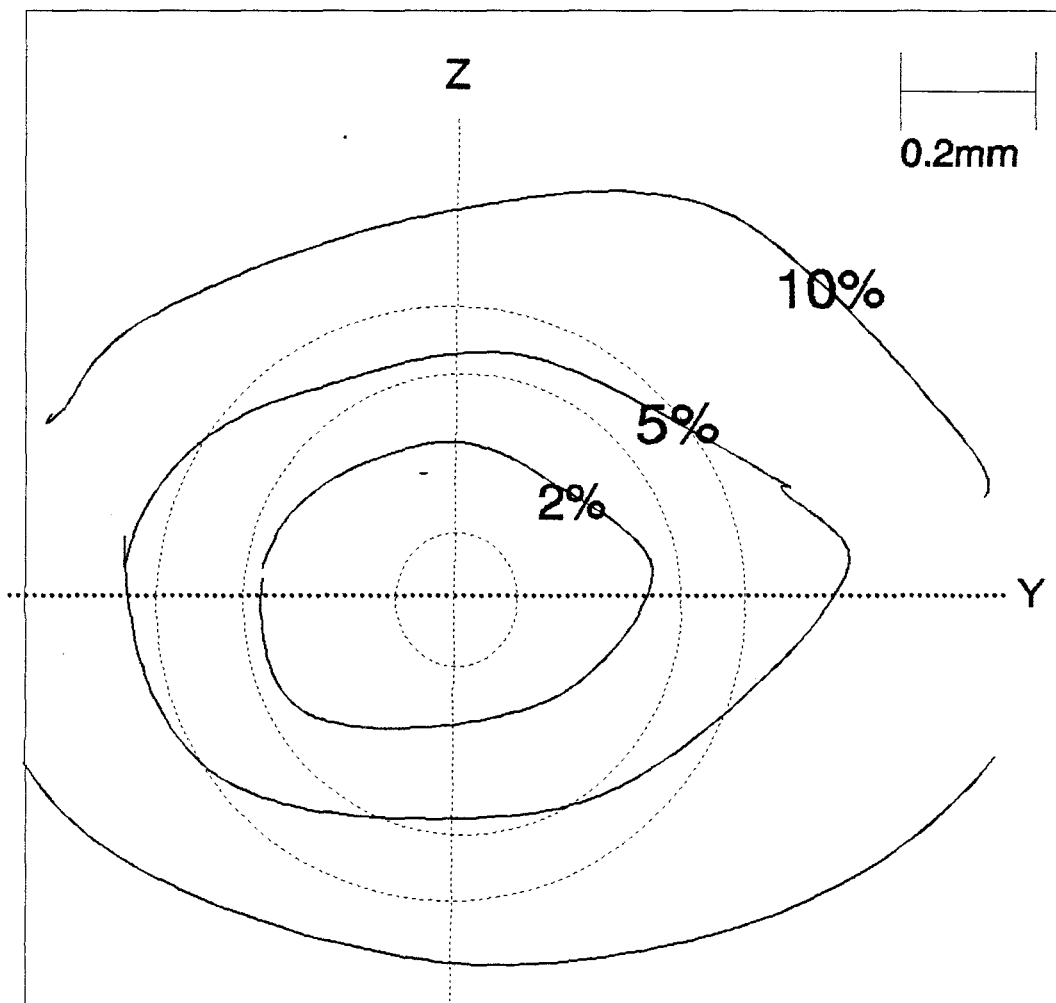


FIGURE-10

Dans de tels montages, l'intensité varie peu dans la direction OY parallèle à la lame du monochromateur, par contre elle varie beaucoup suivant la direction perpendiculaire OZ (figure-10.). Harkema, Dann, Van Humel et Reuvers (1980) [42] ont supposé que le flux était constant suivant OX dans la partie occupée par le cristal. Pour une variation suivant OY, trois formes analytiques sont envisagées par Flack et Vincent (1979) [43] : une lorentzienne, une gaussienne et un développement limité au second ordre en Y.

Préalablement à notre étude, la distribution de l'intensité du faisceau incident a donc été déterminée au voisinage du centre du goniomètre, en déplaçant un diaphragme de petit diamètre (20 μm) dans une section droite du faisceau contenant le centre du goniomètre. Pour balayer le faisceau et déterminer sa structure, nous avons utilisé la translation y du goniomètre; pour chaque positionnement, nous avons effectué un tour entier de l'angle χ , avec un pas de 30°, nous avons mesuré l'intensité transmise pour chacune des valeurs de χ .

La carte du faisceau obtenue par ces mesures montre sur la figure-10 que le faisceau est bien symétrique, et que, pour un cristal dont les dimensions n'excédant pas 0.30 mm, la correction de l'homogénéité du faisceau peut être négligée.

2.4. Réalisation d'un cliché Du cristal tournant:

La figure-11 présente une vue d'ensemble de la chambre de Weissemberg [44] qui est constituée de quatre parties principales : (A) une base fixée sur un système de trois pieds réglables en hauteur, (B) une seconde base libre de se translater horizontalement par rapport à la précédente, (C) une tête goniométrique posée sur un support pouvant engendrer la rotation du cristal, enfin (D) un porte film astreint à faire un mouvement de va et vient couplé à la rotation du cristal.

VUE GENERALE DE LA CHAMBRE DE WEISSEBERG

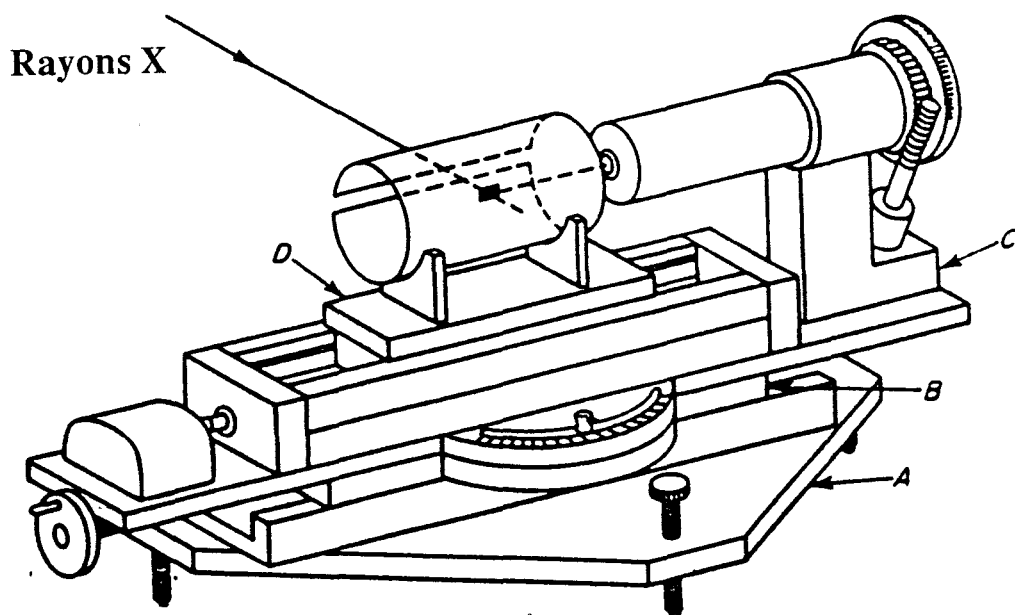


FIGURE-11

CLICHE DE WEISSEBERG REALISE SUR LA STRATE 0

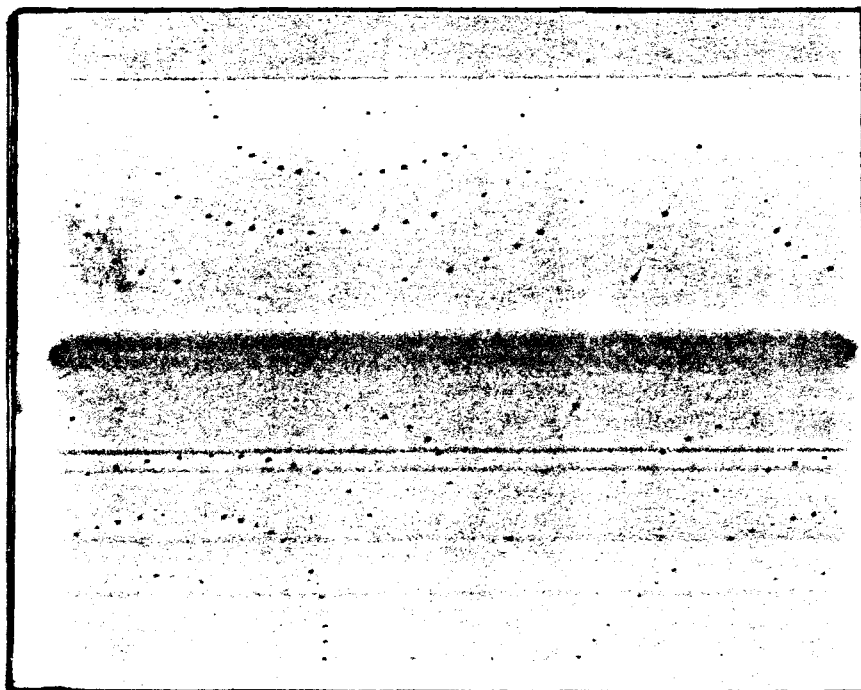


FIGURE-12

Le cliché réalisé (figure-12) montre bien les formes allongées et dissymétriques des différentes taches de diffraction. Or, on montre que lors d'un enregistrement en " ω scan" un balayage est effectué parallèlement à la ligne centrale du film [44]. Par contre, pour un enregistrement en mode " ω - 2θ scan", le balayage se fait le long de l'axe d'allongement des différentes taches.

Compte tenu de la dissymétrie observée sur les taches intenses, nous avons opté pour un enregistrement total du spectre en ω scan (figure-13).

2.5. Traitement du spectre brute :

La détermination des densités de charge à partir de la diffraction des rayons X exige en premier lieu un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction (réglage du faisceau et du cristal, stabilité du système de mesure y compris celle de l'échantillon, homogénéité du flux de rayons X, basse température...). Puis il faut soustraire le fond continu de l'intensité et apporter aux données obtenues les différentes corrections citées au chapitre précédent.

Le paragraphe suivant est relatif au traitement des données brutes de l'enregistrement où nous décrirons le formalisme utilisé par R.H Blessing [46]. On abordera successivement :

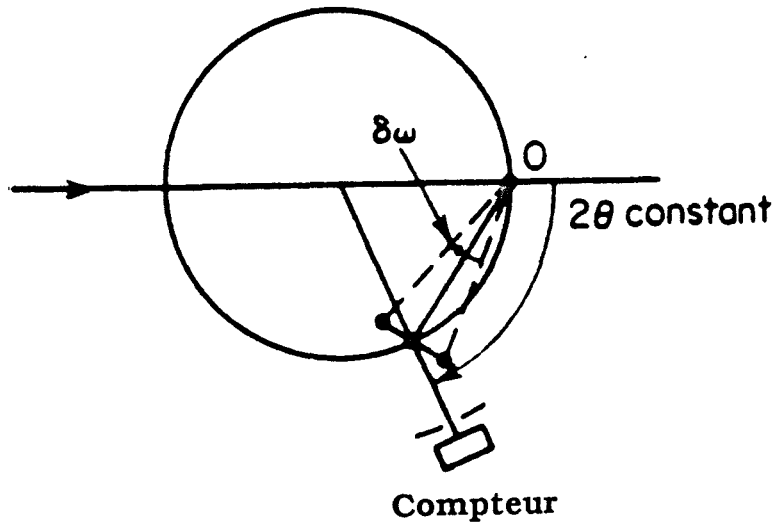
-La localisation des limites du pic de diffraction et l'évaluation de l'intensité nette intégrée.

-L'évaluation du facteur d'échelle et la moyenne des réflexions équivalentes.

-L'estimation des erreurs expérimentales et leurs propagations.

PRESENTATION DES DEUX METHODES DE BALAYAGE

GEOMETRIE DU BALAYAGE " ω scan"



GEOMETRIE DU BALAYAGE " ω - 2θ scan"

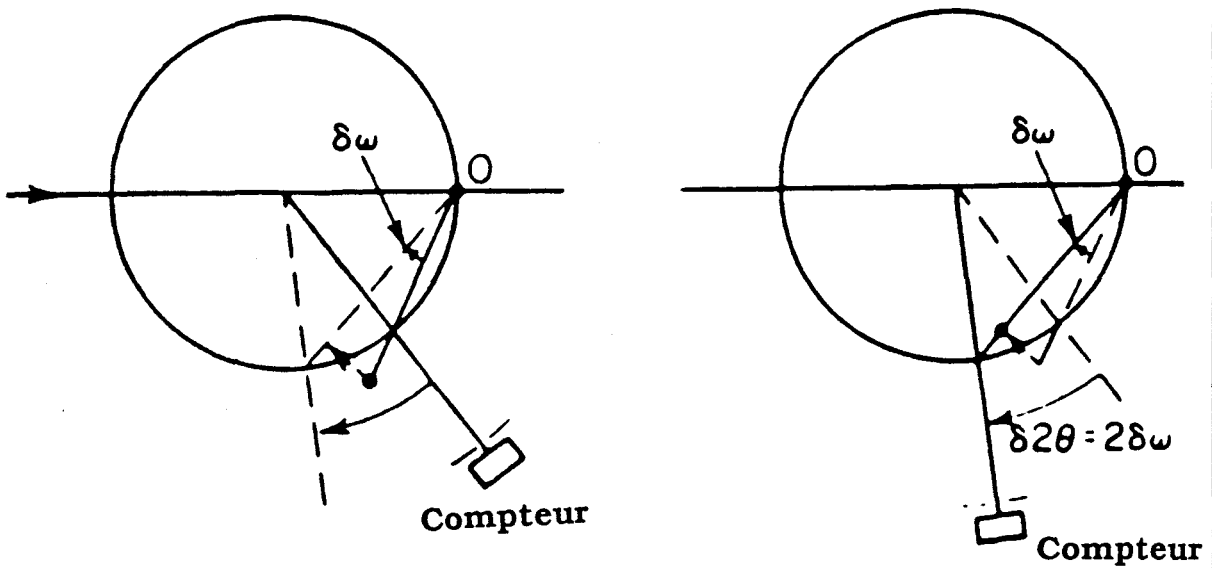


FIGURE-13

2.5.1. Analyse du profil :

L'analyse du profil des pics de diffraction repose sur les principes développés dans les premiers travaux d'Alexander (1950) [47] et de Sielberg (1966) [48] concernant le produit de convolution des fonctions de distribution spectrale et instrumentale avec les fonctions de distribution de taille et de mosaïcité du cristal.

La figure-14 illustre un type de profil et introduit certaines notations. Si w_1 et w_2 sont les demi-largeurs de base des pics avant $\theta(\alpha_1)$ et après $\theta(\alpha_2)$, on peut les représenter par une somme de deux composantes :

$$w_i = (Z^t Q Z)^{1/2} + T_i \operatorname{tg} \theta \quad \text{avec } i=1,2 \text{ pour un profil Lorentzien}$$

$$w_i = [Z^t Q Z + (T_i \operatorname{tg} \theta)^2]^{1/2} \quad \text{avec } i=1,2 \text{ pour un profil Gaussien}$$

Dans ces expressions, Z est un vecteur unitaire perpendiculaire au plan de diffraction définit par $Z = \frac{\bar{s}_0 \wedge \bar{s}}{|\bar{s}_0 \wedge \bar{s}|}$ où \bar{s}_0 et \bar{s} sont les vecteurs unitaires portés par les ondes incidente et diffractée, Q est la matrice carrée représentant un tenseur du second ordre relatif à l'anisotropie de taille et de mosaïcité du cristal et T_i est un coefficient scalaire proportionnel à la largeur des spectres caractéristiques $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ et calculé suivant la formule :

$$T_i = \left(\frac{180}{\pi}\right) \frac{c}{2} \frac{\Delta\lambda}{\lambda(\alpha_i)}, \text{ où } c = \begin{cases} 5 & \text{pour un profil Lorentzien} \\ 2.168 & \text{pour un profil Gaussien} \end{cases}$$

On note que les deux demi-pics sont traités séparément car de façon générale, ils ne sont pas symétriques et les raies spectrales $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ n'ont pas la même largeur.

PROFIL D'UNE REFLEXION CARACTERISANT LES DEUX
DEMI-LARGEURS DE BASE DU PIC

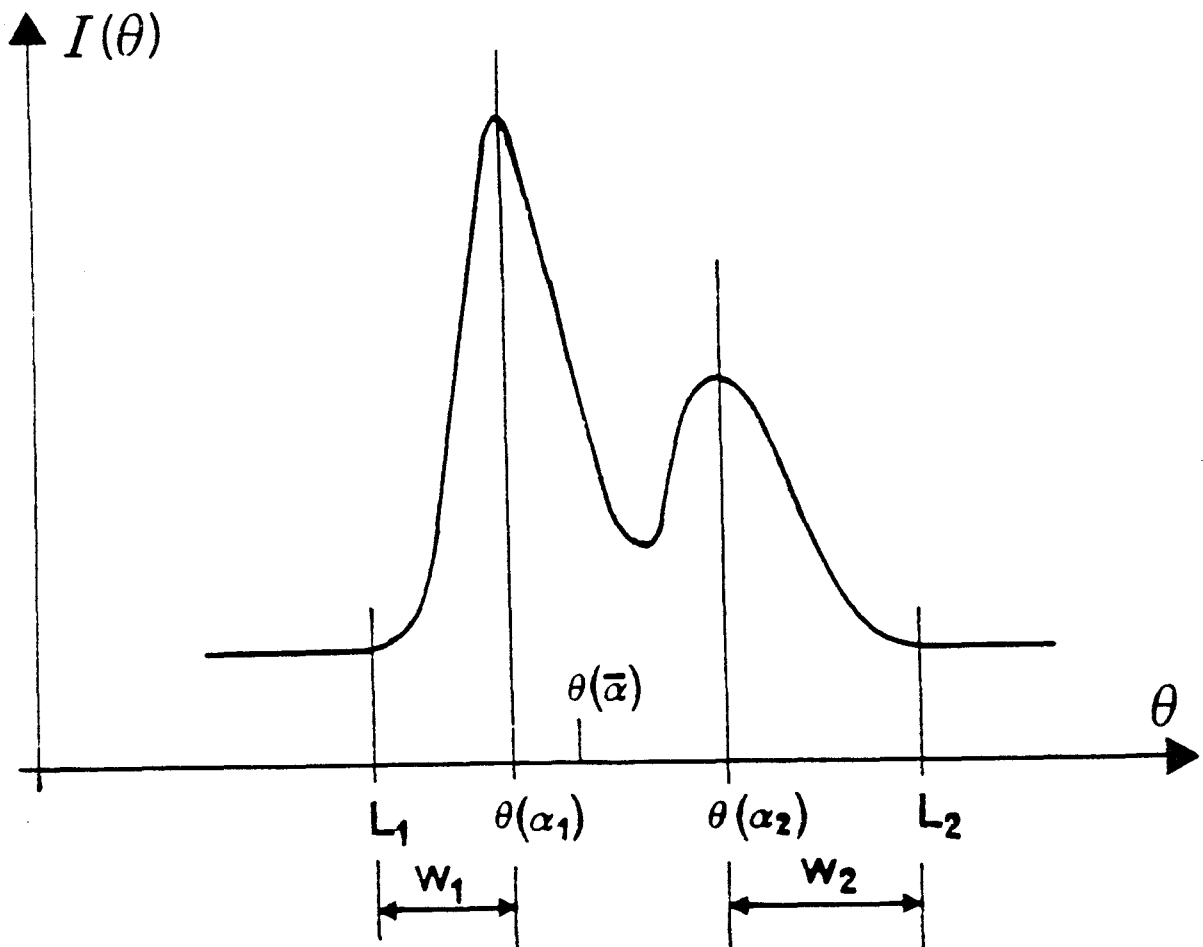


FIGURE-14

Le choix de la forme des équations précédentes met en évidence le fait que la largeur du pic résulte de la convolution de la distribution de l'anisotropie du cristal de largeur $(Z'QZ)^{1/2}$ et de la distribution spectrale de largeur $T_1 \operatorname{tg}\theta$.

2.5.2. Limites du pic, soustraction du bruit de fond et intégration du pic :

L'évaluation de l'intensité intégrée s'effectue en deux étapes :

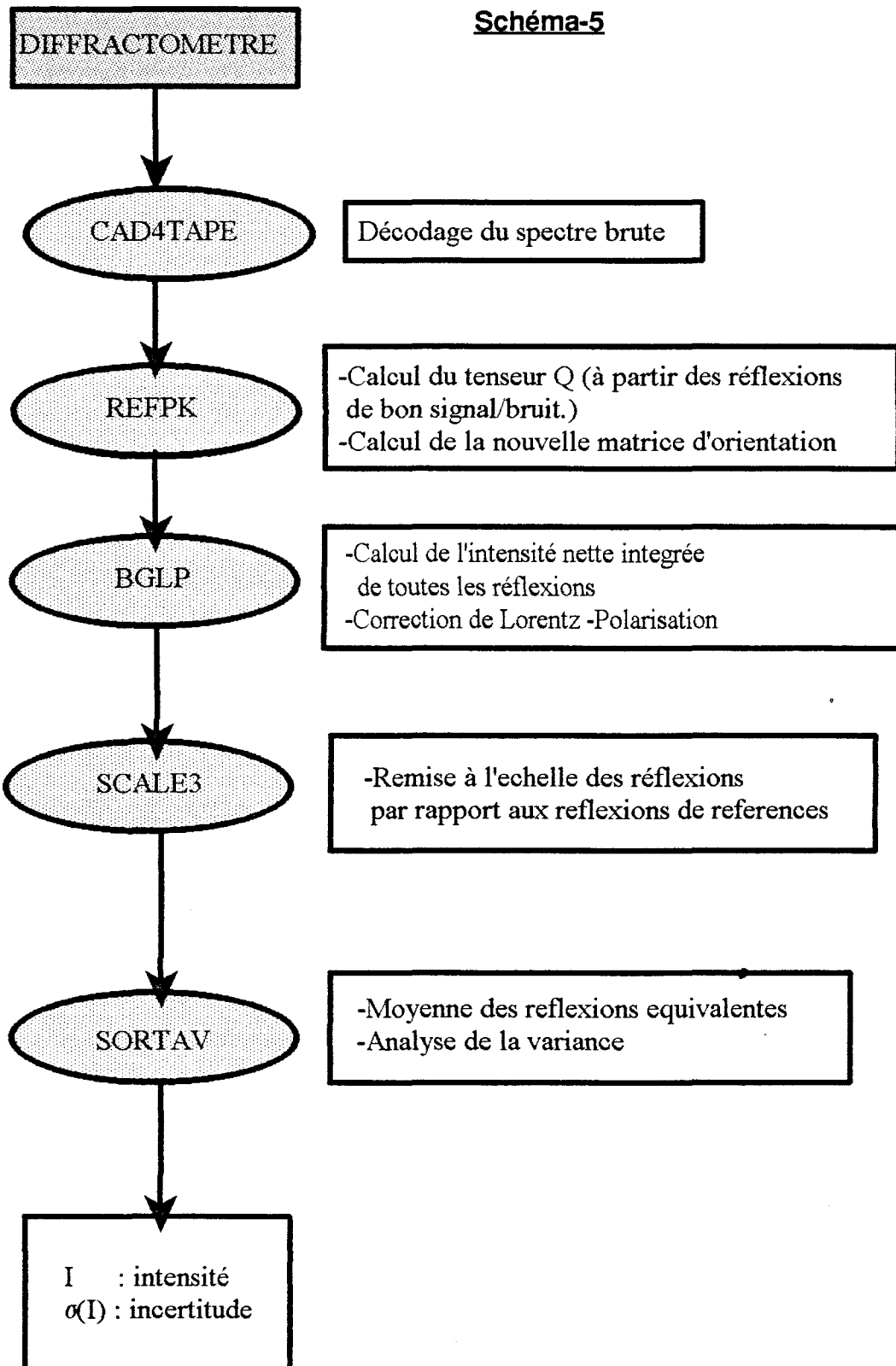
La première étape consiste en la détermination des limites et des largeurs des réflexions possédant un bon rapport signal/bruit; ces données sont alors utilisées comme observations pour déterminer par la méthode des moindres carrés les positions ainsi que les largeurs de toutes les réflexions y compris celles possédant un faible rapport signal/bruit.

Dans la seconde étape, le fond continu, à l'extérieur des limites déterminées lors de la première étape, est estimé par une droite de régression, par contre à l'intérieur de ces limites, la partie du pic au dessus du fond continu est intégrée par la méthode des trapèzes.

Le schéma-5 résume les différents programmes de Blessing utilisés pour le traitement de nos données.

Les formules mathématiques élémentaires utilisées dans ces programmes sont données dans les paragraphes suivants :

Schéma-5



2.5.2.1. Position du barycentre de la raie :

Les positions des centres sont estimés par une procédure de troncation similaire à celle décrite par Ladell, Parirsh et Taylor (1959) [49]. Le centre du pic est calculé par :

$$x_0 = \frac{\int_{x_1}^{x_2} x\rho(x)dx}{\int_{x_1}^{x_2} \rho(x)dx} \cong \frac{\sum_{x_1}^{x_2} x\rho(x)\Delta x}{\sum_{x_1}^{x_2} \rho(x)\Delta x}$$

où $\rho(x) = Y(x) - b(x)$ est l'intensité relative au pic de Bragg et $Y(x)$ désigne l'intensité totale enregistrée.

Le fond continu est donné par $b(x) = b_0 + b_1x$, les paramètres b_0 et b_1 sont estimés en ajustant $Y(x)$ par une droite au sens des moindres carrés dans le premier et le dernier dixième du profil total.

2.5.2.2. Sélection des réflexions et calcul des paramètres du pic :

On suppose pour l'obtention de ces paramètres que le premier et le dernier dixième de la largeur du balayage représente exclusivement le fond continu. On peut ainsi calculer les fonds continus haut et bas, l'intensité et l'incertitude correspondante à chaque réflexion.

Les réflexions seront retenues si elles satisfont aux critères suivants :

- ◆ $I \geq 2 \sigma(I)$.
- ◆ $\frac{\sigma(I)}{I}$ minimum doit être trouvé de part et d'autre du pic.
- ◆ Il doit rester un pic suffisamment positif entre la limite utilisée pour la localisation du barycentre de la raie et la limite définie par le critère de Lehman et Larsen [50].

2.5.2.3. Détermination par moindres carrés des paramètres du tenseur Q :

Les équations donnant les deux demi-largeurs de base w_1 et w_2 peuvent se mettre respectivement sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}(w_1 - T_1 \operatorname{tg} \theta)^2 &= Z' Q_i Z \\ (w_2^2 - (T_1 \operatorname{tg} \theta)^2) &= Z' Q_i Z\end{aligned}$$

Dans ces expressions w_i et T_i sont les paramètres calculés précédemment et qui seront ainsi utilisés pour le calcul des composantes q_{ij} du tenseur Q.

2.5.2.4. Limite du pic :

Les limites du pic sont estimées par la méthode de Lehmann et Larsen (1974) [50], adaptée pour les études aux rayons X par Blessing, Coppens et Becker (1974) [51]. Cette méthode est basée sur le minimum de $\frac{\sigma(I)}{I}$. Ce critère peut être représenté qualitativement sur la figure suivante (figure-15).

La condition de $\frac{\sigma(I)}{I}$ minimum se traduit par :

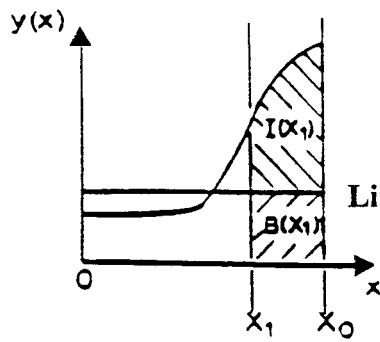
$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\sigma(I)}{I} \right) = -\frac{\sigma(I)}{I^2} \frac{dI}{dx} + \frac{1}{I} \frac{d\sigma(I)}{dx} = 0$$

Donc

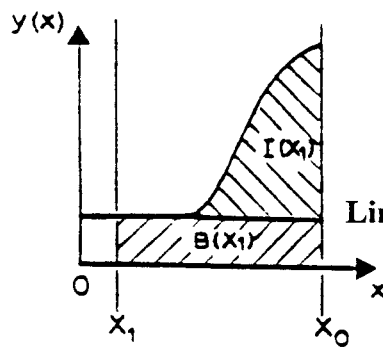
$$\frac{dI}{dx} = \frac{I}{\sigma(I)} \frac{d\sigma(I)}{dx} > 0$$

Cette condition n'est pas le maximum de I qui doit correspondre à $\frac{dI}{dx} = 0$ or $\frac{dI}{dx}$ est strictement positif. Cependant, cette méthode donne des résultats très satisfaisants pour les réflexions ayant un bon rapport signal/bruit et qui sont bien centrées, mais elle surestime souvent les réflexions faibles.

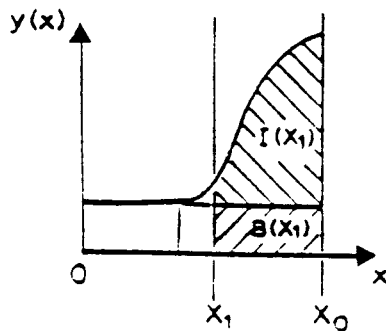
ILLUSTRATION DU CRITERE DE LEHMANN ET LARSEN



Limites étroites : l'intensité I est faible
donc $\frac{\sigma(I)}{I}$



Limites très larges : $\sigma(I)$ est grand
donc $\frac{\sigma(I)}{I}$



Critère de Lehmann et Larsen
minimum pour $\frac{\sigma(I)}{I}$

FIGURE-15

2.5.3. Correction de Lorentz-Polarisation :

L'intensité mesurée est corrigée du phénomène de Lorentz-Polarisation décrit au paragraphe-1.2.1, l'intensité est alors donnée par :

$$I_i(LP) = \frac{I_i}{L_i P_i}$$

avec $L_i = \frac{1}{\sin 2\theta_i}$ et $P_i = \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_i}{1 + \cos^2 2\theta_m}$

où θ_i et θ_m sont respectivement les angles de Bragg de la réflexion considérée et du monochromateur.

L'erreur est alors donnée par :

$$\sigma(I(LP)) = \left(\frac{\Delta\theta}{n}\right)^2 \sum \sigma^2(I(LP_i)) + I^2(LP) \frac{2\sigma(\theta)}{\Delta\theta^2}$$

où n est le nombre de pas de rotation du cristal lors de la mesure d'une réflexion.

2.5.4. Remise à l'échelle des intensités :

Les intensités mesurés sont remises à l'échelle par rapport à la distribution des réflexions de contrôle d'intensité au cours de l'enregistrement; à chaque réflexion de contrôle i on associe un facteur d'échelle inverse donné par un polynômes de degré n (n=1,2,3) dont les coefficients a_{in} sont déterminés par affinement par moindres carrés. La variation du facteur en fonction du temps d'exposition aux rayons X t est donnée par :

$$f_i = \sum_{n=0}^3 a_{in} t^n$$

l'inverse du facteur d'échelle moyen et sa variance sont donnés par les moyennes pondérées :

$$\bar{f} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i f_i}{\sum_{i=1}^N w_i}, \quad \sigma^2(\bar{f}) = \frac{\sum_{i=1}^N w_i^2 \sigma^2(f_i)}{\left(\sum_{i=1}^N w_i\right)^2}$$

où w_i est choisi inversement proportionnel à la variance de f_i .
L'intensité remise à l'échelle est alors donnée par :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I}{\bar{f}} = I_{\text{ECH}}$$

2.5.5. Moyenne des réflexions équivalentes :

L'intensité moyenne I de n réflexions équivalentes d'intensités I_i est donnée par :

$$I = \frac{\sum_{i=1}^n w_i I_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad \text{et} \quad w_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$$

une réflexion d'intensité I_i peut être rejetée de la moyenne si : $|I - I_i| > A$

où : $A = \max(c_1 I, c_2 \sigma_{\text{ext}}, c_3 \sigma(I_i), c_4 \sigma_{\text{int}})$

avec c_1, c_2, c_3, c_4 des constantes choisies égales à 0.05, 3.29, 2.58 et 1.00 respectivement.

et
$$\sigma_{\text{ext}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \sigma^2(I_i)}{\sum_{i=1}^n w_i} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

Variance basée sur l'estimation de l'erreur expérimentale externe $\sigma^2(I_i)$.

$$\sigma_{\text{int}}^2 = \frac{n}{n-1} \frac{\sum_{i=1}^n w_i (I_i - I)^2}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

Variance basée sur la consistance interne entre les intensités I_i .

Les facteurs d'accord $R(I)$ et $R_w(I)$ sont définis par :

$$R(I) = \frac{\sum_{i=1}^n |I_i - I|}{\sum_{i=1}^n I_i}, R_w(I) = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (I_i - I)^2}{\sum_{i=1}^n w_i I_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}, R_2(I) = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - I)^2}{\sum_{i=1}^n I_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

2.5.6. Analyse de la variance :

Après moyenne des réflexions équivalentes, on fait une analyse de la variation du rapport $r(I,S) = \frac{\sigma_{int}}{\sigma_{ext}}$ en fonction de I et de S ($S = \frac{\sin \theta}{\lambda}$).

Pour corriger l'estimation de la variance sur l'intensité mesurée, quantité fondamentale utilisée comme facteur de pondération dans tous les affinements que nous avons effectués ($w_i = \frac{1}{\sigma^2(F_i)}$), on exprime $r(I,S)$ sous une forme quadratique du type :

$$r(I,S) = a_{11}I^2 + a_{22}S^2 + a_{33} + 2a_{12}I.S + 2a_{13}I + 2a_{23}S$$

les coefficients a_{ij} étant évalués par la méthode des moindres carrés. Ainsi l'expression de la variance de chaque intensité I sera multipliée par $r(I,S)$.

A la fin du traitement des données, nous disposons des modules au carrés des facteurs de structure $|F_{obs}|^2$, qu'on utilise par la suite dans nos affinements par moindres carrés.

RESULTATS DU PROGRAMME BGLP**MATRICE D'ORIENTATION (UB) ET TENSEUR Q**

N0 = 9647 nombre total de réflexions.

N1 = 654 nombre de réflexions ne possédant pas un bon rapport signal/bruit.

N2 = 378 nombre de réflexions ne possédant pas de limites bien définies.

N0 - (N1 + N2) = 8615 nombre de réflexions utilisées comme observables pour les affinements pour la détermination du tenseur Q et le calcul de la matrice d'orientation.

LA MATRICE D'ORIENTATION CALCULEE PAR LE DIFFRACTOMETRE :

0.04737200	0.00715200	-0.00120000
-0.02463100	0.15743200	-0.03918600
-0.02086000	0.04684126	0.18944900

LA MATRICE D'ORIENTATION RECALCULEE (UB) PAR LES AFFINEMENTS:

0.04734208	0.00696386	-0.00148261
-0.02442124	0.15745468	-0.03898444
-0.00103509	0.04684126	0.18951957

LE TENSEUR Q CORRESPONDANT AU PREMIER DEMI-PIC :

0.0472	-0.0055	0.0010
-0.0055	0.0571	-0.0064
0.0010	-0.0064	0.0407

LE TENSEUR Q CORRESPONDANT AU DERNIER DEMI-PIC :

0.0487	0.0013	-0.0008
0.0013	0.0538	-0.0065
-0.0008	-0.0065	0.0456

RESULTATS DU PROGRAMME SCALE3**REMISE A L'ECHELLE DES REFLEXIONS PAR RAPPORT AUX
REFLEXIONS DE CONTROLE**

Durée de l'expérience = 337.898 Heures

On a pris 6 réflexions de références mesurées toutes les 2 heures :

H	K	L	Y	ESD	RMSD
6	2	3	329.68	3.06	8.32
6	-2	3	335.38	3.09	10.05
5	3	3	162.48	1.57	5.16
5	-3	3	160.77	1.61	5.67
2	2	2	761.33	4.35	19.29
-2	2	2	673.08	3.90	12.85

où :

$$\bar{Y} = \frac{\sum_p w_p Y_p}{\sum_p w_p}$$

$$ESD = \sqrt{\frac{N}{\sum_p w_p}}$$

$$RMSD = \sqrt{\left(\frac{N}{N-1}\right) \left[\frac{\sum_p w_p Y_p^2}{\sum_p w_p} - \bar{Y}^2 \right]}$$

LE FACTEUR D'ECHELLE MINIMUM

KMIN =0.921

LE FACTEUR D'ECHELLE MAXIMUM

KMAX =1.173

LE FACTEUR D'ECHELLE MOYEN

K =1.026

RESULTATS DU PROGRAMME SORTAV

MOYENNE DES REFLEXIONS EQUIVALENTES

M	=7766	Nombre de réflexions totale
N	=7761	Nombre de réflexion concernées par le calcul des moyennes.
N1	=829	Nombre de réflexions mesurées qu'une seule fois
N2	=303	Nombre de réflexions avec deux équivalentes.
N3	=1438	Nombre de réflexion avec plus de 3 équivalentes.
NREJ	=74	Nombre de réflexions rejetées du calcul des moyennes.

$$R = \frac{\sum |Y - \bar{Y}|}{\sum |Y|}$$

$$R_2 = \sqrt{\frac{\sum |Y - \bar{Y}|^2}{\sum |Y|^2}}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w |Y - \bar{Y}|^2}{\sum w |Y|^2}} \quad \text{ou} \quad w = \frac{1}{\sigma^2(Y)}$$

N est un entier telque : $\bar{Y} > N * \sigma^2(\bar{Y})$

$$Z = \sqrt{\frac{\sum w (\bar{Y} - Y)^2}{N_t - N_{eq}}}$$

N_t Nombre de réflexions avant le calcul des moyennes
N_{eq} Nombre de réflexions après le calcul des moyennes

N	R	R₂	R_w	Z	N_t	N_{eq}
0	0.0146	0.0142	0.0255	1.230	6858	1741
1	0.0141	0.0141	0.0246	1.219	6481	1625
2	0.0139	0.0141	0.0239	1.210	6215	1553
3	0.0136	0.0140	0.0230	1.176	6085	1515
4	0.0134	0.0140	0.0225	1.166	5876	1456
5	0.0132	0.0140	0.0220	1.156	5705	1409
6	0.0131	0.0140	0.0215	1.148	5546	1365

2. ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE

Au cours de ces dernières années l'étude de la densité électronique précise dans les composés organiques a été l'objet d'une attention particulière de la part des physiciens; en effet cette étude donne accès à certaines informations qu'on ne peut obtenir par d'autres techniques physiques. La connaissance de la distribution électronique est essentielle pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules qui les constituent.

Il est nécessaire lors d'une étude de densité électronique de connaître avec la plus grande précision possible les paramètres de position et de vibration des atomes. La figure-16 montre que la contribution des électrons de valence à la diffraction diminue quand l'angle de diffraction θ augmente [52]; cette contribution devient pratiquement nulle à partir d'une valeur de $\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.75$. La seule contribution restante est alors celle des électrons de coeur (couches saturés et proches du noyau), les paramètres obtenus aux grands angles par conséquent seront proches de ceux que l'on obtiendrait par diffraction neutronique (diffraction basée sur l'interaction neutron-noyau). L'agitation thermique qui croît en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ est une cause supplémentaire de l'affaiblissement des intensités de Bragg de cette partie du spectre. Il est donc nécessaire pour les matériaux ayant une faible température de Debye de travailler à basse température.

Les atomes d'hydrogène pose un problème particulier à cause de l'absence d'électron de coeur. D'autre part le nuage électronique d'un atome d'hydrogène engagé dans une molécule subit une contraction par rapport à l'atome isolé, correspondant à un facteur de diffusion plus étendu en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Pour certaines molécules notamment celles qui possèdent beaucoup d'atomes d'hydrogène, il est nécessaire d'avoir recours à la diffraction neutronique.

LES FACTEURS DE DIFFUSION NORMALISES
DES ATOMES C, N, O ET H

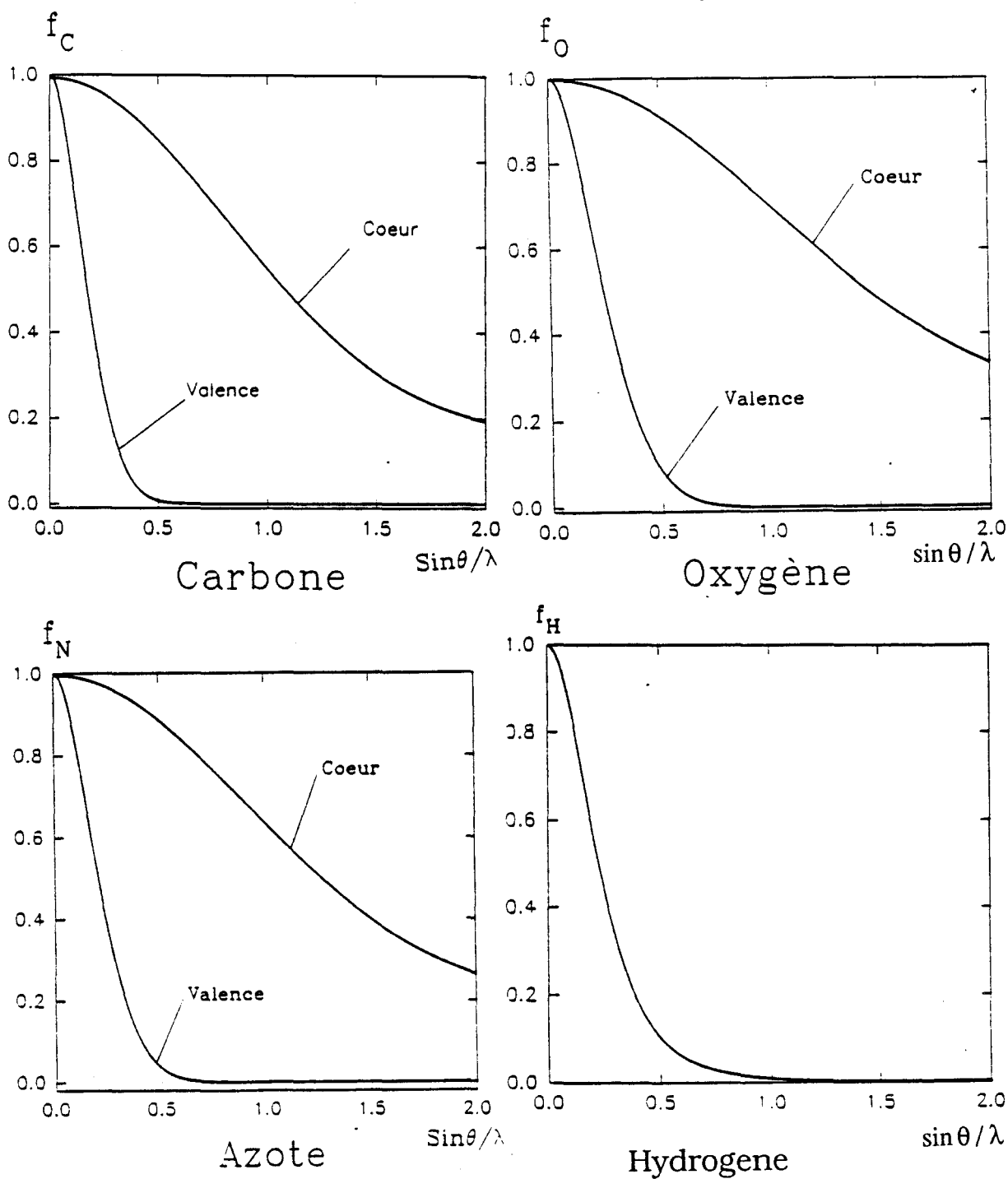


FIGURE-16

Notre analyse s'effectuera en quatre étapes : Lors de la première étape les différents atomes seront positionnés en utilisant le spectre de diffraction enregistré aux grands angles pour en déduire la densité de déformation expérimentale, puis nous utiliserons le modèle multipolaire de Hansen pour décrire la densité de déformation dynamique. Au cours de la troisième étape nous essayerons de comparer nos résultats à ceux obtenus par des calculs Ab-initio effectués sur l'étude de la molécule N-oxide nitro-pyridine [53] et à cet effet nous introduirons la notion de densité de déformation statique. Enfin, nous terminerons notre analyse par un test du modèle en déterminant la densité résiduelle.

2.1. DENSITE DE DEFORMATION EXPERIMENTALE :

2.1.1. STRATEGIE D'AFFINEMENT :

Dans une première étape, afin de positionner les atomes lourds et déterminer leurs facteurs d'agitation thermique, nous avons utilisé 1057 réflexions telles que $\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.75$ et $I > 3\sigma(I)$.

Lors des affinements par moindres carrés [54], les quantités minimisées sont :

$$U = \sum_i w_i \Delta_i^2$$

expression dans laquelle la pondération w_i est donnée par $w_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$ où I_i et $\sigma^2(I_i)$ représentent l'intensité et son incertitude obtenue à partir de l'analyse de la variance, Δ désigne la différence entre l'intensité observée I_{obs} remise à l'échelle et l'intensité calculée I_{cal} par le modèle sphérique, soit : $\Delta = K I_{obs} - I_{cal}$, K étant le facteur d'échelle.

Le facteur d'extinction isotrope (type I, distribution lorentzienne) a été affiné, en ne considérant que les 1052 réflexions de bas indices ($\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.65$). Le facteur d'extinction obtenu, $g = 0.61$, correspond à une dispersion de mosaïcité de l'ordre de 5" d'arc ce qui correspond à une taille du cristallite de 0.433 μm . Les réflexions les plus affectées sont données ci après :

hkl	y
3 1 1	0.84
4 0 0	0.85
8 0 0	0.88
1 0 1	0.90
5 1 1	0.91

Nous remarquons que l'extinction affecte principalement les réflexions de bas $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

Les résultats de l'affinement aux grands angles et celui d'un affinement classique sont présentés dans le tableau ci-dessous :

	$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0$	$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.75$
N_o	2296	1057
N_v	99	99
$R(F)$	0.36	0.36
$wR(F)$	0.44	0.35
$R(F^2)$	0.56	0.59
$wR(F^2)$	0.87	0.72
S	2.6	1.062
k	0.86	0.88

Nous avons remarqué que la valeur du facteur d'échelle n'a pratiquement pas varié confirmant ainsi la validité des corrections effectuées.

Les facteurs d'accords étant donnés par les expressions suivantes:

$$R(F) = \frac{\sum_{hkl} (F_o - k|F_c|)}{\sum_{hkl} F_o}$$

$$wR(F) = \left(\frac{\sum_{hkl} w(F_o - k|F_c|)^2}{\sum_{hkl} wF_o} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$R(F^2) = \frac{\sum_{hkl} (F_o^2 - k^2|F_c|^2)}{\sum_{hkl} |F_o|^2}$$

$$wR(F^2) = \left(\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - k^2|F_c|^2)^2}{\sum_{hkl} w|F_o|^4} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$S = \left(\frac{\sum_{hkl} (F_o^2 - k|F_c|^2)^2}{(N_o - N_v)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

N_o est le nombre de réflexions indépendantes observées, N_v étant le nombre de paramètres affinés, k le facteur d'échelle et w coefficient de pondération.

2.1.2. ANALYSE THERMIQUE DE LA MOLECULE :

Au cours des affinements par moindres carrés précédents, les paramètres d'agitation thermique des différents atomes sont traités comme variables indépendantes. Or, si l'on considère le cristal comme formé d'un ensemble de groupe rigides (molécules), les mouvements de translation et de libration de ces molécules introduisent forcément des corrélations entre les différents paramètres de vibration atomique.

En toute rigueur, une molécule ne constitue pas un ensemble rigide. mais si l'on considère le mouvement d'ensemble de la molécule, on peut avec une bonne approximation (spécialement pour les atomes lourds) négliger les modes de vibrations internes de haute fréquence, et assimiler la molécule à un bloc rigide. Une analyse thermique en termes de blocs rigides permet d'avoir une meilleure interprétation de l'agitation thermique des différent fragments qui constituent la molécule.

La méthode de détermination des amplitudes du mouvement du groupe rigide à partir des coefficients de l'agitation thermique anisotrope a été développée par Cruickshank (1956) [55] pour certains groupes d'espace, et par la suite une méthode générale a été proposée par Trueblood et Schomaker (1968) [56]

Dans cette dernière méthode le déplacement instantané \bar{u} d'un atome par rapport à sa position d'équilibre \bar{r} est exprimé en fonction du mouvement de translation (\bar{t}) et de rotation ($\bar{\lambda}$) rapporté au centre de masse de la molécule, par

$$\bar{u} = \bar{t} + \bar{\lambda} \otimes \bar{r} = \bar{t} + A\bar{\lambda} \quad \text{où} \quad A \equiv \begin{bmatrix} 0 & r_3 & -r_2 \\ -r_3 & 0 & r_1 \\ r_2 & -r_1 & 0 \end{bmatrix}$$

Le déplacement quadratique moyen de cet atome est obtenu par le produit direct de l'expression précédente, soit :

$$\langle \bar{u} * \bar{u} \rangle = \langle \bar{t} * \bar{t} \rangle + \langle A\bar{\lambda} * A\bar{\lambda} \rangle + \langle \bar{t} * A\bar{\lambda} \rangle + \langle A\bar{\lambda} * \bar{t} \rangle$$

Soit en notation matricielle :

$$U = T + ALA' + AS + A'S' \quad \text{ou} \quad u_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl}L_{kl} + H_{ijkl}S_{kl}$$

$$\text{où} \quad A'LA = G_{ijkl}L_{kl} \quad \text{et} \quad AS + S'^tA = H_{ijkl}S_{kl}$$

expression dans laquelle U, T et L représentent trois tenseurs symétriques, tandis que la matrice S tenseur antisymétrique représente la corrélation entre les vecteurs rotation et translation. Les éléments de ces trois matrices sont données par :

$$\begin{aligned} u_{ij} &= u_{ji} = \langle u_i u_j \rangle = \langle u_j u_i \rangle \\ L_{ij} &= L_{ji} = \langle \lambda_i \lambda_j \rangle = \langle \lambda_j \lambda_i \rangle \\ S_{ij} &= \langle t_i \lambda_j \rangle \neq S_{ji} = \langle \lambda_j t_i \rangle \end{aligned}$$

Finalement le tenseur d'agitation thermique d'un atome donné s'exprime en fonction des matrices T, L et S par :

$$U = [I \quad A] \begin{bmatrix} T & S^t \\ S & L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I \\ A^t \end{bmatrix} = [E(1 \times 6)] [C(6 \times 6)] [E'(6 \times 1)]$$

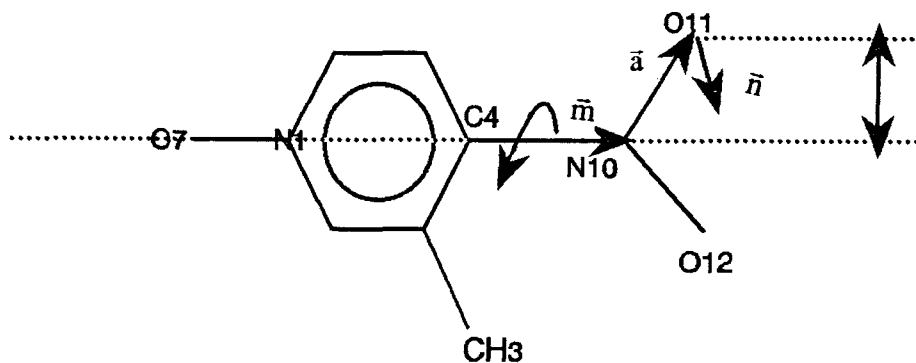
Soit encore :

$$u_{ij} = \sum_{k,l=1}^6 E_{ik} E_{jl} C_{kl} \quad (i, j = 1, 3)$$

$$u_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl} L_{kl} + H_{ijkl} S_{kl}$$

En utilisant cette dernière équation et en prenant comme observations, l'ensemble des valeurs des vibrations atomiques obtenues lors de l'affinement des données des rayons X, il est possible de déterminer les coefficients des tenseurs T, L et S, le facteur d'accord de cet affinement nous renseigne sur la rigidité de la molécule considérée.

Souvent, ces considérations sont insuffisantes pour reproduire les facteurs d'agitation thermique observés. Une amélioration du concept consiste à introduire des mouvements de libration entre les différents groupes rigides de la molécule [57]; le choix des axes de libration se fait généralement par des considérations chimiques. Par exemple dans le cas du POM l'examen de la stéréochimie de la molécule, nous permet de soupçonner l'existence d'une libration autour de la liaison C4-N10, en plus du mouvement global de la molécule.



Suivant ces considérations le mouvement de l'atome O11 par exemple peut être décrit comme un déplacement le long du vecteur unitaire $\bar{n} = \frac{\bar{m} \otimes \bar{a}}{\|\bar{m} \otimes \bar{a}\|}$, d'amplitude donnée par le produit de l'angle de libration Ω et de la distance R de l'atome par rapport à l'axe de rotation. Dans ce cas, pour les atomes concernés par la libration, les coefficients u_{ij} deviennent :

$$u_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl}L_{kl} + H_{ijkl}S_{kl} + \Omega^2 R^2 n_i n_j$$

L'introduction de la libration autour de la liaison C4-N10 améliore grandement le facteur d'accord entre les paramètres d'agitation thermique observés et calculés à partir du modèle des molécules rigides.

Le programme THMA 11 [58] a été utilisé pour le calcul des tenseurs T, L et S; les coefficients de ces derniers, exprimés dans le système d'axes d'inertie de la molécule, sont donnés dans le tableau-3. Le tableau-2 résume les caractéristiques du système d'axes d'inertie de la molécule.

L'analyse détaillée des paramètres de vibration (tableau-1) est réalisée par la comparaison des tenseurs thermiques obtenus par la diffraction aux grands angles et par la diffraction neutronique [18]. En admettant d'une part que le rapport des paramètres des vibrations de l'expérience des neutrons à ceux des rayons X est dans un rapport constant α , et d'autre part en se plaçant dans l'hypothèse d'une variation linéaire des paramètres U avec la température, ceci nous conduit à une différence de température de l'ordre de 15K entre l'expérience des neutrons et celle des rayons X. La figure-17 donne la représentation des ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes de la molécule.

Lors de l'affinement de la structure, les meilleurs facteurs d'accords ont été obtenus, en prenant comme facteurs d'agitation thermique pour les atomes d'hydrogène ceux proposées par l'expérience des neutrons divisés par le facteur α

TABLEAU-1 : TABLEAU DES FACTEURS DE TEMPERATURES :

I : Affinement à grand angle (HO).

II : Affinement neutronique.

		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	α_k
N1	I	145(1)	113(1)	162(1)	7(1)	-17(1)	31(1)	0.90
	II	126(4)	97(4)	153(3)	1(3)	-16(5)	28(4)	
C2	I	131(1)	135(1)	158(1)	10(1)	4(1)	16(1)	0.86
	II	105(6)	114(7)	144(7)	14(5)	7(6)	16(5)	
C3	I	121(1)	125(1)	120(1)	-8(1)	0(1)	23(1)	0.84
	II	93(6)	100(6)	113(7)	0(5)	3(5)	25(5)	
C4	I	117(1)	119(1)	125(1)	4(1)	-4(1)	17(1)	0.88
	II	91(6)	101(5)	125(7)	3(5)	0(6)	17(5)	
C5	I	133(1)	141(1)	143(1)	-8(1)	14(1)	31(1)	0.84
	II	106(6)	125(6)	118(3)	-1(5)	18(6)	25(5)	
C6	I	164(1)	138(1)	150(1)	-18(1)	3(1)	35(1)	0.86
	II	131(7)	115(6)	144(7)	-20(5)	-1(6)	45(6)	
O7	I	212(1)	135(1)	262(1)	33(1)	-29(1)	56(1)	0.88
	II	177(8)	114(7)	244(10)	33(7)	-19(8)	56(7)	
C8	I	168(1)	177(1)	151(1)	-18(1)	26(1)	42(1)	0.85
	II	149(7)	147(7)	122(7)	-17(5)	25(6)	41(5)	
N9	I	134(1)	140(1)	165(1)	17(1)	-16(1)	25(1)	0.90
	II	118(5)	123(4)	157(5)	10(4)	-11(4)	23(4)	
O10	I	228(1)	257(1)	250(1)	70(1)	26(1)	147(1)	0.87
	II	176(9)	216(8)	251(11)	67(7)	32(8)	133(8)	
O11	I	203(1)	195(1)	226(1)	67(1)	30(1)	-12(1)	0.86
	II	186(8)	157(7)	199(10)	52(6)	11(8)	0(7)	
HC2	II	223(15)	256(14)	352(20)	70(13)	99(15)	17(15)	-
HC5	II	230(16)	316(15)	317(19)	65(14)	93(15)	62(16)	-
HC6	II	353(29)	239(16)	315(20)	-18(14)	51(16)	144(14)	-
HC8	II	309(19)	380(19)	446(24)	102(15)	177(20)	85(19)	-
H'C8	II	378(22)	487(29)	236(18)	-65(18)	-75(17)	126(17)	-
H''C8	II	402(21)	213(15)	376(21)	-86(15)	36(18)	20(15)	-

$$\alpha_k = \frac{\sum_{j=1}^3 u_{jj}^I}{\sum_{j=1}^3 u_{jj}^II}, \text{ l'indice k est relatif à l'atome k.}$$

$$\alpha = \frac{\sum_{\text{atomes}} \sum_{k=1}^3 u_{kk}^I}{\sum_{\text{atomes}} \sum_{k=1}^3 u_{kk}^II} = 0.89$$

ELLIPSOIDES D'AGITATION THERMIQUE DES DIFFERENTS ATOMES DE LA MOLECULE

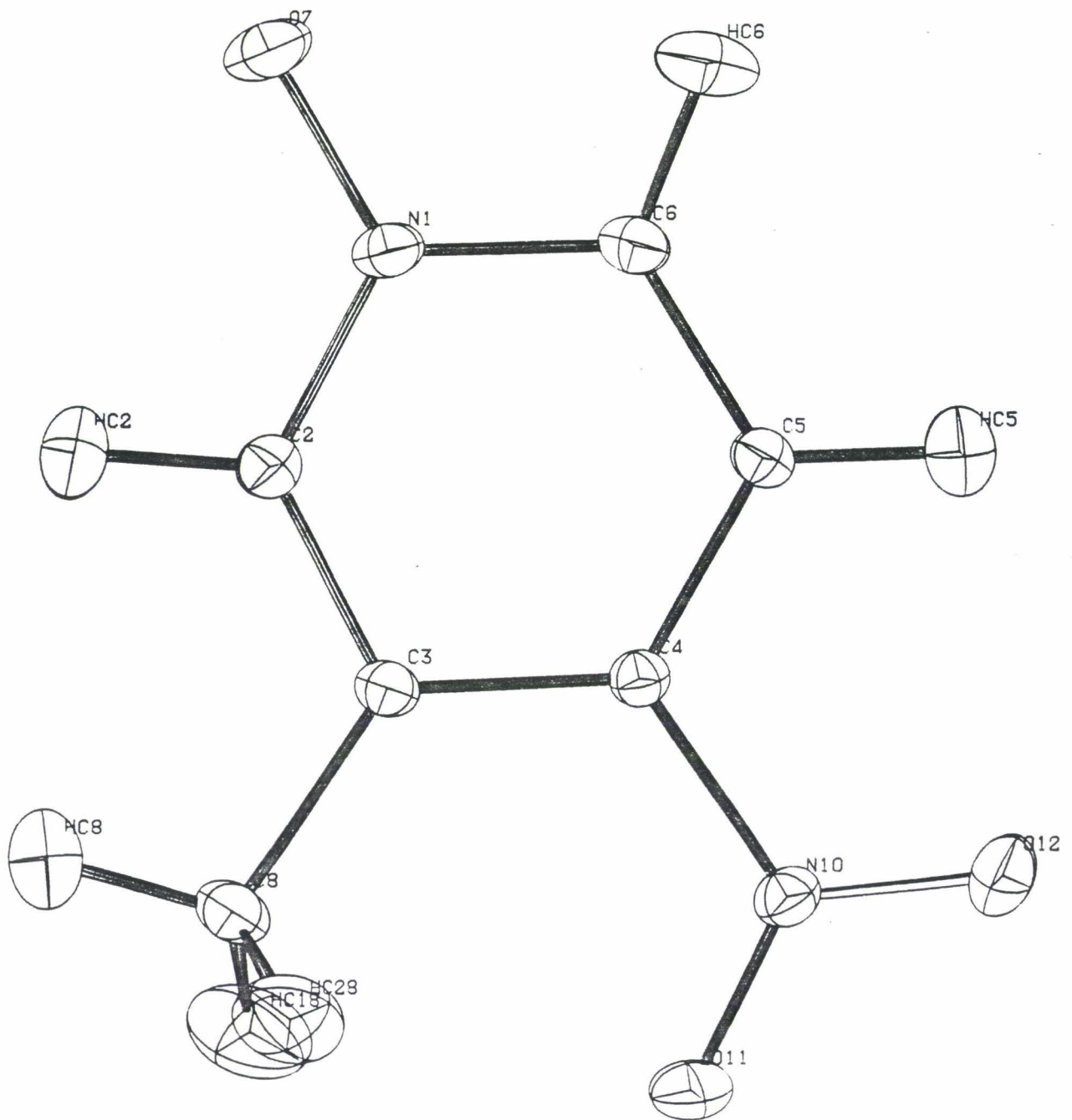


FIGURE-17

**TABLEAU-2 : CARACTERISTIQUES DU SYSTEME D'AXES
D'INERTIE DE LA MOLECULE**

**MATRICE DE PASSAGE DU REPERE CRISTALLIN AU SYSTEME
D'AXES D'INERTIE DE LA MOLECULE :**

8.89370	-5.28560	1.32067
14.50382	0.79486	-3.62592
12.12161	2.92702	3.36952

**MATRICE DE PASSAGE DU SYSTEME D'AXES D'INERTIE DE LA
MOLECULE AU REPERE CRISTALLIN :**

0.02038	0.03324	0.02778
-0.14233	0.02140	0.07882
0.05032	-0.13816	0.12839

**VALEURS PROPRES ET VECTEURS PROPRES DU TENSEUR
D'INERTIE**

	XO	YO	ZO	valeurs propres
VEC(1)	0.42574	-0.86735	0.25779	182.98
VEC(2)	0.69429	0.13043	-0.70777	596.80
VEC(3)	0.58026	0.48031	0.65772	774.87

**COORDONNEES DU CENTRE DE MASSE DE LA MOLECULE DANS
LE REPERE CRISTALLIN**

X= 0.11419 Y= 0.36549 Z=-0.13206

**LES COSINUS DIRECTEUR DE L'AXE DE LIBRATION DEFINI PAR
LA LIAISON C4-N10 (EXPRIMES DANS LE REPERE CRISTALLIN)**

GROUPE	V1	V2	V3	L/deg ²	\sqrt{L}
C4-N10	-0.48530	0.84717	-0.21629	6.712	2.591

TABLEAU-3 : COMPOSANTES DES TENSEURS T, L ET S DANS LE REPERE CRISTALLIN

$$L \quad \begin{matrix} \text{rad}^2 & & \text{deg}^2 \\ \left(\begin{array}{ccc} 0.00105 & 0.00013 & 0.00018 \\ & 0.00231 & -0.00045 \\ & & 0.00113 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 3.440 & 0.441 & 0.582 \\ & 7.567 & -1.464 \\ & & 3.720 \end{array} \right) \end{matrix}$$

$$T \quad \begin{matrix} \text{\AA}^2 \\ \left(\begin{array}{ccc} 0.01084 & -0.00074 & -0.00061 \\ & 0.01170 & 0.00179 \\ & & 0.01096 \end{array} \right) \end{matrix}$$

$$S \quad \begin{matrix} \text{rad.\AA} \\ \left(\begin{array}{ccc} -0.00011 & 0.00007 & -0.00025 \\ 0.00020 & 0.00006 & 0.00053 \\ -0.00001 & -0.00022 & 0.00005 \end{array} \right) \end{matrix}$$

RESULTATS DE LIBRATION AUTOUR DE L'AXE DE LA LIAISON C4-N10

ATOMES CONCERNES PAR LA libration	AXE DE LIBRATION	CONSTANTE DE FORCE (J.mol ⁻¹ .deg ²)
O11, O12	C4-N10	31.9 (12.6)

LES FACTEURS D'ACCORD DE L'AFFINEMENT DES TENSEURS T, L ET S A PARTIR DES VALEURS DES FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE OBSERVES SONT DONNES PAR :

$$R_w = \left(\frac{\sum w(u_{obs} - u_{cal})^2}{\sum w u_{obs}^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$ESD = \left(\frac{\sum w(u_{obs} - u_{cal})^2}{(N_{obs} - N_{par})} \left(\frac{6N}{\sum w^2} \right) \right)^{\frac{1}{2}}$$

	SANS LA LIBRATION LE LONG DE LA LIAISON C4-N10	AVEC LA LIBRATION AUTOUR DE LA LIAISON C4-N10
Rw	0.14	0.049
ESD	0.0017	0.0008

TABLEAU-4 : DIFFERENCES ENTRE LES DEPLACEMENTS QUADRATIQUES MOYENS (1000*MSDA) DE TOUTE LES PAIRES D'ATOMES

	O12	O11	N10	C8	O7	C6	C5	C4	C3	C2
N1	24	25	11	5	<u>2</u>	<u>2</u>	11	10	3	<u>7</u>
C2	-2	13	-4	-4	-6	4	3	-6	<u>-5</u>	
C3	-11	14	-5	<u>4</u>	-2	11	4	<u>-3</u>		
C4	1	-1	<u>2</u>	-2	-8	4	<u>-8</u>			
C5	28	0	5	0	-9	<u>10</u>				
C6	18	-4	-7	-7	-13					
O7	25	25	10	1						
C8	-17	-1	-11							
N10	<u>-18</u>	<u>-10</u>								
O11	-7									

Le tableau-4 permet de tester le critère de rigidité selon Hirshfeld [57]. Pour une molécule rigide les différences résultant entre les déplacements quadratiques moyens (MSDA) projetés sur l'axe de la liaison doivent être inférieurs à $10 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$. Dans notre cas le critère de Hirshfeld est bien vérifié. En effet, la valeur moyenne des déplacements quadratiques moyens pour toutes les paires d'atomes de la molécule (valeurs soulignées dans le tableau) est de $7.1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$. On remarque également que les projections sur une liaison fictive (C5-O12, N1-O11,..) entre deux atomes appartenant à deux fragments différents sont importantes, ce qui confirme de nouveau le choix de l'axe de libration dans le calcul.

2.1.3. ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

La vue stéréochimique de la molécule est représentée sur la figure-18; dans son ensemble cette molécule est quasiment plane, les deux atomes d'oxygènes du groupement nitro s'écartent de part et d'autre du plan aromatique d'une distance de 0.2 \AA .

Nous remarquons que la valeur moyenne des liaisons N10-O11 et N10-O12 du groupement nitro est de 1.22 \AA , alors que la valeur de la liaison N1-O7 du groupement N-oxide est de 1.28 \AA .

Le tableau-5 donne, à titre comparatif, les distances interatomiques obtenues par diffraction X et par les neutrons. On remarque que les longueurs des liaisons données par les neutrons sont globalement plus faibles. Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par liaisons hydrogène sont au nombre de sept (tableau-8). Notons cependant que ces liaisons dans leur ensemble sont d'une force toute à fait moyenne. Les distances interatomiques sont résumées dans le tableau-6, les angles de valence et de torsion sont donnés par les tableaux 7 et 8 respectivement.

TABLEAU-5 : DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) :

ATOME 1	ATOME 2	DISTANCE (Rayons X)	ESD	DISTANCE (Neutrons)	ESD
N1	C2	1.359	0.003	1.360	0.002
N1	C6	1.367	0.002	1.363	0.003
N1	O7	1.289	0.002	1.287	0.002
C2	C3	1.387	0.003	1.390	0.002
C3	C4	1.400	0.002	1.398	0.003
C3	C8	1.500	0.002	1.501	0.002
C4	C5	1.390	0.002	1.389	0.003
C4	N10	1.461	0.002	1.461	0.002
C5	C6	1.373	0.003	1.374	0.002
N10	O11	1.222	0.002	1.221	0.002
N10	O12	1.227	0.002	1.226	0.003
C2	H2	1.093	0.005	1.092	0.003
C5	H5	1.085	0.002	1.086	0.003
C6	H6	1.072	0.002	1.075	0.004
C8	H81	1.097	0.002	1.102	0.003
C8	H82	1.090	0.002	1.088	0.004
C8	H83	1.093	0.002	1.089	0.003

EQUATION DU PLAN MOYEN DU CYCLE BENZENIQUE :

$$m_1X + m_2Y + m_3Z = d$$

m_1	-0.57
m_2	-0.47
m_3	-0.66
d	-1.98

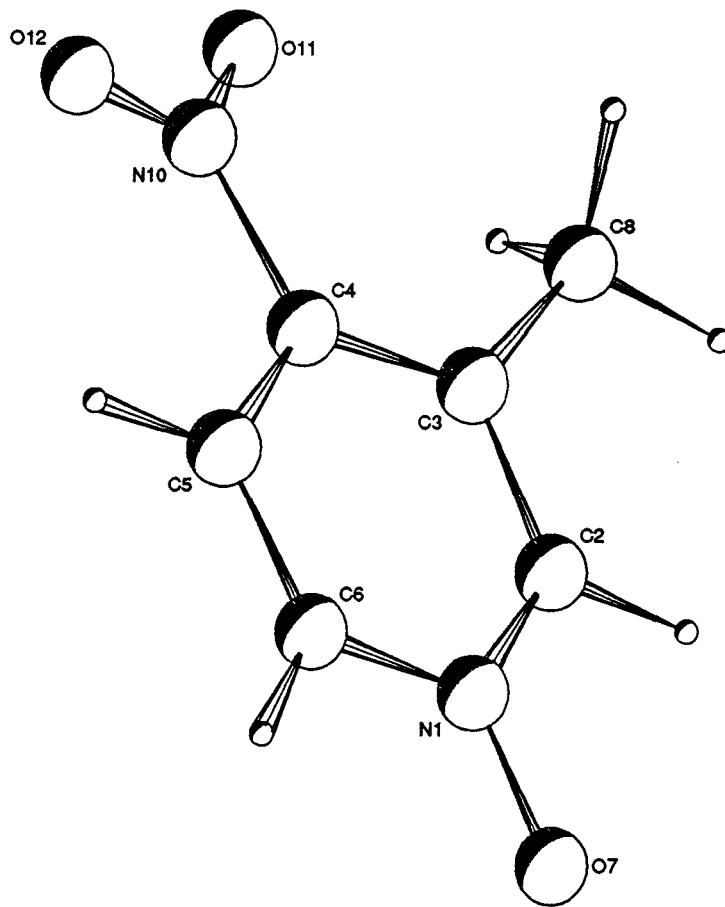
DEVIATION DES DIFFERENTS ATOMES PAR RAPPORT AU
PLAN MOYEN DE LA MOLECULE

Atome	d (Å)
N1	0.0233
C2	-0.0237
C3	-0.0361
C4	0.0016
C5	-0.0102
C6	-0.0179
O7	-0.0533
C8	-0.1580
N10	0.0259
O11	-0.2946
O12	-0.2090

TABLEAU-6 : ANGLES DE VALENCE :

ATOME 1	ATOME 2	ATOME 3	ANGLE	ESD
C6	N1	O7	119.88	0.04
C2	N1	O7	120.06	0.04
C2	N1	C6	120.05	0.05
N1	C2	H2	114.82	0.05
N1	C2	C3	122.89	0.04
C3	C2	H2	122.29	0.05
C2	C3	C8	117.10	0.03
C2	C3	C4	116.07	0.05
C4	C3	C8	126.75	0.04
C3	C4	N10	121.99	0.04
C3	C4	C5	121.34	0.04
C5	C4	N10	116.66	0.03
C4	C5	H5	120.86	0.06
C4	C5	C6	119.63	0.04
C6	C5	H5	119.51	0.06
N1	C6	C5	119.97	0.04
C5	C6	H6	126.89	0.04
N1	C6	H6	113.10	0.04
C3	C8	H83	109.97	0.05
C3	C8	H82	112.87	0.04
C3	C8	H81	109.36	0.05
H8	C8	H83	106.01	0.06
H8	C8	H83	109.03	0.04
H8	C8	H82	109.50	0.05
C4	N10	O12	118.04	0.05
C4	N10	O11	118.48	0.04
O1	N10	O12	123.48	0.05

VUE STEREOCHIMIQUE DE LA MOLECULE DU POM



**REPRESENTATION DE L'EMPILEMENT MOLECULAIRE
(VUE PERPENDICULAIRE A L'AXE C)**

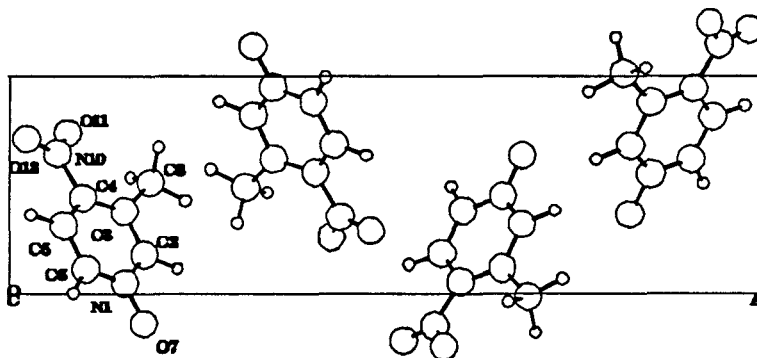


TABLEAU-7: ANGLES DE TORSION :

ATOME 1	ATOME 2	ATOME 3	ATOME 4	ANGLE	ESD
C2	C1	C6	H6	-175.70	0.05
O7	N1	C6	C5	-178.84	0.05
C2	C1	C6	C5	2.17	0.07
C6	C1	C2	H2	177.00	0.05
C6	C1	C2	C3	-2.08	0.08
O7	N1	C2	H2	-1.99	0.08
O7	N1	C2	C3	178.93	0.05
O7	N1	C6	H6	3.29	0.08
N1	C2	C3	C4	0.06	0.07
N1	C2	C3	C8	177.05	0.05
H2	C2	C3	C8	-1.96	0.08
H2	C2	C3	C4	-178.95	0.05
C2	C3	C8	H81	-4.48	0.07
C2	C3	C8	H82	117.67	0.06
C2	C3	C8	H83	-124.18	0.05
C2	C3	C4	C5	1.85	0.07
C2	C3	C4	N10	-178.52	0.05
C4	C3	C8	H81	172.14	0.05
C4	C3	C8	H82	-65.71	0.07
C4	C3	C8	H83	52.44	0.07
C8	C3	C4	N10	4.83	0.08
C8	C3	C4	C5	-174.81	0.05
C3	C4	N10	O11	15.17	0.08
C3	C4	N10	O12	-165.74	0.05
C3	C4	C5	C6	-1.76	0.07
C3	C4	C5	H5	178.38	0.05
C5	C4	N10	O11	-165.18	0.05
C5	C4	N10	O12	13.91	0.07
N10	C4	C5	H5	-1.28	0.08
N10	C4	C5	C6	178.58	0.05
C4	C5	C6	N1	-0.29	0.07
C4	C5	C6	H6	177.26	0.06
H5	C5	C6	N1	179.57	0.05
H5	C5	C6	H6	-2.88	0.09

TABLEAU-8 : LES DIFFERENTES LIAISONS HYDROGENE POSSIBLES.

Donneur-H (Å)	Donneur...Accepteur (Å)	H...Accepteur (Å)	Donneur-H...Accepteur (°)
C5-H5 1.085(.000)	C5...O12 (0) 2.682(.001)	H5 ...O12 (0) 2.368(.001)	C5-H5 ...O12 (0) 94.56(0.04)
C8-H82 1.091(.001)	C8...O11 (0) 2.754(.001)	H82 ...O11 (0) 2.507(.001)	C8-H82 ...O11 (0) 91.13(0.03)
C2-H2 1.093(.000)	C2...O7 (1) 3.242(.001)	H2 ...O7 (1) 2.211(.000)	C2-H2 ...O7 (1) 156.24(0.05)
C5-H5 1.085(.000)	C5...O11 (2) 3.202(.001)	H5 ...O11 (2) 2.675(.001)	C5-H5 ...O11 (2) 109.29(0.04)
C5-H5 1.085(.000)	C5...O12 (3) 3.192(.001)	H5 ...O12 (3) 2.382(.001)	C5-H5 ...O12 (3) 130.27(0.04)
C6-H6 1.073(.001)	C6...O11 (4) 3.381(.001)	H6 ...O11 (4) 2.322(.001)	C6-H6 ...O11 (4) 168.92(0.03)
C6-H6 1.073(.001)	C6...O12 (5) 3.086(.001)	H6 ...O12 (5) 2.783(.001)	C6-H6 ...O12 (5) 95.99(0.04)
C8-H82 1.091(.001)	C8...O7 (6) 3.277(.001)	H82 ...O7 (6) 2.565(.001)	C8-H82 ...O7 (6) 122.05(0.04)
C8-H83 1.093(.001)	C8...O7 (7) 3.434(.001)	H83 ...O7 (7) 2.586(.001)	C8-H83 ...O7 (7) 133.77(0.04)

LES POSITIONS EQUIVALENTES

- (0) X,Y,Z
- (1) -X+1/2,-Y,+Z-1/2
- (2) -X,+Y-1/2,-Z-1/2
- (3) -X,+Y-1/2,-Z+1/2
- (4) +X,+Y-1,+Z+1
- (5) +X,+Y-1,+Z
- (6) +X,+Y+1,+Z-1
- (7) +X,+Y+1,+Z

2.1.3. CARTES DE DENSITE DE DEFORMATION EXPERIMENTALE :

La densité électronique de déformation expérimentale est calculée à partir des paramètres structuraux obtenus par l'affinement précédent (X-X_{HO}) ou en utilisant ceux de l'expérience neutronique faite à la même température (X-X_N). Ces paramètres permettent également de calculer les facteurs de structure des atomes selon le modèle sphérique.

En cristallographie conventionnelle, la densité électronique de déformation s'exprime par :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{obs}}(\vec{r}) - \rho_{\text{sph}}(\vec{r})$$

où ρ_{obs} correspond à la densité électronique observée, et ρ_{sph} est la densité du procrystal qui est défini comme une superposition de la densité électronique des atomes supposés sphériques et neutre, positionnés aux endroits trouvés par les affinements aux grands angles ou par l'expérience des neutrons.

$\Delta\rho(\vec{r})$ représente l'interaction entre les électrons de valence des atomes engagés dans les différentes liaisons chimiques. Le réarrangement électronique qu'entraîne la formation de la molécule s'exprime en fonction des facteurs de structure par :

$$\Delta\rho_{\text{exp}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(|F_{\text{obs}}(\vec{H})| e^{i\varphi_{\text{obs}}} - |F_{\text{sph}}(\vec{H})| e^{i\varphi_{\text{sph}}} \right) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

Dans cette dernière expression la phase φ_{obs} est indéterminée, on fait alors l'hypothèse que $\varphi_{\text{obs}} = \varphi_{\text{sph}}$ Coppens (1974) [59] et on obtient alors :

$$\Delta\rho_{\text{exp}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(|F_{\text{obs}}(\vec{H})| - |F_{\text{sph}}(\vec{H})| \right) \cdot e^{i\varphi_{\text{sph}}} e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

L'exactitude sur $\Delta\rho_{\text{exp}}$ repose sur l'hypothèse de l'égalité $\varphi_{\text{obs}} = \varphi_{\text{sph}}$, l'ambiguïté précédente est habituellement connu sous le nom du **problème de la phase** [22].

Pour les structures centrosymétriques où les phases φ_{obs} et φ_{sph} ont nécessairement les valeurs 0 ou π , la situation est plus favorable, principalement pour les facteurs de structure de modules élevés (figure-19a). Le cas des facteurs de structure de faibles modules (figure-19b) est plus délicat car il peut arriver que les signes de F_{obs} et F_{sph} soient opposés ainsi l'hypothèse précédente peut s'avérer inexacte (figure-19c). Ces facteurs de structures faibles de signes opposés, situés dans la zone à $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ élevés, contiennent peu d'informations et ont une influence négligeable sur la densité de déformation $\Delta\rho(\vec{r})$. Par contre, dans le cas des cristaux non centrosymétriques, la phase peut avoir toute valeur comprise entre 0 et 2π et son estimation est très délicate, la figure-19 illustre bien ce problème. Le vecteur MB est introduit dans l'expression de $\Delta\rho(\vec{r})$ au lieu du vecteur AB représentant le vrai ΔF , une erreur de $F_{\text{sph}}\Delta\varphi$ électron est donc commise correspondant à l'arc MA, si F_{sph} et F_{obs} sont de même ordre de grandeur.

En se servant des deux programmes de calcul NIELS et PNIEL dérivant du programme JIMPLAN [60], nous avons exploré systématiquement trois plans pour visualiser la répartition de la densité de charge électronique : le plan du cycle benzénique, le plan du groupement nitro NO_2 et le plan contenant les trois atomes N1, O7 et C2. Le pas des contours est de $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ pour tous les plans explorés. Les figures 20, 21 et 22 montrent l'amélioration apportée par la correction d'extinction.

C'est précisément à ce niveau que des modèles plus élaborés sont nécessaires pour améliorer l'estimation des phases des facteurs de structure. De tels modèles doivent tenir compte de la déformation du nuage électronique lors de la formation de la liaison chimique. On abordera dans le paragraphe suivant le modèle le plus utilisé pour ce genre d'investigation : le modèle de Hansen-Coppens.

INFLUENCE DE LA PHASE SUR LES FACTEURS DE STRUCTURES DE MODULES ELEVES

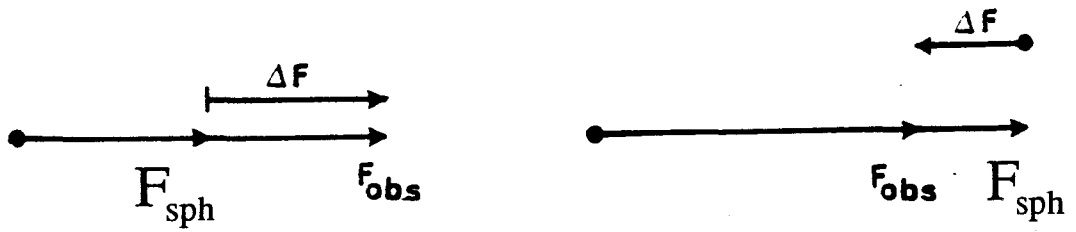


FIGURE-19a

INFLUENCE DE LA PHASE SUR LES FACTEURS DE STRUCTURES DE FAIBLES MODULES

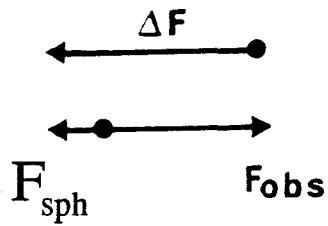


FIGURE-19b

INFLUENCE DE LA PHASE SUR LES FACTEURS DE STRUCTURES DE FAIBLES MODULES

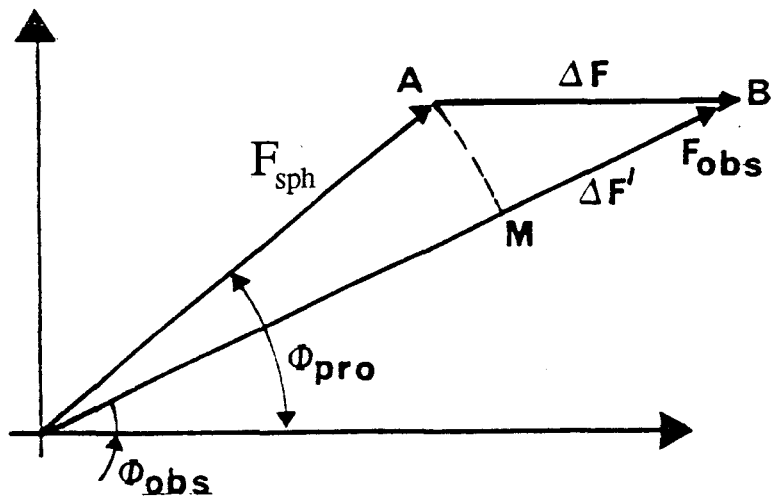
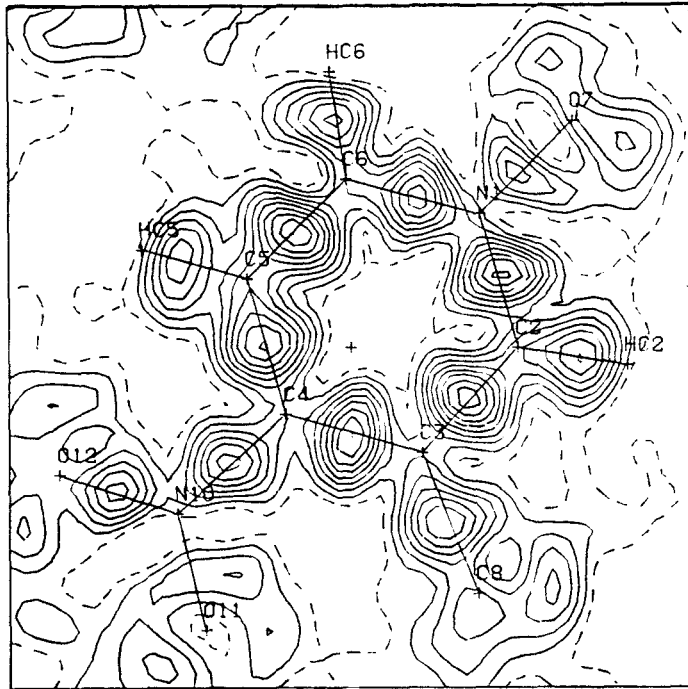
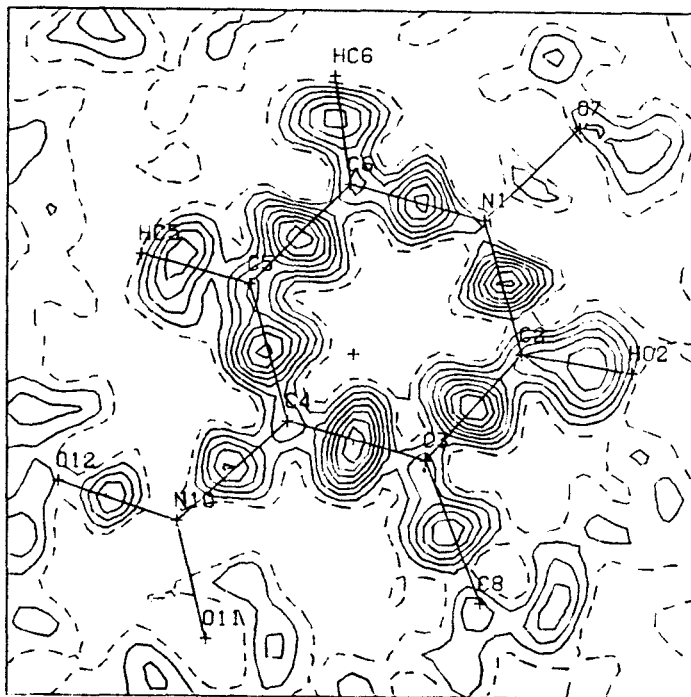


FIGURE-19c

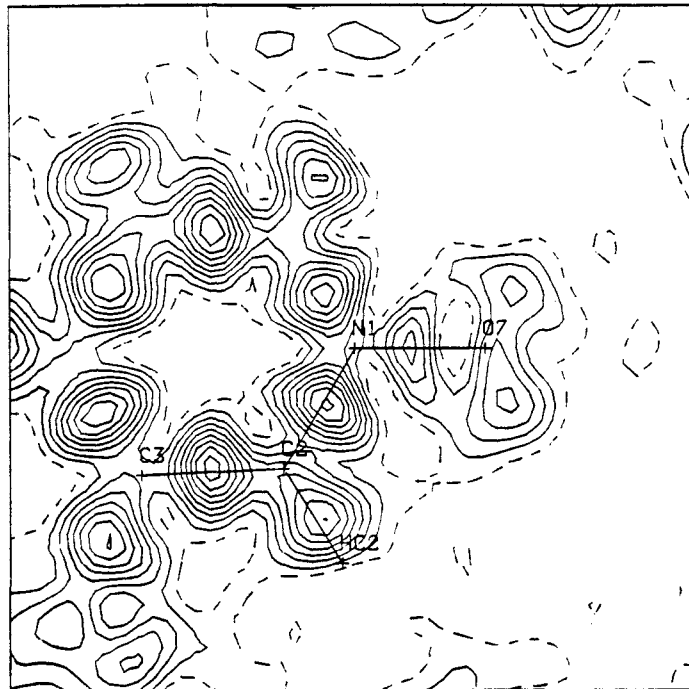
**CARTE DE DENSITE EXPERIMENTALE DANS LE PLAN DU CYCLE BENZENIQUE
AVEC CORRECTION DE L'EXTINCTION (PAS DU CONTOUR 0.05 e⁻ Å³)**



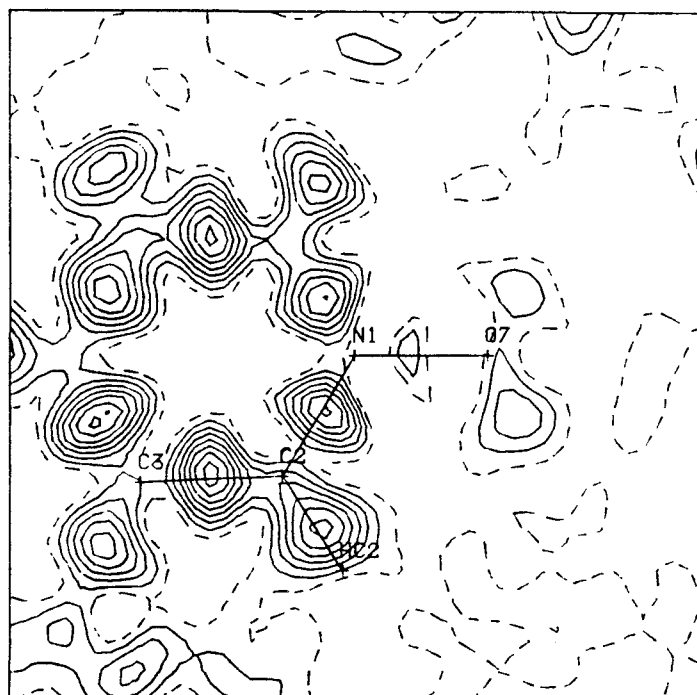
**CARTE DE DENSITE EXPERIMENTALE DANS LE PLAN DU CYCLE BENZENIQUE
SANS CORRECTION DE L'EXTINCTION (PAS DU CONTOUR 0.05 e⁻ Å³)**



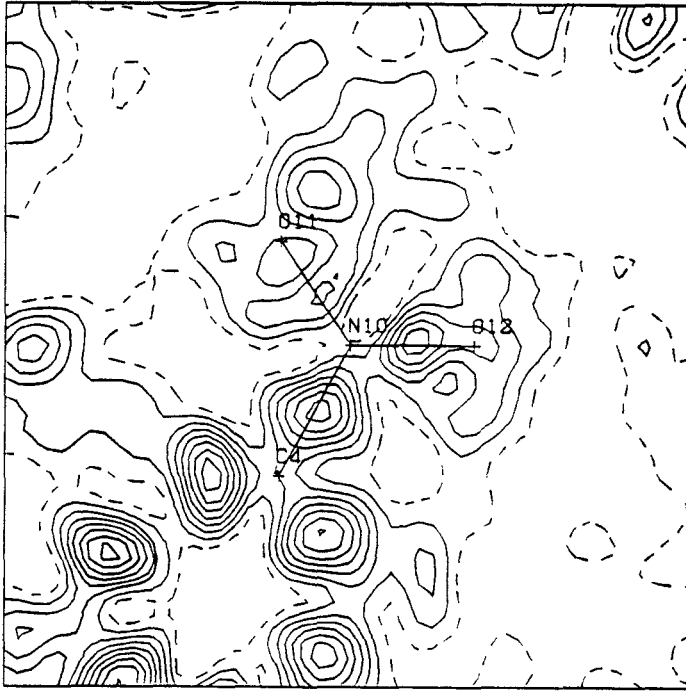
**CARTE DE DENSITE EXPERIMENTALE DANS LE PLAN DES ATOMES O7, N1 ET C2
AVEC CORRECTION DE L'EXTINCTION (PAS DU CONTOUR 0.05 e⁻ Å³)**



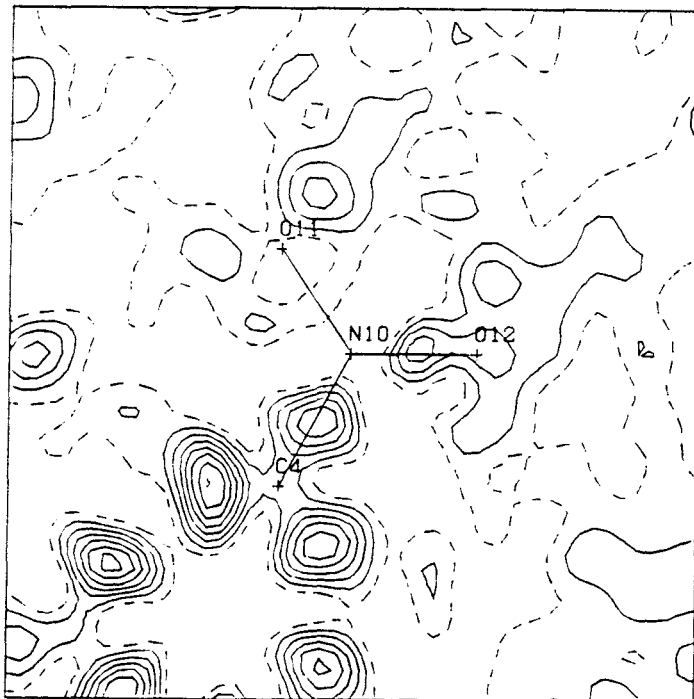
**CARTE DE DENSITE EXPERIMENTALE DANS LE PLAN DES ATOMES O7, N1 ET C2
SANS CORRECTION DE L'EXTINCTION (PAS DU CONTOUR 0.05 e⁻ Å³)**



**CARTE DE DENSITE EXPERIMENTALE DANS LE PLAN DU GROUPEMENT NITRO
AVEC CORRECTION DE L'EXTINCTION (PAS DU CONTOUR 0.05 e⁻ Å³)**



**CARTE DE DENSITE EXPERIMENTALE DANS LE PLAN DU GROUPEMENT NITRO
SANS CORRECTION DE L'EXTINCTION (PAS DU CONTOUR 0.05 e⁻ Å³)**



2.2. DENSITE DE DEFORMATION DYNAMIQUE :

Une description plus précise de la densité électronique de l'atome exige un modèle tenant compte de l'asphéricité des électrons de valence puisque l'environnement des atomes dans le cristal est non sphérique. Le modèle le plus utilisé est celui proposé par Hansen-Coppens [21] qui décrit la densité électronique de l'atome par :

$$\rho_{\text{atome}}(\bar{r}) = \rho_{\text{coeur}}(\bar{r}) + P_v \kappa'^3 \rho_{\text{val}}(\kappa' \bar{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^{+l} \kappa'' R_l(\kappa'' \bar{r}) P_{lm} Y_{lm}(\frac{\bar{r}}{r})$$

Dans ce formalisme $\rho_{\text{coeur}}(\bar{r})$ représente la densité des électrons de coeur de l'atome qui est infiniment moins affectée par l'interaction entre atomes et que l'on peut considérer comme non perturbée. $\rho_{\text{val}}(\bar{r})$ est la densité des électrons de valence, modifiée par κ' appelé paramètre de contraction/dilatation. Si ce dernier paramètre est supérieur à 1, il y a contraction de la couche de valence, s'il est inférieur à 1 il s'agit au contraire d'une dilatation. P_v représente la population de la couche de valence; ce paramètre permet de déduire la charge nette de l'atome définie par :

$$q = n - P_v$$

où n est le nombre d'électron de valence de l'atome neutre et isolé.

La double sommation exprime la déviation de la distribution de la densité électronique par rapport à la symétrie sphérique. La signification des différents termes intervenant dans cette sommation a déjà été donnée au Chapitre-I.

Les harmoniques sphériques utilisées dans ce modèle sont fonction des coordonnées dans des systèmes d'axes locaux orthogonaux, d'où la nécessité de définir pour chaque atome de l'unité asymétrique un repère local orthonormé, qui tient compte des symétries locales.

Le développement est tronqué en général à l'ordre $l_{\max} = 4$, le nombre de paramètre à affiner s'élève donc à 37 (3 coordonnées + 6 facteurs de température + $P_v + \kappa + \kappa' + 1$ monopole + 3 dipôles + 5 quadripôles + 7 octipôles + 9 hexadécapôles) pour chaque atome. Dans une unité asymétrique de N atomes, on aura donc $37 \cdot N$ paramètres à affiner, ceci nécessite bien sûr un grand nombre d'observations.

Pour contourner ce problème et donc avoir une meilleure estimation de ces paramètres, on procède à leurs réduction, en tenant compte des équivalences chimiques et de l'invariance des harmoniques sphériques eu égard la présence de sites de symétrie atomique.

2.2.1. AFFINEMENT KAPPA :

Le formalisme Kappa ne tient pas compte du développement en harmoniques sphériques. La seule amélioration apportée par rapport au modèle des atomes sphériques isolés, est la prise en compte du changement des charges nettes atomiques et de l'extension ou de la contraction radiale de la distribution des électrons de valence. Pour réduire le nombre de paramètres à affiner nous avons contraint certains atomes ayant le même environnement chimique à présenter les mêmes paramètres κ' et κ'' :

ATOMES	TYPE DE DEFORMATION	SYMETRIE LOCALE
N1	1	m
C2,C5,C6	2	m
C3	3	m
C4	4	m
O7	5	m
C8	6	m
N10	7	m
O11,O12	8	m
H2,H5,H6,HC8,H'C8,H''C8	9	mm

Les fonctions de type Slater ont été choisies pour décrire les fonctions radiales R_l de tous les atomes. Les paramètres utilisés pour ces fonctions sont donnés dans le tableau suivant :

l	0 Monopole 2	1 Dipôle	2 Quadripôle	3 Octipôle	4 Hexadécapôle
$n_l(\text{C,N,O})$	2	2	2	3	4
$\xi_l(\text{C})$	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
$\xi_l(\text{N})$	5.06	5.06	5.06	5.06	5.06
$\xi_l(\text{O})$	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
$n_l(\text{H})$	2	2	0	0	0
$\xi_l(\text{H})$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Nous avons utilisé 2296 réflexions pour affiner les paramètres κ' et les coefficients de population de valence (au total de 127 paramètres). A la fin de cet affinement, les facteurs d'accords sont abaissés aux valeurs suivantes :

$R(F)$	0.036
$wR(F)$	0.041
$R(F^2)$	0.055
$wR(F^2)$	0.084
S	2.58

Le facteur d'échelle k n'a pratiquement pas varié par rapport à la valeur (0.86) obtenue au cours de l'affinement aux grands angles

Les charges nettes des différents atomes ainsi que les coefficients de contraction/dilatation κ' ont convergé vers les valeurs présentées dans le tableau suivant qui reporte également les coefficients de population de valence :

ATOMES	κ'	$P_v(e^-)$	q
N1	1.037	4.729	0.271
C2	1.038	4.199	-0.199
C3	1.046	3.911	0.089
C4	1.035	4.092	-0.092
C5	1.038	4.117	-0.117
C6	1.038	4.277	-0.227
O7	0.995	6.247	-0.247
C8	1.001	4.622	-0.622
N10	1.046	4.547	0.453
O11	0.996	6.202	-0.202
O12	0.996	6.304	-0.304
HC2	1.177	0.806	0.194
HC5	1.177	0.826	0.174
HC6	1.177	0.753	0.247
HC8	1.177	0.799	0.201
H'C8	1.177	0.781	0.219
H''C8	1.177	0.811	0.189

2.2.2. AFFINEMENT MULTIPOLAIRE :

Les repères locaux utilisés sont présentés sur la figure-20. La symétrie ainsi imposée nous a permis de réduire le nombre de paramètres à affiner de 439 à 296,

L'affinement multipolaire améliore les coefficients de reliabilité de plus de 50%, ce qui prouve la capacité de ce modèle à décrire la densité électronique dans ce genre de composé. Les valeurs de ces facteurs sont données ci après :

$R(F)$	0.013
$wR(F)$	0.012
$R(F^2)$	0.019
$wR(F^2)$	0.024
S	0.83

Nous avons commencé l'affinement multipolaire par la prise en compte des paramètres de position et d'agitation thermique, de population de valence et des coefficients κ' obtenus au paragraphe précédent. Nous avons libéré par la suite les coefficients multipolaires en alternance avec quelques cycles d'ajustement des positions et des autres paramètres. En fin d'affinement nous avons libéré les coefficients κ'' .

Au cours de cet affinement, la correction d'extinction décrite précédemment a été prise en compte, le tableau suivant liste les coefficients y des réflexions les plus affectés :

hkl	y
2 0 1	0.98
2 1 1	0.98
3 1 1	0.97
4 0 0	0.97
6 1 0	0.98

Les paramètres atomiques résultant de cet affinement que l'on peut comparer à ceux obtenus par les affinements précédents sont résumés dans le tableau ci -après :

ATOMES	κ'	κ''	$P_v(e^-)$	q
N1	0.997	0.776	4.976	0.024
C2	0.992	1.014	4.337	-0.337
C3	1.013	1.107	3.841	0.159
C4	1.014	1.089	3.804	0.196
C5	0.992	1.014	4.341	-0.341
C6	0.992	1.014	4.273	-0.273
O7	0.990	0.844	6.221	-0.221
C8	0.962	1.056	4.859	-0.859
N10	1.002	0.662	4.860	0.140
O11	0.994	0.915	6.179	-0.179
O12	0.994	0.915	6.207	-0.207
HC2	1.112	2.006	0.660	0.340
HC5	1.112	2.006	0.712	0.288
HC6	1.112	2.006	0.593	0.407
HC8	1.112	2.006	0.753	0.247
H'C8	1.112	2.006	0.671	0.329
H''C8	1.112	2.006	0.694	0.306

2.2.3. CARTES DE DENSITE DE DEFORMATION DYNAMIQUE :

La densité électronique de déformation dynamique $\Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r})$ est calculée à partir des paramètres obtenus par l'affinement multipolaire, Elle est définie par :

$$\Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(|F_{\text{mul}}(\vec{H})| e^{i\varphi_{\text{mul}}} - |F_{\text{sph}}(\vec{H})| e^{i\varphi_{\text{sph}}} \right) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}}$$

où $|F_{\text{mul}}(\vec{H})|$ et φ_{mul} sont le module et la phase du facteur de structure, calculé par le modèle multipolaire.

Cette expression permet de filtrer le bruit de fond correspondant aux différentes erreurs expérimentales, et donc de décrire plus correctement la distribution de charge autour des différents atomes. Les informations obtenues par les cartes dynamiques sont un premier test de validité du modèle utilisé pour décrire la densité électronique de la molécule.

Dans cette représentation, on retrouve également le problème de la phase. Si l'on pose :

$$|F_{\text{mul}}| = |F_{\text{sph}}| + \Delta|F| \quad \text{et} \quad \varphi_{\text{mul}} = \varphi_{\text{sph}} + \Delta\varphi$$

$\Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r})$ devient alors :

$$\Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left((|F_{\text{sph}}| + \Delta|F|) e^{i\varphi_{\text{mul}}} - |F_{\text{sph}}| e^{i\varphi_{\text{sph}}} \right) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}}$$

$$\Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(\Delta|F| e^{i\varphi_{\text{mul}}} e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}} \right) + \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(|F_{\text{sph}}| \left(e^{i\varphi_{\text{mul}}} - e^{i\varphi_{\text{sph}}} \right) \right) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}}$$

$$\Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(\Delta|F| e^{i\varphi_{\text{mul}}} e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}} \right) + \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(|F_{\text{sph}}| \cdot 2 \cdot \sin\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right) \left(e^{i(\Delta\varphi + \varphi_{\text{sph}} + \frac{\pi}{2})} \right) \right) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}}$$

$$\Delta\rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) = \Delta\rho_{\Delta F}(\vec{r}) + \Delta\rho_{\text{phi}}(\vec{r})$$

Le premier terme $\Delta\rho_{\Delta F}(\vec{r})$ est dû à la différence des facteurs de structure affectés de la même phase φ_{mul} (ou φ_{sph}). Il correspond à la densité de déformation

calculée lorsqu'on utilise les phases obtenues par un affinement du type sphérique. Le deuxième terme $\Delta\rho_{\text{phi}}(\bar{r})$ est dû à la différence de phases entre le modèle multipolaire et le modèle sphérique.

Les cartes établies dans les différentes sections de la molécule (figure-24,25,26), montrent que l'introduction des phases multipolaires dans le calcul a pour effet d'augmenter et de centrer les hauteurs des pics dans les liaisons, on remarque de plus que les liaisons similaires possèdent des pics équivalents.

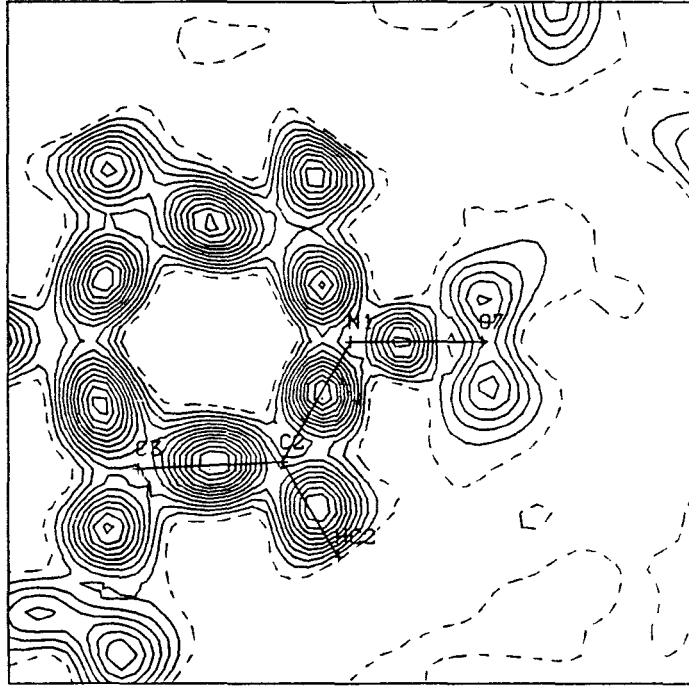
Nous remarquons que la densité $\Delta\rho_{\text{phi}}(\bar{r})$ (la différence point par point entre $\Delta\rho_{\text{dyn}}(\bar{r})$ et $\Delta\rho_{\text{sph}}(\bar{r})$) peut atteindre jusqu'à $0.15 \text{ e}/\text{\AA}^3$, ce qui représente environ 15% de la densité de déformation.

Afin de détecter quel est le type de réflexions qui intervient dans la densité $\Delta\rho_{\text{phi}}(\bar{r})$, nous avons calculé les distribution de $2.F_{\text{sph}} \cdot \sin\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right)$ en fonction de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ et en fonction du module des facteurs de structures $|F_{\text{sph}}|$, Ces distributions sont représentées sur les figures 27 et 28 .

La valeur de $2.F_{\text{sph}} \cdot \sin\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right)$ décroît en moyenne en fonction de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$, ceci est en accord avec le fait que la densité électronique de valence affecte principalement les facteurs de structure de bas $\frac{\sin\theta}{\lambda}$. Par ailleurs l'évolution de $2.F_{\text{sph}} \cdot \sin\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right)$ en fonction des modules $|F_{\text{sph}}|$ semble assez homogène, et les réflexions faibles contribuent autant que les réflexions fortes à la densité $\Delta\rho_{\text{phi}}(\bar{r})$, d'où l'importance des mesures et du traitement des réflexions faibles.

FIGURE-25

CARTE DE DENSITE DYNAMIQUE DANS LE PLAN DES ATOMES O7, N1 ET C2
SANS CORRECTION DE LA PHASE (PAS DU CONTOUR 0.05 e⁻Å³)



CARTE DE DENSITE DYNAMIQUE DANS LE PLAN DES ATOMES O7, N1 ET C2
SANS CORRECTION DE LA PHASE (PAS DU CONTOUR 0.05 e⁻Å³)

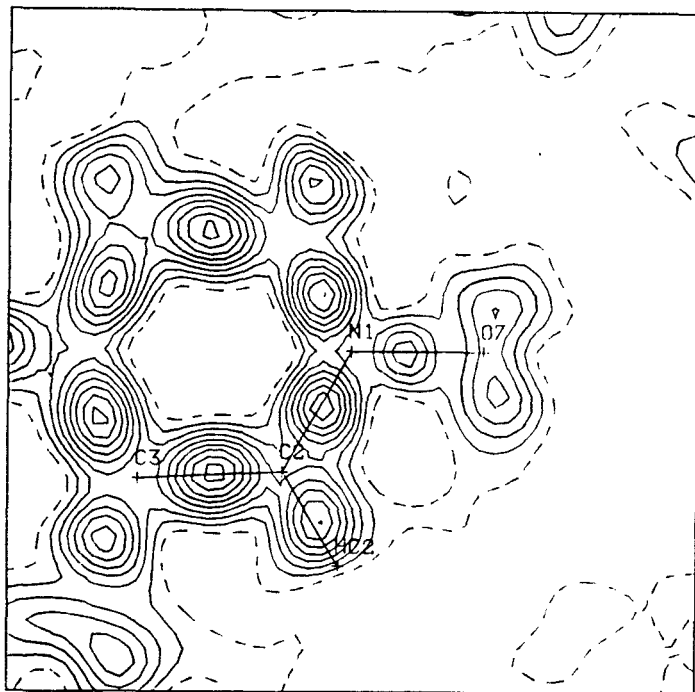
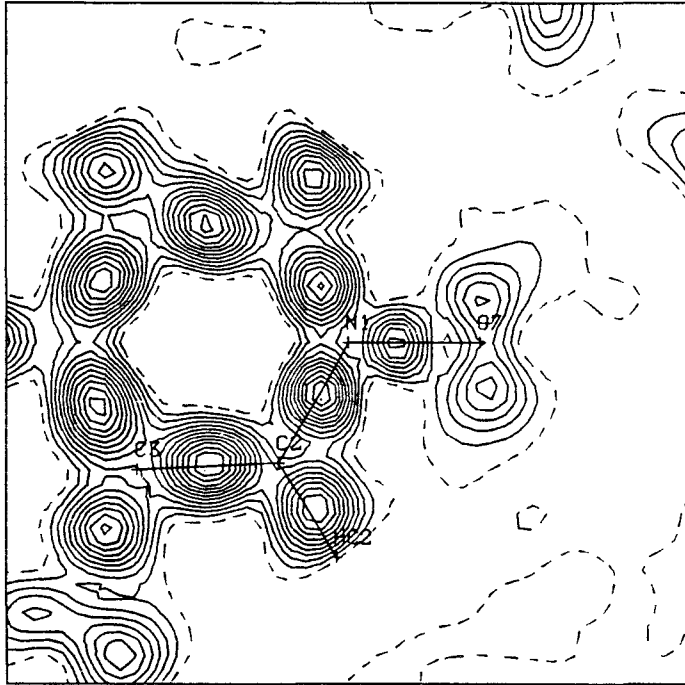


FIGURE-25

CARTE DE DENSITE DYNAMIQUE DANS LE PLAN DES ATOMES O7, N1 ET C2
SANS CORRECTION DE LA PHASE (PAS DU CONTOUR 0.05 e⁻ Å³)



CARTE DE DENSITE DYNAMIQUE DANS LE PLAN DES ATOMES O7, N1 ET C2
SANS CORRECTION DE LA PHASE (PAS DU CONTOUR 0.05 e⁻ Å³)

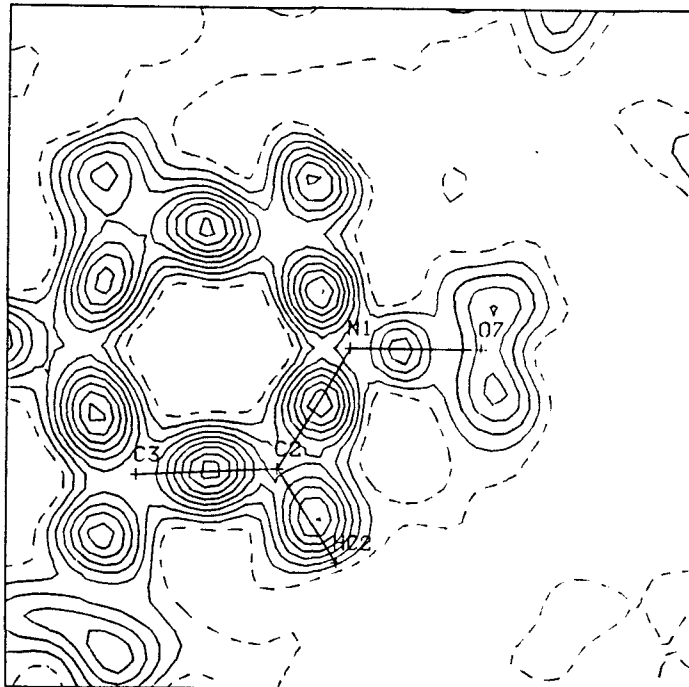
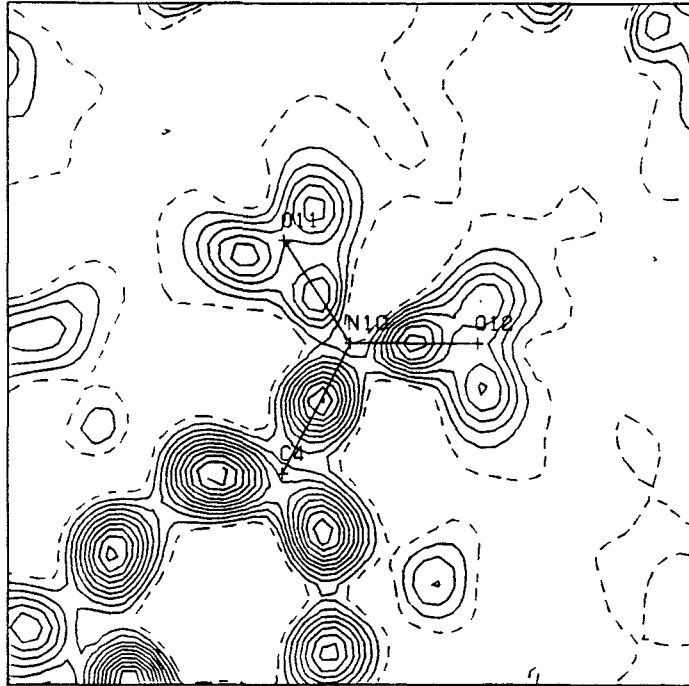


FIGURE-26

CARTE DE DENSITE DYNAMIQUE DANS LE PLAN DU GROUPEMENT NITRO
APRES CORRECTION DE LA PHASE (PAS DU CONTOUR 0.05 e⁻Å³)



CARTE DE DENSITE DYNAMIQUE DANS LE PLAN DU GROUPEMENT NITRO
SANS CORRECTION DE LA PHASE (PAS DU CONTOUR 0.05 e⁻Å³)

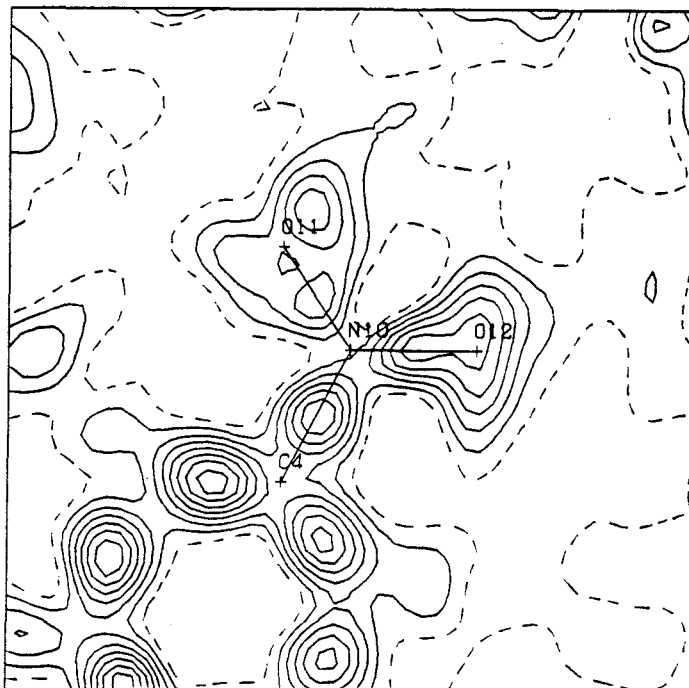
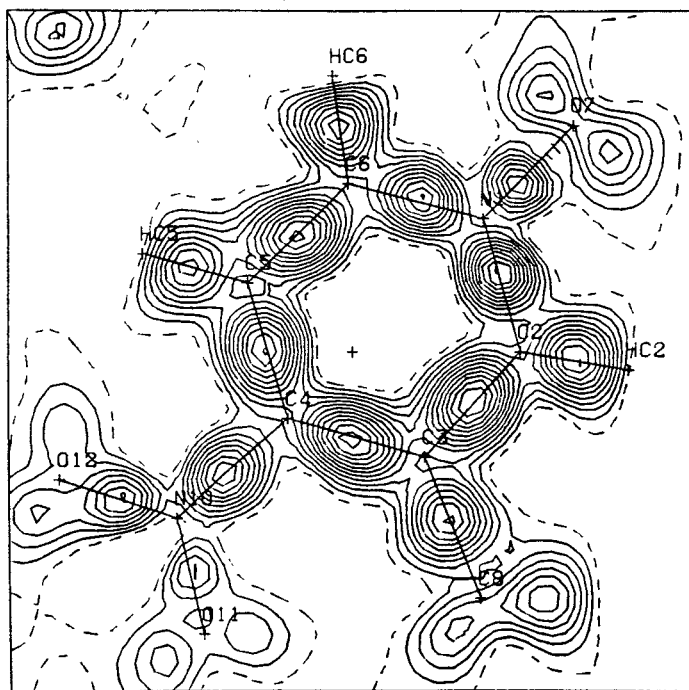
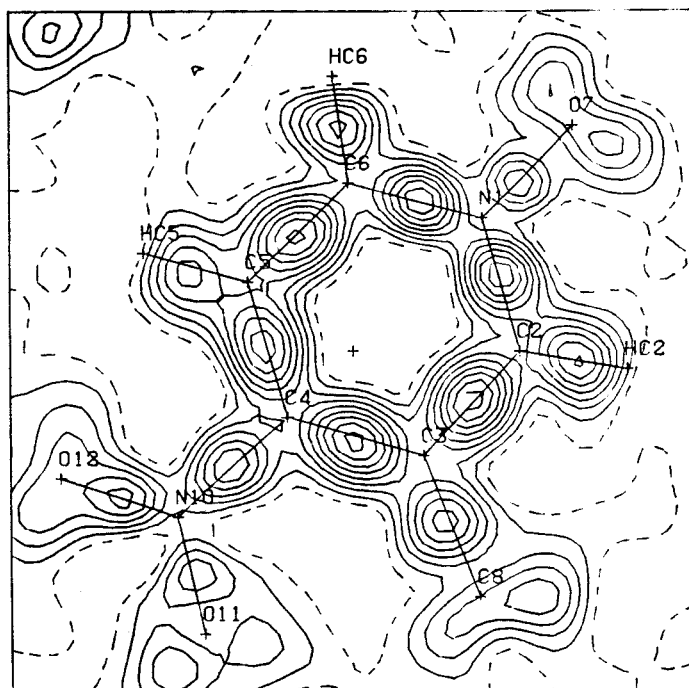


FIGURE-24

CARTE DE DENSITE DYNAMIQUE DANS LE PLAN DU CYCLE BENZENIQUE
 AVEC CORRECTION DE LA PHASE (PAS DU CONTOUR $0.05 e^{-\text{\AA}^3}$)



CARTE DE DENSITE DYNAMIQUE DANS LE PLAN DU CYCLE BENZENIQUE
 SANS CORRECTION DE LA PHASE (PAS DU CONTOUR $0.05 e^{-\text{\AA}^3}$)



LES REFLEXIONS INTERVENANT DANS
LA DENSITE ELECTRONIQUE $\Delta\rho(\Delta\varphi)$

FIGURE-27

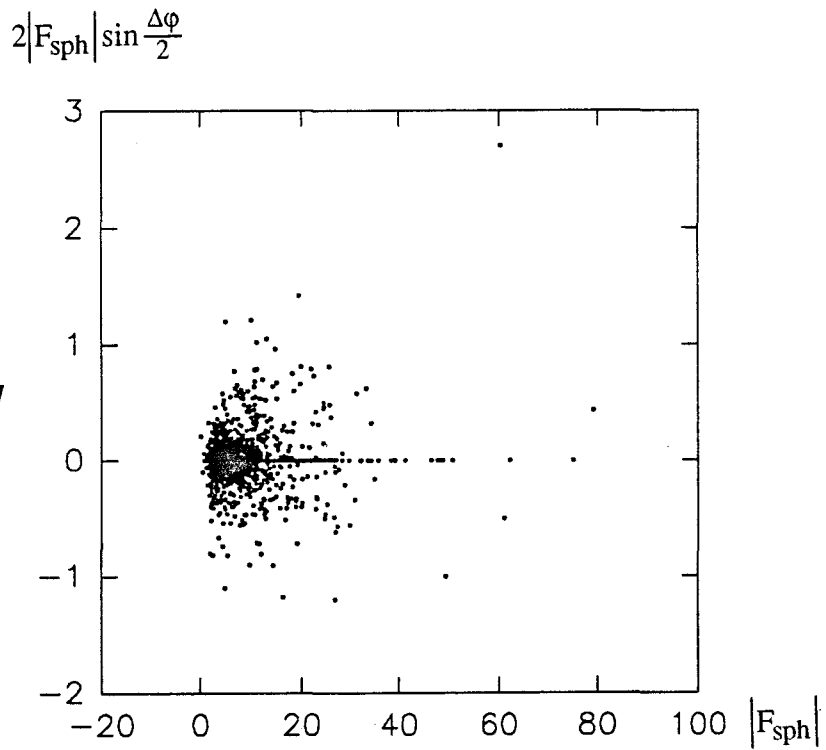
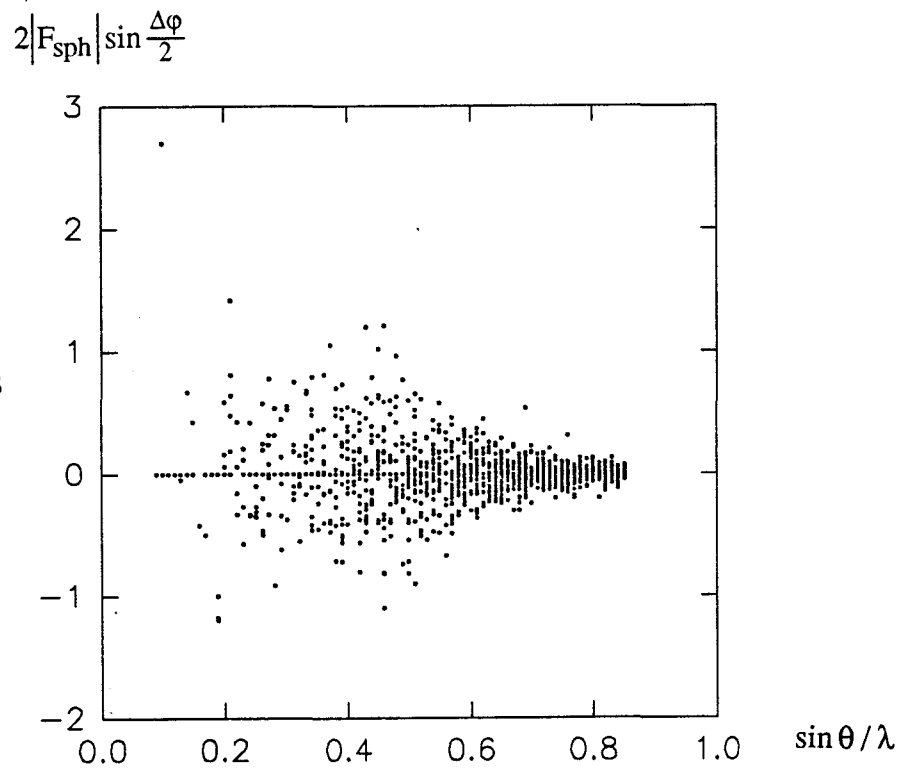


FIGURE-28



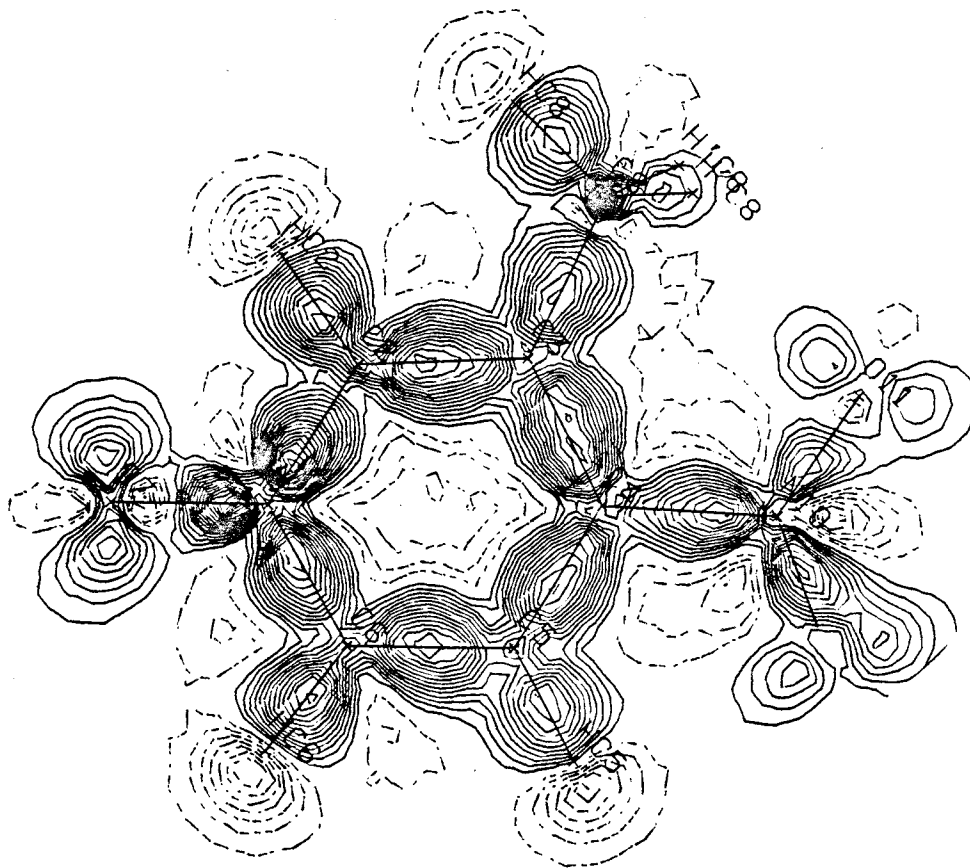
2.2.4.DENSITE DE DEFORMATION STATIQUE :

Les calculs théoriques (Ab-initio ou semi-empirique) de la densité électronique de déformation s'effectuent sans tenir compte de l'agitation thermique des atomes, il est donc nécessaire pour pouvoir comparer les cartes de densité déduites de l'expérience des rayons X à celles des calculs théoriques, de déconvoluer la densité électronique de l'agitation thermique. Cette déconvolution donne la densité de déformation statique $\Delta\rho_{\text{stat}}(\vec{r})$. Elle représente la différence entre la densité électronique calculée à partir des fonctions de déformation du modèle mathématique et des paramètres de population obtenus précédemment, et la densité électronique calculée par le modèle des atomes sphériques isolés.

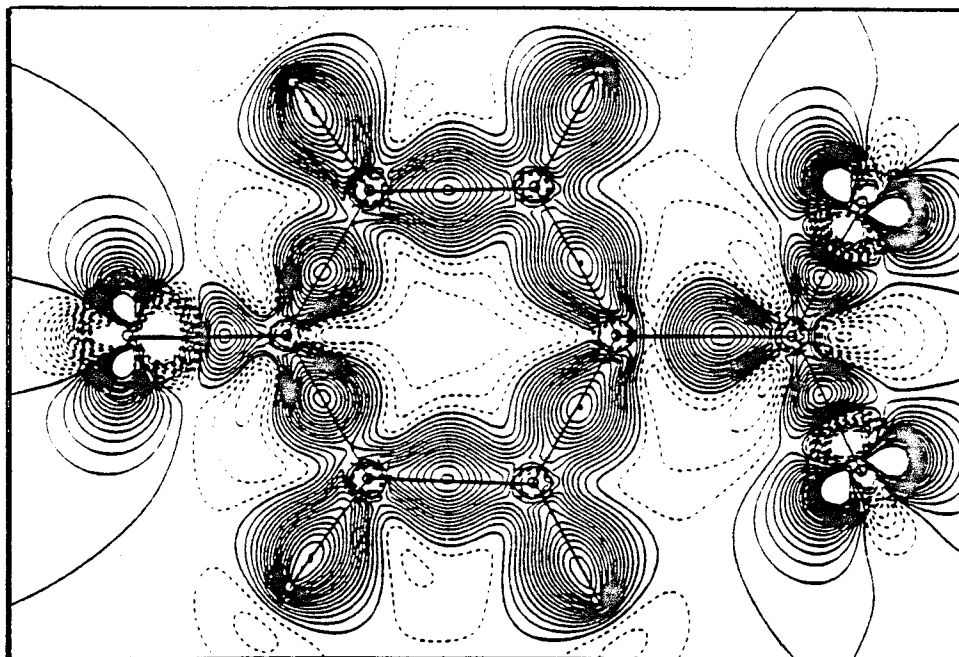
$$\Delta\rho_{\text{sta}}(\vec{r}) = \Delta\rho_{\text{mul}}^{\text{valence}}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\text{sph}}^{\text{valence}}(\vec{r})$$

Cette représentation pour effet d'augmenter davantage la hauteur des pics de densité. Cependant, les cartes obtenues et leurs homologues déterminées par les calculs théorique du type Ab-initio [53], bien que comparable, ne sont pas rigoureusement identiques (figure-29). Cette différence est principalement due à une déconvolution imparfaite car les paramètres multipolaires sont corrélés aux coefficients d'agitation thermique.

CARTE DE DENSITE STATIQUE DANS LE PLAN DU CYCLE BENZENIQUE
(PAS DU CONTOUR $0.05 e^{-\text{\AA}^3}$)



CARTE DE DENSITE THEORIQUE DANS LA PLAN DE LA MOLECULE
N-NITRO PYRIDINE N-OXIDE OBTENUE PAR CALCUL AB-INITIO
(PAS DU CONTOUR $0.05 e^{-\text{\AA}^3}$)



2.2.5.DENSITE ELECTRONIQUE RESIDUELLE :

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

La densité résiduelle $\Delta\rho_{rés}(\vec{r})$ est donc définie par :

$$\Delta\rho_{rés}(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{mul}(\vec{r})$$
$$\Delta\rho_{rés}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(|F_{obs}(\vec{H})| - |F_{mul}(\vec{H})| \right) \cdot e^{i\varphi_{mul}} e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}}$$

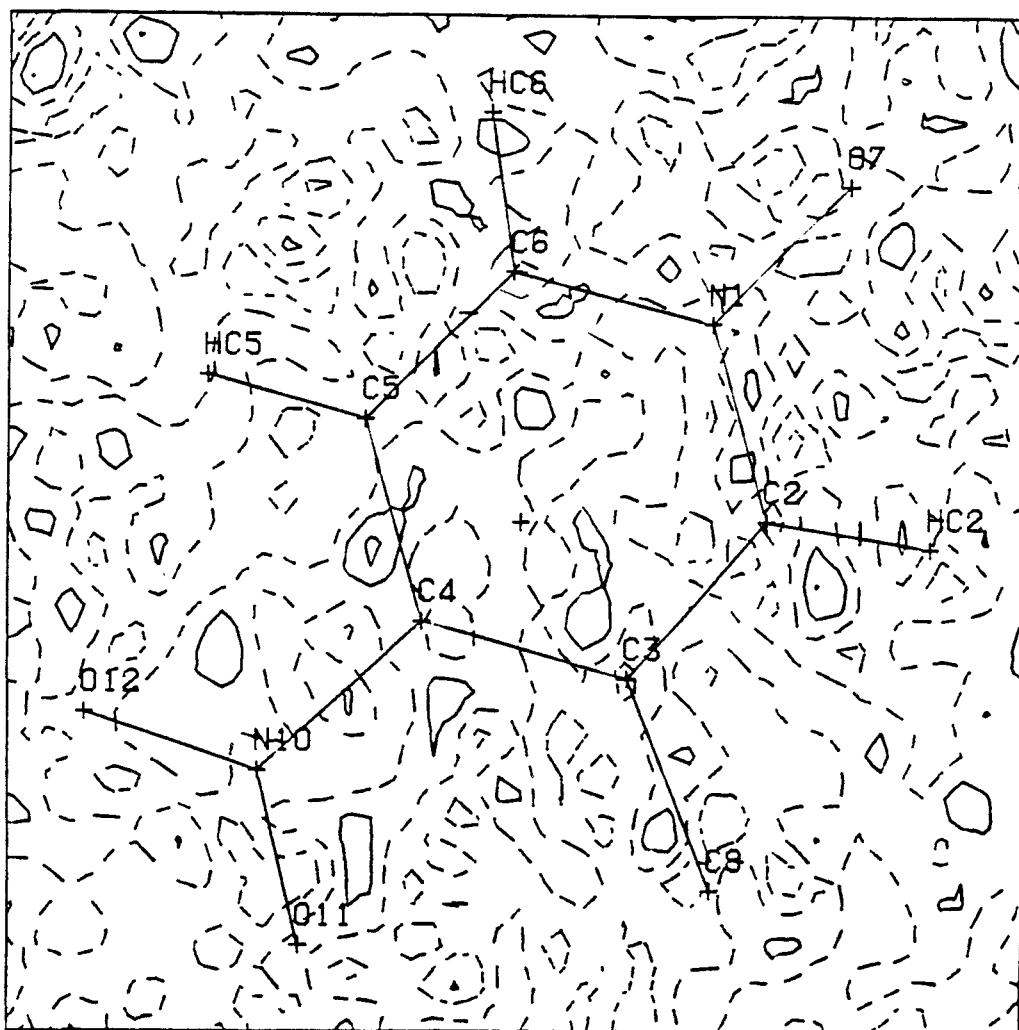
On rappelle que les facteurs de structure observés sont remis à l'échelle absolue par l'intermédiaire du coefficient k.

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

En ce qui concerne le composé étudié, l'absence presque totale de pics de densité (figure-30) montre bien à quel point le modèle utilisé est efficace pour décrire la densité de distribution de charges dans ce cristal. Ces cartes témoignent également de l'efficacité du formalisme de traitement du spectre brute de diffraction et de l'exactitude des corrections apportées.

FIGURE-30

CARTE E DENSITE RESIDUELLE



4. LES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES DE LA MOLECULE

Comme nous venons de le voir au chapitre précédent, l'analyse de la densité électronique fournit une grande quantité d'informations qualitatives, représentées par exemple par les cartes de densité de déformation. A partir de la fonction de densité il est possible de remonter à des grandeurs physiques numériques à partir de modèle mathématiques. Si plusieurs modèles trouvent être disponibles, il est recommandé de comparer les résultats obtenus par chacun d'entre eux, la dispersion des résultats fournirait dans ce cas une estimation de l'erreur de la propriété calculée. A titre d'exemple le tableau suivant rassemble les charges nettes des différents atomes, obtenues par les affinements Kappa et Multipolaire :

ATOMES	Kappa	Multipolaire
N1	0.271	0.024
C2	-0.119	-0.337
C3	0.089	0.159
C4	-0.092	0.196
C5	-0.117	-0.341
C6	-0.227	-0.273
O7	-0.247	-0.221
C8	-0.622	-0.859
N10	0.453	0.140
O11	-0.202	-0.179
O12	-0.304	-0.207
HC2	0.194	0.340
HC5	0.174	0.288
HC6	0.247	0.407
HC8	0.201	0.247
H'C8	0.219	0.329
H''C8	0.189	0.306

Les travaux effectués ces dernières années sur l'étude de la densité électronique s'intéressent plus particulièrement aux grandeurs dérivées de la distribution de charges telles que :

- ♦ Le gradient du champ électrostatique au voisinage du noyau.
- ♦ Le moment dipolaire et les moments d'ordre supérieur.

Ces grandeurs peuvent être facilement comparés à celles obtenues par d'autres techniques physiques. Elles apportent des informations très utiles sur les propriétés des molécules liées à la densité électronique.

Si $\rho(\vec{r})$ est connue la propriété liée à $\rho(\vec{r})$ peut s'écrire :

$$\langle \hat{O} \rangle = \int_V \hat{O}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

où \hat{O} est l'opérateur représentant l'observable considérée.

Nous avons évalué ces grandeurs par deux méthodes différentes :

- ♦ Dans la première méthode, la densité $\rho(\vec{r})$ est remplacée par son développement en harmoniques sphériques décrit dans le modèle de Hansen.
- ♦ Dans la seconde méthode, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est calculée directement dans la maille cristalline en utilisant l'ensemble des facteurs de structure [61].

4.1. UTILISATION DU MODELE MULTIPOLAIRE :

En remplaçant dans l'intégrale précédente, la densité électronique de la molécule par le développement multipolaire de Hansen, on obtient :

$$\langle \hat{O} \rangle = \int_{V_m} \hat{O} \cdot \left(\sum_{j=1}^{\text{atomes de la molécule}} \rho_{\text{coeur},j}(\vec{r}_j) + P_{\text{val},j} \kappa_j^3 \rho_{\text{val},j}(\kappa_j \vec{r}_j) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^{+l} \kappa_j^l R_{l,j}(\kappa_j \vec{r}_j) P_{lm,j} Y_{lm,j} \left(\frac{\vec{r}_j}{r_j} \right) \right) dv$$

Pour simplifier les calculs qui vont suivre, on peut arrêter le développement de Hansen au premier (ordre $l_{\max}=1$). Dans ce cas, les moments moléculaire de la distribution de charge sont facilement calculables.

Ce calcul a été également effectué pour les résultats de l'affinement Kappa ou seuls les termes relatifs aux monopoles interviennent.

4.1.1. LE MOMENT D'ORDRE 0 OU CHARGE :

Le calcul des charges nettes revient à remplacer, dans les équations précédentes, l'opérateur \hat{O} par le scalaire 1.

$$q = \langle 1 \rangle = \int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

La charge de l'atome i est alors donnée par :

$$q_j = P_{\text{coeur},j}(\vec{r}_j) + P_{\text{val},j} + P_{00,j}$$

Le calcul des charges nettes des différents atomes de la molécule a déjà été exposé au chapitre précédent.

4.1.2. LE MOMENT D'ORDRE 1 OU MOMENT DIPOLAIRE :

Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ correspond à la substitution de l'opérateur \hat{O} par le vecteur position \vec{r} .

$$\vec{\mu} = \langle \vec{r} \rangle = \int_{V_m} \vec{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$\vec{\mu} = \int_{V_m} (\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{r}_i) \cdot \rho_{\text{molécule}}(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

$$\vec{\mu} = \sum_i \int (\vec{r} - \vec{r}_i) \rho_i(\vec{r}) d^3\vec{r} + \sum_i \vec{r}_i \int \rho_i(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

Le moment dipolaire est alors donné par la somme des dipôles atomiques et de la contribution des charge nettes atomiques. soit,

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{d}_i + \sum_i q_i \vec{r}_i$$

avec :
$$\vec{d}_i = (P_{xi} \vec{i} + P_{yj} \vec{j} + P_{zk} \vec{k}) N \left(\frac{4n+3}{3\kappa''} \right)$$

Les charges nettes q_i ainsi que les coefficients de population P_{xi} , P_{yi} , P_{zi} des dipôles atomiques ont été utilisés pour l'évaluation des composantes du vecteur $\vec{\mu}$ en utilisant le programme DSIGMA,

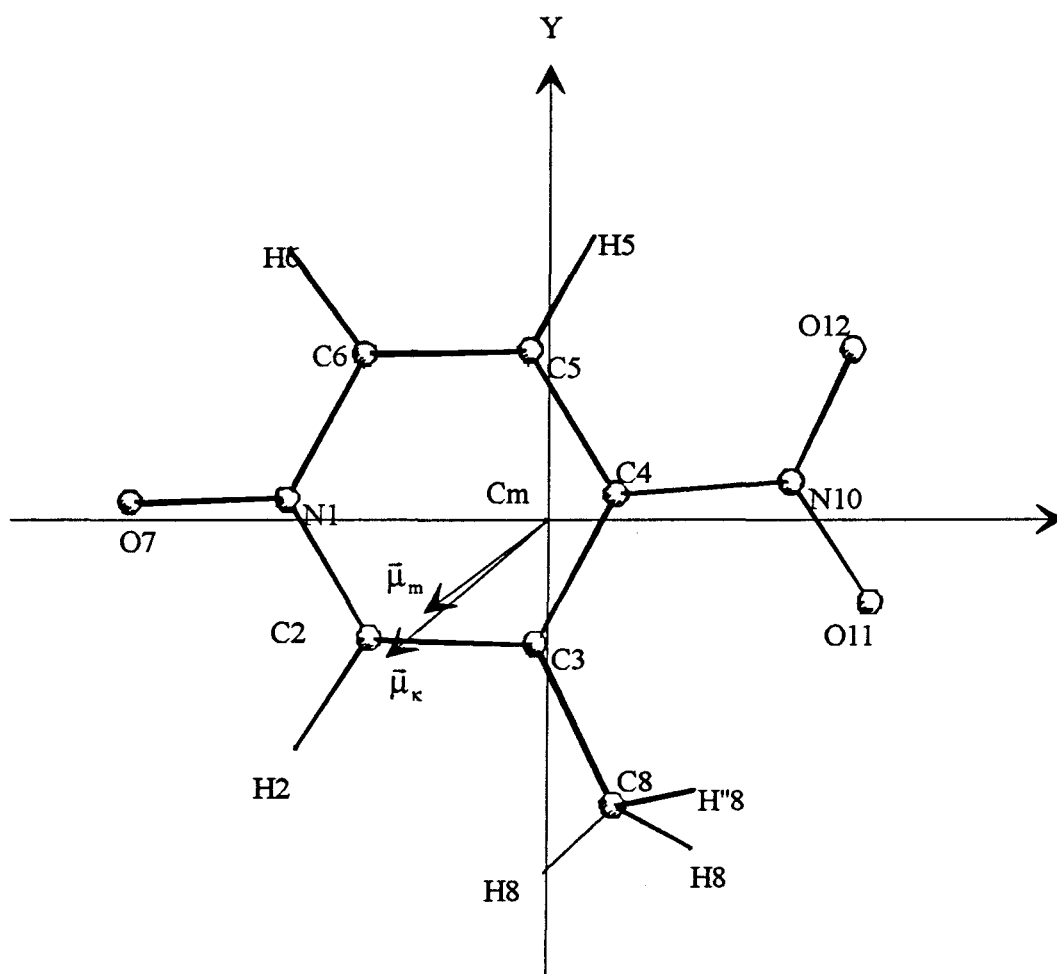
Pour repérer l'orientation du moment dipolaire par rapport à l'orientation de la molécule, nous avons représenté ce dernier dans un système d'axes moléculaire défini par les vecteurs unitaires portés par les axes d'inertie de la molécule, et dont l'origine est choisie au centre de masse. Les résultats de ce calcul sont donnés ci-après :

	μ_x (e. Å)	μ_y (e. Å)	μ_z (e. Å)	$\ \vec{\mu}\ $ (Debye)
Affinement Kappa	-0.18	-0.12	0.05	1.41
Affinement Multipolaire	-0.23	-0.17	0.01	1.06

La figure-30 montre l'orientation de ces vecteurs dans le système d'axes d'inertie de la molécule.

FIGURE-31

Représentation du moment dipolaire dans le système d'axes d'inertie de la molécule



$\bar{\mu}_\kappa$: affinement Kappa
 $\bar{\mu}_m$: affinement Multipolaire

4.1.3. LE MOMENT D'ORDRE 2 OU MOMENT QUADRIPOLAIRE :

Le moment de second ordre de la distribution de charge \bar{Q} est un tenseur d'ordre 2 à 6 composantes indépendantes. Ces composantes $Q_{\alpha\beta}$ sont définies en substituant l'opérateur \hat{O} par le produit $\bar{r}_\alpha \bar{r}_\beta$, soit :

$$Q_{\alpha\beta} = \int_V \bar{r}_\alpha \bar{r}_\beta \rho_{\text{molécule}}(\bar{r}) d^3\bar{r} \quad \text{avec } \alpha, \beta = 1, 2, 3$$

$$Q_{\alpha\beta} = \int_V (\bar{r}_i - \bar{r}_i - \bar{r}_\alpha)(\bar{r}_i - \bar{r}_i - \bar{r}_\beta) \rho_{\text{molécule}}(\bar{r}) d^3\bar{r}$$

Le développement de cette formule conduit à :

$$Q_{\alpha\beta} = Q_{\alpha\beta}^i + \sum_i (r_{i\beta} d_{i\alpha} + r_{i\alpha} d_{i\beta}) + \sum_i r_{i\alpha} r_{i\beta} q_i$$

$$\text{avec } Q_{\alpha\beta}^i = \int (r_\alpha - r_i)(r_\beta - r_i) \rho_i(\bar{r}) d^3r$$

où $Q_{\alpha\beta}^i$ représente le quadripôle de l'atome i donné par les coefficients de population du second terme du développement de Hansen ($l=2$).

Pour simplifier notre calcul, nous avons négligé la contribution des quadripôles atomiques. L'introduction de la dernière formule dans le programme précédent (DSIGMA) a conduit aux résultats suivants :

(e. Å ²)	Q_{xx} e. Å ²	Q_{xy} e. Å ²	Q_{xz} e. Å ²	Q_{yy} e. Å ²	Q_{yz} e. Å ²	Q_{zz} e. Å ²
Affinement Multipolaire	-1.86	-0.93	-0.03	4.51	-0.22	0.48
Affinement Kappa	-1.90	-0.65	-0.09	2.47	-0.19	0.28

4.1.4. LE MOMENT D'ORDRE 3 OU MOMENT OCTIPOLAIRE :

Les composantes du moment octipolaire \overline{O} sont obtenues en remplaçant l'opérateur \hat{O} par le produit $\vec{r}_\alpha \vec{r}_\beta \vec{r}_\gamma$, soit :

$$O_{\alpha\beta\gamma} = \langle \vec{r}_\alpha \vec{r}_\beta \vec{r}_\gamma \rangle = \int_{V_m} \vec{r}_\alpha \vec{r}_\beta \vec{r}_\gamma \rho_{\text{molécule}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{avec } \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$$

$$O_{\alpha\beta\gamma} = \int_{V_m} (\vec{r}_\alpha + \vec{r}_i - \vec{r}_i)(\vec{r}_\beta + \vec{r}_i - \vec{r}_i)(\vec{r}_\gamma + \vec{r}_i - \vec{r}_i) \rho_{\text{molécule}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

En négligeant les octipoles atomiques $O_{\alpha\beta\gamma}^i$ ainsi que leurs quadripôles $Q_{\alpha\beta}^i$, l'expression finale du moment octipolaire est donnée alors par la contribution des dipôles \vec{d}_i ainsi que celle des charges q_i , soit :

$$O_{\alpha\beta\gamma} = \sum_i (r_{i\beta} r_{i\gamma} d_{i\alpha} + r_{i\alpha} r_{i\gamma} d_{i\beta} + r_{i\alpha} r_{i\beta} d_{i\gamma} + r_{i\alpha} r_{i\beta} r_{i\gamma} q_i)$$

Cette formule a été ajoutée dans le programme DSIGMA. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

	Affinement Kappa	Affinement Multipolaire
$O_{xxx}(\text{e. \AA}^3)$	0.35	0.13
$O_{xxy}(\text{e. \AA}^3)$	-1.85	-1.38
$O_{xxz}(\text{e. \AA}^3)$	0.22	0.46
$O_{xyy}(\text{e. \AA}^3)$	-3.66	-4.83
$O_{xzz}(\text{e. \AA}^3)$	-0.17	-0.07
$O_{xyz}(\text{e. \AA}^3)$	0.28	0.53
$O_{yyy}(\text{e. \AA}^3)$	-2.34	-1.82
$O_{yyz}(\text{e. \AA}^3)$	-0.01	0.06
$O_{yzz}(\text{e. \AA}^3)$	-0.78	-1.25
$O_{zzz}(\text{e. \AA}^3)$	0.15	0.25

4.2. METHODES D'INTEGRATION DIRECTE

L'intégration se fait directement sur le volume qui nous intéresse, sans avoir recours à un modèle de fonctions.

Si le volume V décrit le volume moléculaire, alors la propriété calculée est relative à la molécule; si par contre le volume V décrit le volume de la maille, alors la propriété considérée est relative au cristal.

Dans l'expression précédente, en remplaçant $\rho(\vec{r})$ par son développement en série de Fourier, on obtient :

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \gamma[\rho(\vec{r}), \vec{H}]$$

avec

$$\gamma[\rho(\vec{r}), \vec{H}] = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

Le volume d'intégration est divisé en petits volumes élémentaires ou sous unités t_i de forme unique et régulière que nous appellerons boîtes. Dans ce cas l'intégration précédente est remplacée par une sommation des valeurs individuelles $\gamma[.]$ relatives à tous les volumes élémentaires considérés, soit alors :

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle_o &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left[F(\vec{H}) \left(\sum_i \gamma_i[\rho(\vec{r}), \vec{H}] e^{-i2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_i} \right) \right] \\ \langle \hat{O} \rangle_o &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \gamma(\vec{H}) \end{aligned}$$

expressions dans lesquelles : $\gamma_i[\rho(\vec{r}), \vec{H}] = \int_{t_i} \rho(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i)} d\vec{r}$, l'indice o

indiquant l'origine commune des différentes boîtes et \vec{r}_i repère l'origine de la i^{ème} boîte. Un tel calcul ne peut être effectué sans une partition soignée de l'espace cristallin en volumes associés à chacune des molécules. La partition de l'espace cristallin ne présente pas de difficultés quand les forces intermoléculaires sont

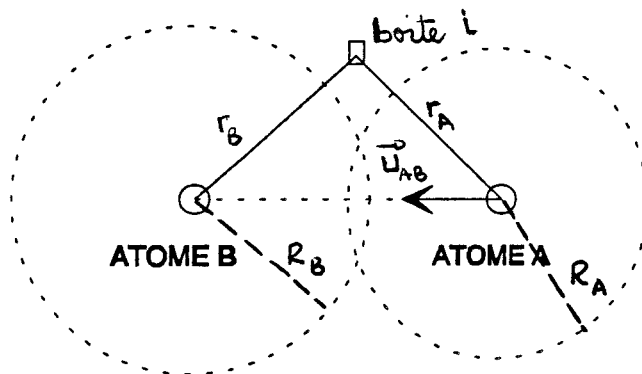
faibles. Par contre il en est tout autrement pour la molécule, le problème résidant dans la définition des volumes relatifs à chaque atome. Quelque soit la méthode de partition, on doit, d'une part, toujours vérifier l'électro-neutralité de la maille élémentaire, et d'autre part, vérifier que la sommation sur toutes les boites conduise au volume de la maille élémentaire.

Deux techniques partition ont été utilisées ici :

4.2.1. "DISCRETE BOUNDARY PARTIONING" (DB) :

Cette technique définit la molécule (ou un fragment de la molécule) comme contenue dans un volume polyédrique. Les boites appartenant à ce volume sont affectées d'un poids égal à l'unité et les boites situées en dehors des limites de ce volume se voient attribuer un poids nul. L'attribution d'une boite de vecteur \vec{r}_i à l'atome A ou B se fait selon le critère :

$$\frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_A) \cdot \vec{u}_{AB}}{R_A} \begin{matrix} (<) \\ (>) \end{matrix} \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_B) \cdot \vec{u}_{AB}}{R_B}$$



Dans ce calcul, les rayons de Van der Waals R_A et R_B des deux atomes A et B sont introduit, pour rendre compte de la taille des différents atomes, le vecteur \vec{r}_i repère l'origine de la $i^{\text{ème}}$ boite par rapport à l'origine choisie, \vec{u}_{AB} est le vecteur unitaire dirigé de A vers B et \vec{r}_A et \vec{r}_B sont les vecteurs de position des atomes A et B par rapport à la position de la $i^{\text{ème}}$ boite.

Lorsqu'on s'intéresse à la densité de déformation, les déviations par rapport au modèle sphérique sont contenues dans le volume défini par les limites précédentes. Cette méthode peut ainsi nous renseigner sur les moments moléculaires.

4.2.2. "FUZZY BOUNDARY PARTIONING" (FB) :

Cette méthode est une extension du concept de "Stockholder" de Hirshfeld [63], qui introduit la notion du recouvrement des volumes moléculaires. A chaque boîte de la grille d'intégration est attribué un poids w_i , directement proportionnel à la contribution de la densité $\rho_{\text{Pro},i}$ de la promolécule i par rapport à l'ensemble des promolécules du cristal, soit :

$$w_i(\vec{r}_i) = \frac{\rho_{\text{Pro},i}}{\sum_{j=1}^{\text{cristal}} \rho_{\text{Pro},j}}$$

On peut également définir un poids correspondant à une répartition atomique :

$$w_i(\vec{r}_i) = \frac{\rho_{\text{sph},i}}{\sum_{j=1}^{\text{atomes}} \rho_{\text{sph},j}}$$

Cette technique s'applique donc aussi bien aux densités électroniques totales qu'aux différences de densité. Les densités atomiques de la promolécule peuvent être calculées à partir des fonctions d'onde de Clémenti [64] ou à partir des fonctions Gaussiennes [65].

4.2.3. LES MOMENTS DE DISTRIBUTION DE CHARGE :

Si on introduit l'ensemble de sous unités t_i en considérant les boîtes comme des parallélépipèdes dont les côtés sont parallèles aux axes

crystallographiques, l'intégrale sur le volume de la boîte est alors indépendante de l'origine et identique pour chaque unité t_i :

$$\gamma_i[\hat{O}_{\alpha\beta\dots\eta}, \vec{H}] = \int_{-\delta_x}^{\delta_x} \int_{-\delta_y}^{\delta_y} \int_{-\delta_z}^{\delta_z} \bar{r}_\alpha \bar{r}_\beta \dots \bar{r}_\eta e^{-i2\pi\vec{H}\cdot(\vec{r})} d^3\vec{r}$$

où δ_x , δ_y et δ_z sont les demi-largeurs de la boîtes choisie.

Cette intégrale peut être calculée exactement, à partir des fonctions sphériques de Bessel d'ordre 0 et d'ordre 1. Les moments moléculaires correspondants, jusqu' à l'ordre 3, sont facilement déterminés.

4.2.3.1. Le moment d'ordre 0 ou charge nette :

Le calcul des charges nettes revient à remplacer, dans les équations précédentes, l'opérateur \hat{O} par le scalaire 1.

$$q = \langle 1 \rangle = \int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

La charge nette correspondant au volume concerné par l'intégration est alors la somme des charges des différentes boîtes appartenant à ce volume d'intégration. Or la charge relative à la sous unité t_i est déterminée par :

$$\gamma_i[1, \vec{H}] = \int_{t_i} e^{-2\pi\vec{H}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_i)} d^3\vec{r} = v J_0(2\pi H\delta_x) J_0(2\pi H\delta_y) J_0(2\pi H\delta_z)$$

v désignant le volume de la petite boîte et J_0 la fonction de Bessel d'ordre 0 donnée par l'expression :

$$J_0(X) = \frac{\sin X}{X} \quad \text{et} \quad \lim_{X \rightarrow 0} J_0(X) = 1$$

On note donc que $\gamma_i[1, \vec{H}]$ prend la même valeur pour toutes les boîtes de même forme et de même orientation. La charge nette d'un atome donné est alors déduite en faisant la sommation sur le volume définissant cette atome.

Nous avons divisé la maille en unités moléculaires de 0.0025 Å³. Pour mettre en évidence l'effet du problème de la phase, nous avons effectué l'intégration à partir des données non corrigées de la phase ($\Delta|\bar{F}|$) puis à partir des données corrigées de la phase ($\Delta\bar{F}$). Les résultats obtenus pour les deux types de fonctions utilisées par ce calcul sont donnés dans le tableau suivant :

ATOMES	Fuzzy Boundary (Clémenti) $\Delta \bar{F} $	Fuzzy Boundary (Clémenti) $\Delta\bar{F}$	Fuzzy Boundary Gaussienne $\Delta \bar{F} $	Fuzzy Boundary (Gaussienne) $\Delta\bar{F}$
N1	0.066	0.068	0.066	0.069
C2	-0.052	-0.024	-0.052	-0.024
C3	-0.033	-0.030	-0.031	-0.029
C4	0.062	0.039	0.063	0.040
C5	-0.072	-0.074	-0.073	-0.074
C6	-0.018	-0.024	-0.018	-0.025
O7	-0.127	-0.197	-0.126	-0.198
C8	-0.138	-0.159	-0.139	-0.159
N10	0.129	0.176	0.129	0.176
O11	-0.084	-0.144	-0.083	-0.144
O12	-0.104	-0.168	-0.104	-0.169
HC2	0.071	0.096	0.071	0.096
HC5	0.087	0.092	0.087	0.092
HC6	0.085	0.136	0.084	0.136
HC8	0.053	0.072	0.053	0.071
H'C8	0.038	0.078	0.037	0.078
H"C8	0.037	0.063	0.036	0.064

4.2.3.2. Le moment d'ordre 1 ou moment dipolaire :

Le moment dipolaire $\bar{\mu}$ correspond à la substitution de l'opérateur \hat{O} par le vecteur position \bar{r} .

$$\bar{\mu} = \langle \bar{r} \rangle = \int_V \bar{r} \rho(\bar{r}) d\bar{r}$$

Les composantes de ce vecteur sont données en fonction des valeurs correspondant aux différentes composantes des sous unités t_i . Dans ce cas $\gamma_i[\bar{r}, \bar{H}]$ correspond également à un vecteur à trois composantes, soit :

$$\begin{aligned} \gamma_i[\bar{r}, \bar{H}] &= \int_{t_i} \bar{r} \cdot e^{-2\pi\bar{H}(\bar{r}-\bar{r}_i)} d^3\bar{r} = \int_{t_i} (\bar{r} - \bar{r}_i + \bar{r}_i) \cdot e^{-2\pi\bar{H}(\bar{r}-\bar{r}_i)} d^3\bar{r} \\ \gamma_i[\bar{r}, \bar{H}] &= \int_{t_i} (\bar{r} - \bar{r}_i) \cdot e^{-2\pi\bar{H}(\bar{r}-\bar{r}_i)} d^3\bar{r} + \bar{r}_i \int_{t_i} e^{-2\pi\bar{H}(\bar{r}-\bar{r}_i)} d^3\bar{r} \end{aligned}$$

Comme précédemment la première intégrale ne dépend pas de i puisque les sous unités t_i ont la même forme et la même orientation. Cette intégrale qui représente le moment dipolaire d_i d'une sous unité t_i :

$$d_i[\bar{H}] = \int_{t_i} (\bar{r} - \bar{r}_i) \cdot e^{-2\pi\bar{H}(\bar{r}-\bar{r}_i)} d^3\bar{r} ,$$

est connue et calculable à partir des fonctions sphériques de Bessel d'ordre 0 et d'ordre 1 [66].

Le moment dipolaire s'exprime alors par :

$$\begin{aligned} \bar{\mu} = \langle \hat{\bar{r}} \rangle &= \frac{1}{V} \sum_{\bar{H}} \left[F(\bar{H}) \sum_i d_i(\bar{H}) e^{i2\pi\bar{H}\cdot\bar{r}_i} \right] + \frac{1}{V} \sum_{\bar{H}} F(\bar{H}) \sum_i \bar{r}_i \left(\int_{t_i} e^{i2\pi(\bar{r}-\bar{r}_i)\bar{H}} \right) e^{i2\pi\bar{H}\cdot\bar{r}_i} \\ \text{ou } \bar{\mu} &= \frac{1}{V} \sum_{\bar{H}} \left[F(\bar{H}) d(\bar{H}) \sum_i e^{i2\pi\bar{H}\cdot\bar{r}_i} \right] + \sum_i q_i \cdot \bar{r}_i \end{aligned}$$

Sous cette forme $\bar{\mu}$ est la somme de deux contributions : la première correspond à la sommation des moments dipolaires des sous unités considérées,

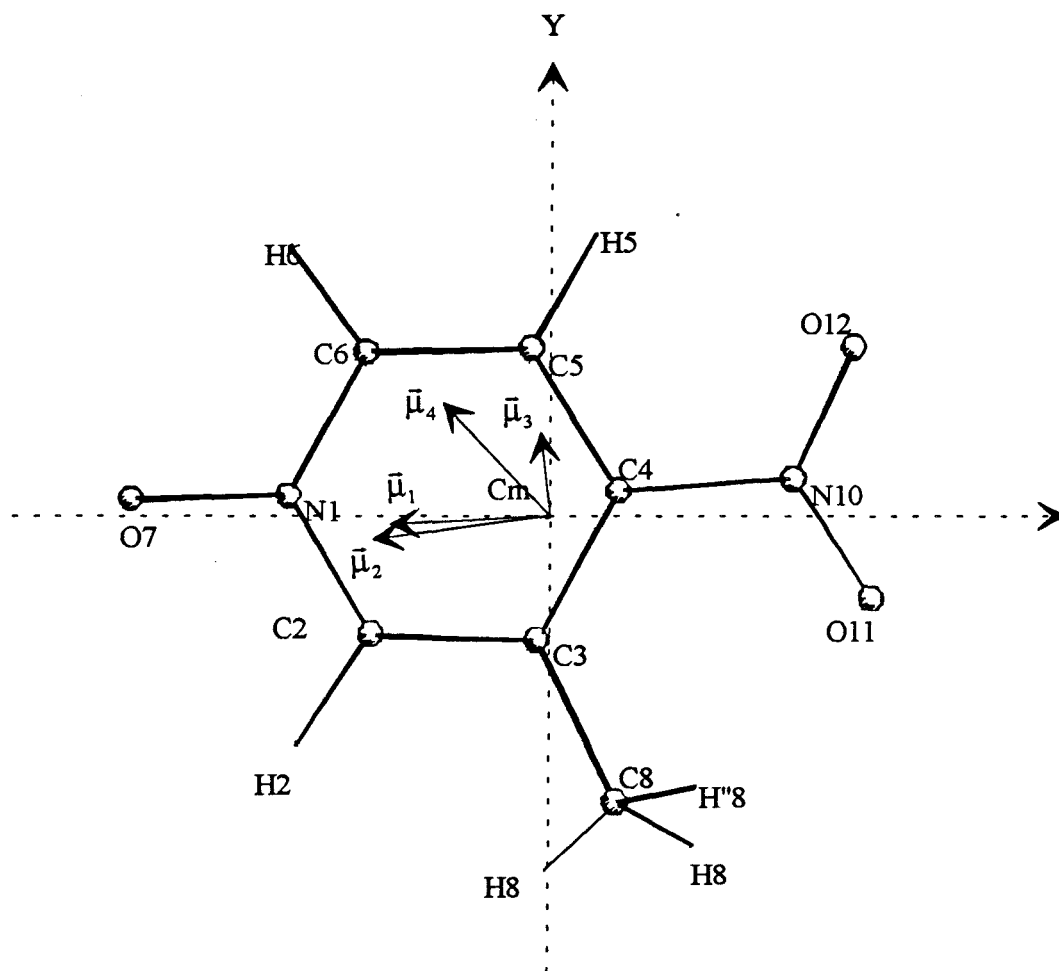
et la seconde représente la somme des produits de la charge nette q_i de la boîte t_i par son vecteur position.

Le tableau suivant donne les composantes de ce vecteur obtenues par les deux méthodes d'intégration :

Méthode	$\mu_x(\text{e.Å})$	$\mu_y(\text{e.Å})$	$\mu_z(\text{e.Å})$	$\ \vec{\mu}\ $ (Debye)
Fuzzy Boundary Clémenti $\Delta \vec{F} $	-0.14	0.13	0.15	1.16
Fuzzy Boundary Clémenti $\Delta\vec{F}$	-0.23	-0.02	0.11	1.23
Fuzzy Boundary Gaussiennes $\Delta \vec{F} $	-0.14	0.14	0.15	1.19
Fuzzy Boundary Gaussiennes $\Delta\vec{F}$	-0.23	-0.02	0.11	1.23
Discret Boundary $\Delta \vec{F} $	-0.01	0.10	0.17	0.95
Discret Boundary $\Delta\vec{F}$	-0.21	-0.04	0.10	

On remarque que le moment dipolaire calculé par les deux méthodes est pratiquement le même et que l'influence de la phase est très importante. L'orientation de ces vecteurs par rapport à la molécule est représenté sur la figure-32. La figure-33 permet de comparer ces résultats à ceux obtenus en utilisant les harmoniques sphériques (paragraphe 4.1.2). Bien que les modules des vecteurs soient sensiblement les mêmes, nous observons un léger désaccord au niveau de l'orientation.

FIGURE-32



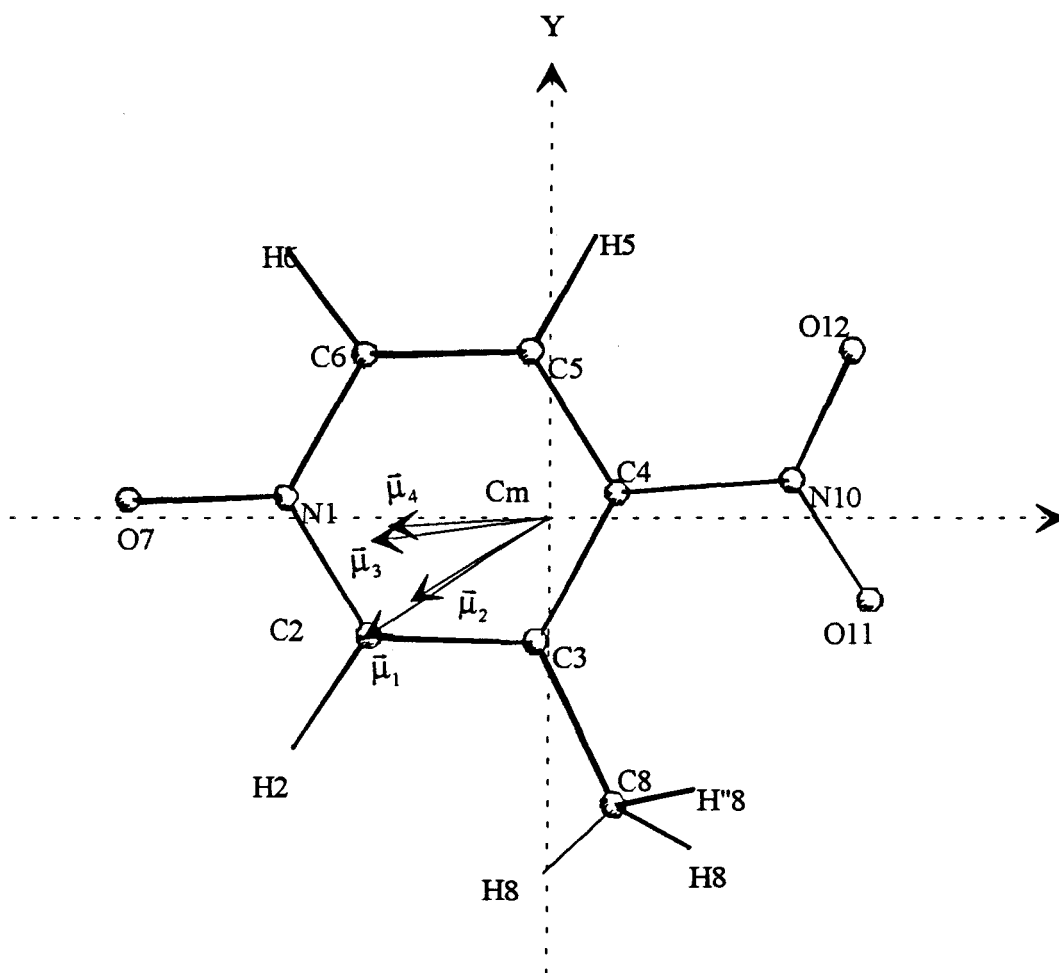
$\bar{\mu}_1$: "Discrete Boundary Partitioning" phases non corrigées

$\bar{\mu}_2$: "Fuzzy Boundary Partitioning" phases non corrigées

$\bar{\mu}_3$: "Discrete Boundary Partitioning" phases corrigées

$\bar{\mu}_4$: "Fuzzy Boundary Partitioning" phases corrigées

FIGURE-33



$\bar{\mu}_1$: Affinement Kappa

$\bar{\mu}_2$: Affinement Multipolaire

$\bar{\mu}_3$: " Fuzzy Boundary Partioning" phases corrigées

$\bar{\mu}_4$: " Discrete Boundary Partioning" phases corrigées

niveau de l'orientation. Etant donné la dimension faible de ces vecteurs, cette différence peut être attribuée à l'erreur expérimentale.

4.2.3.3. Le moment d'ordre 2 ou le moment quadripolaire :

Le moment de second ordre de la distribution de charge $\overline{\overline{Q}}$ est un tenseur d'ordre 2 à 6 composantes indépendantes. Ces composantes $Q_{\alpha\beta}$ sont définies en substituant l'opérateur \hat{O} par le produit $\vec{r}_\alpha \vec{r}_\beta$, soit :

$$Q_{\alpha\beta} = \int_V \vec{r}_\alpha \vec{r}_\beta \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{avec } \alpha, \beta = 1, 2, 3$$

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \sum_i \int_{t_i} r_\alpha r_\beta e^{i2\pi\vec{H}\vec{r}} d^3r$$

Le calcul des composantes $Q_{\alpha\beta}$ revient à la détermination des composantes de l'expression $\gamma_i[\vec{r}, \vec{H}] = \int_{t_i} r_\alpha r_\beta \cdot e^{-2\pi\vec{H}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_i)} d^3\vec{r}$. Comme précédent, on

introduit l'écriture :

$$\gamma_i[\vec{r}, \vec{H}] = \int_{t_i} (\vec{r}_\alpha - \vec{r}_{i\alpha} + \vec{r}_{i\alpha})(\vec{r}_\beta - \vec{r}_{i\beta} + \vec{r}_{i\beta}) \cdot e^{-2\pi\vec{H}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_i)} d^3\vec{r}$$

Après développement de cette dernière équation, nous obtenons le moment quadripolaire sous forme d'une somme de contributions des quadripôles des différentes boîtes t_i , de leurs dipôles d_i ainsi que leurs charges q_i :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \left[\sum_i (Q_{\alpha\beta}^i + r_{i\beta} d_{i\alpha} + r_{i\alpha} d_{i\beta} + r_{i\alpha} r_{i\beta} q_i) \right]$$

Dans cette expression, le seul terme inconnu jusqu'à présent est le quadripôle $Q_{\alpha\beta}^i$ de la sous unité t_i , dont l'expression est donné par :

$$Q_{\alpha\beta}^i = \int_{t_i} (\vec{r}_\alpha - \vec{r}_i)(\vec{r}_\beta - \vec{r}_i) e^{i2\pi\vec{H}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_i)} d^3r$$

Cette intégrale est facilement calculable à partir des fonctions de Bessel d'ordre 0 et d'ordre 1.

Les composantes du tenseur du moment d'ordre 2 de la distribution de la charge, exprimées par rapport au système d'axes d'inertie de la molécule, sont données dans le tableau suivant :

Méthode	$Q_{xx} e. \text{Å}^2$	$Q_{xy} e. \text{Å}^2$	$Q_{xz} e. \text{Å}^2$	$Q_{yy} e. \text{Å}^2$	$Q_{yz} e. \text{Å}^2$	$Q_{zz} e. \text{Å}^2$
Fuzzy Boundary Clémenti $\Delta\bar{F}$	-1.36	-0.47	-0.08	3.32	-0.16	1.29
Fuzzy Boundary Gaussienne $\Delta\bar{F}$	-1.37	-0.04	-0.08	3.30	-0.16	1.28
Discret Boundary $\Delta\bar{F}$	-1.48	-0.54	-0.06	3.30	-0.18	1.21

Buckingham [67] propose une formulation alternative, et définit le moment quadripolaire comme une combinaison linéaire du moment du second ordre décrit ci dessus. Les composantes du tenseur de Buckingham s'expriment par :

$$\theta_{\alpha\alpha} = Q_{\alpha\alpha} - \frac{1}{2}(Q_{\beta\beta} + Q_{\gamma\gamma})$$

$$\theta_{\alpha\beta} = \frac{3}{2}Q_{\alpha\beta} \text{ pour } \alpha \neq \beta$$

Le calcul de ces composantes donne :

Méthode	θ_{xx}	θ_{xy}	θ_{xz}	θ_{yy}	θ_{yz}	θ_{zz}
Fuzzy Boundary Clémenti $\Delta\bar{F}$	-3.66	-0.71	-0.13	3.35	-0.24	0.31
Fuzzy Boundary Gaussienne $\Delta\bar{F}$	-3.66	-0.71	-0.12	3.35	-0.25	0.32
Discret Boundary $\Delta\bar{F}$	-3.75	-0.81	-0.08	3.44	-0.26	0.31

Les moments calculés par la formulation de Buckingham indiquent qu'il y a une expansion de la densité électronique par rapport à celle de la promolécule suivant les axes moléculaires \bar{X} et \bar{Y} et une contraction de la densité suivant l'axe \bar{Z}

4.2.3.4. Le moment d'ordre 3 ou Le moment octipolaire :

Par définition le moment octipolaire $\bar{\bar{O}}$ correspond à un tenseur d'ordre 3 à 27 composantes qui se réduisent par symétrie à 10 composantes indépendantes. La détermination des composantes octipolaires de la molécule est particulièrement intéressante; nous verrons en effet au chapitre suivant, qu'elles peuvent nous donner des informations précieuses relatives aux propriétés optiques non linéaires du composé.

Les composantes du moment octipolaire $\bar{\bar{O}}$ sont obtenues en remplaçant l'opérateur \hat{O} par le produit $\bar{r}_\alpha \bar{r}_\beta \bar{r}_\gamma$, soit :

$$O_{\alpha\beta\gamma} = \langle r_\alpha r_\beta r_\gamma \rangle = \int_V r_\alpha r_\beta r_\gamma \rho(\bar{r}) d\bar{r} \quad \text{avec } \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$$

$$O_{\alpha\beta\gamma} = \langle r_\alpha r_\beta r_\gamma \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\bar{H}} F(\bar{H}) \sum_i \int_{t_i} r_\alpha r_\beta r_\gamma e^{i2\pi\bar{H}\bar{r}} d^3r$$

Par un raisonnement analogue aux précédents l'expression finale du moment octipolaire est donnée par la somme des contributions des octipôles $O_{\alpha\beta\gamma}^i$ des différentes boîtes appartenant au volume d'intégration, des quadripôles $Q_{\alpha\beta}^i$, des dipôles d_i ainsi que de leurs charges q_i . Soit :

$$O_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{V} \sum_{\bar{H}} F(\bar{H}) \left[\sum_i \left(O_{\alpha\beta\gamma}^i + r_\gamma Q_{\alpha\beta}^i + r_\beta Q_{\alpha\gamma}^i + r_\alpha Q_{\beta\gamma}^i + r_{i\beta} r_{i\gamma} d_{i\alpha} + r_{i\alpha} r_{i\gamma} d_{i\beta} + r_{i\alpha} r_{i\beta} d_{i\gamma} + r_{i\alpha} r_{i\beta} r_{i\gamma} q_i \right) \right]$$

Dans cette expression, l'inconnue $O_{\alpha\beta\gamma}^i$ est donnée par une intégrale :

$$O_{\alpha\beta\gamma}^i = \int_{t_i} (\bar{r}_\alpha - \bar{r}_i)(\bar{r}_\beta - \bar{r}_i)(\bar{r}_\gamma - \bar{r}_i) e^{i2\pi\bar{H}(\bar{r}-\bar{r}_i)} d^3r$$

calculée également à partir des fonctions de Bessel d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2.

Les calculs ont abouti aux résultats présentés dans le tableau suivant :

	Fuzzy Boundary (Clémenti) $\Delta\bar{F}$	Fuzzy Boundary (Gauss) $\Delta\bar{F}$	Discret Boundary $\Delta\bar{F}$
O_{xxx}	-0.84	-0.87	-0.95
O_{xxy}	-1.49	-1.48	-1.52
O_{xxz}	0.63	0.63	0.58
O_{xzz}	-3.38	-3.51	-3.50
O_{xyy}	-0.10	-0.11	-0.20
O_{xyz}	0.16	0.16	0.29
O_{yyy}	-1.71	-1.64	-1.90
O_{yyz}	0.33	0.35	0.44
O_{yzz}	-0.98	-0.97	-0.97
O_{zzz}	0.41	0.41	0.34

4.2.3.5. Le potentiel électrostatique :

Le potentiel électrostatique en un point représenté par le vecteur \bar{R} situé à l'extérieur de la distribution de charge est défini par :

$$\Phi = \int \frac{1}{|\bar{R} - \bar{r}|} \rho(\bar{r}) d^3r$$

Buckingham (1959) remplace l'intégrale précédente par un développement en série des moments de la distribution de la charge. Si R_α désigne les composantes du vecteur \bar{R} et si les différents moments sont exprimés

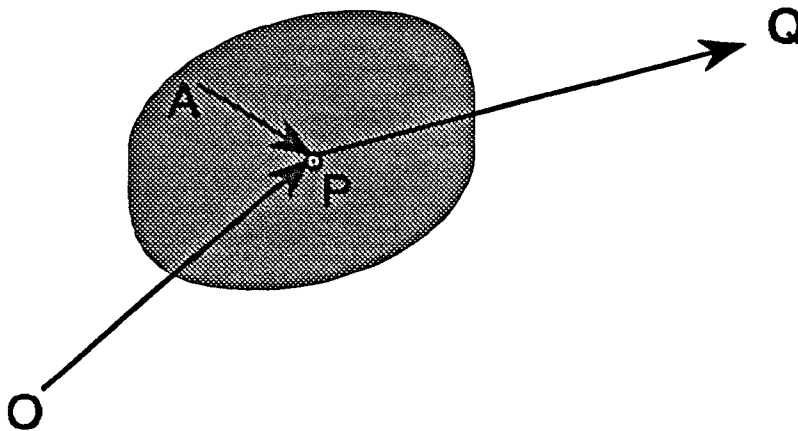
par rapport à la même origine, en limitant le développement au moment du second d'ordre, on obtient :

$$\Phi = \frac{q}{R_\alpha} + \frac{\mu_\alpha R_\alpha}{R^3} + \frac{\theta_{\alpha\beta}}{2R^5} (3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta})$$

Cette expression conduit à une série lentement convergente. Une convergence plus rapide peut être obtenue en substituant le potentiel Φ par une sommation sur toutes les sous unités t_i , soit :

$$\Phi = \sum_i \Phi_i = \sum_i \left(\frac{q_i}{R_{\alpha i}} + \frac{\mu_{\alpha i} R_{\alpha i}}{R_i^3} + \frac{\theta_{\alpha\beta}^i}{2R_i^5} (3R_{\alpha i} R_{\beta i} - R_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \right)$$

R_i étant alors la distance de la sous unité t_i par rapport au centre de la distribution.



O : est l'origine du système de coordonnées.

P et A sont deux centres alternatifs de la distribution (aire hachurée)

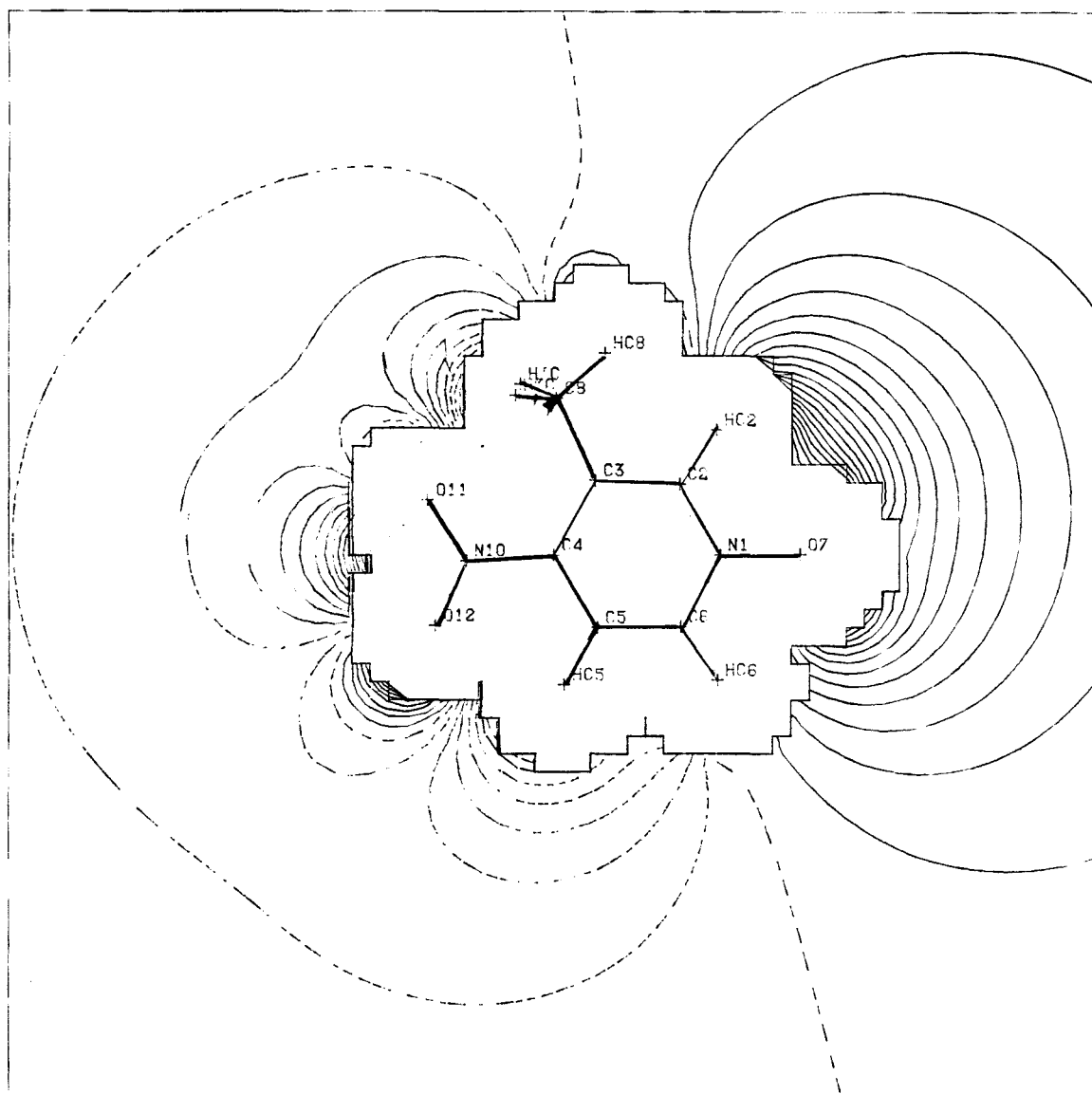
La figure-34 représente le potentiel électrostatique de déformation dans le plan du cycle benzénique. On remarque que le potentiel attractif se situe du côté du groupement nitro et que le potentiel répulsif est du côté du groupement N-oxide.

Figure-34

LE POTENTIEL ELECTROSTATIQUE DE DEFORMATION DANS LE PLAN DU
CYCLE BENZENIQUE. PAS DE CONTOURS=2 KCAL/MOLE

Trait plein : contour équipotentiel positif.

Trait en pointillés: contour équipotentiel négatif



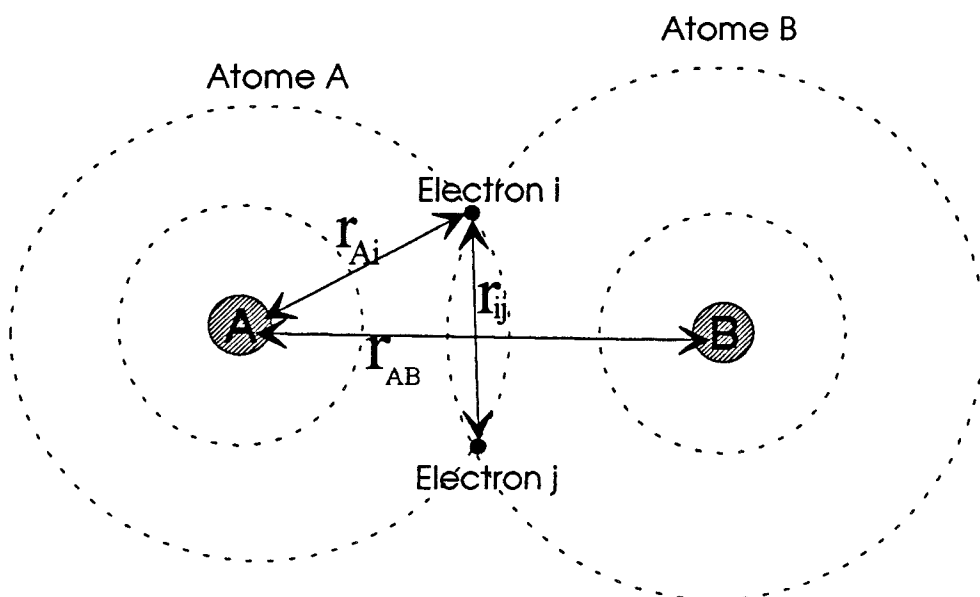
5. CALCUL SEMI-EMPIRIQUE DES PROPRIETES MOLECULAIRES

Au cours de ces deux dernières décennies les calculs semi-empiriques ont connu une évolution considérable, et sont devenus aujourd'hui un outil très pratique pour le traitement quantitatif des propriétés moléculaires. Ils offrent aux expérimentateurs une bonne prédiction des grandeurs qui les intéressent.

5.1. Expression de l'Hamiltonien du système :

L'Hamiltonien total H_t d'un système constitué de M atomes et N électrons est donné par l'expression générale:

$$H_t = \sum_{A < B}^M \sum \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^N \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{h^2}{8\pi^2 M_A} \nabla_A^2$$



Z_A et Z_B désignent les charges des centres des noyaux atomiques A et B, alors que les indices i et j repèrent les différents électrons de la molécule. Dans cette équation on retrouve dans l'ordre : l'interaction des noyaux entre eux, l'attraction d'un électron par un noyau, la répulsion entre électrons; les deux derniers termes sont relatifs aux énergies cinétiques des électrons et des noyaux respectivement.

Etant donné le rapport des masses, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. On peut ainsi, avec une bonne approximation, considérer que les électrons sont en mouvement dans un champ de noyaux fixes : c'est l'approximation de Born-Openheimer.

En prenant soin de séparer l'hamiltonien électronique en deux parties, la première relative aux termes mono-électroniques H_1 et la seconde relative à l'interaction entre deux électrons H_2 , on peut alors écrire :

$$H_{el} = H_1 + H_2$$

$$\text{avec } H_1 = \sum_i^N \left(\sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 \right)$$

$$H_2 = \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}}$$

En tenant compte de ces formules, l'énergie électronique de la molécule peut être donnée par l'expression :

$$E_{el} = \frac{1}{\int \psi \psi^* d\tau} \left(\int \psi H_1 \psi^* d\tau + \int \psi H_2 \psi^* d\tau \right)$$

La fonction d'onde ψ est calculée par le déterminant de Slater défini par le produit des différentes orbitales moléculaires ψ_i , soit :

$$\psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1^\alpha(1) \cdot \psi_2^\beta(1) & \dots & \psi_{N-1}^\alpha(1) \psi_N^\beta(1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1^\alpha(N) \cdot \psi_2^\beta(N) & \dots & \psi_{N-1}^\alpha(N) \psi_N^\beta(N) \end{vmatrix}$$

où ψ_μ^α représente l'orbitale moléculaire ψ_μ contenant un électron de spin α et ψ_μ^β représente l'orbitale moléculaire ψ_μ contenant un électron de spin β

Dans l'approximation de la théorie de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques L.C.A.O, chaque électron est décrit par une orbitale moléculaire ψ_i donnée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ϕ_ν .

D'autre part, les différentes liaisons de la molécule sont formées uniquement à partir du recouvrement des électrons de valence, ceci nous permet de choisir une base restreinte d'orbitales atomique de valences. Pour les atomes de la deuxième période on prend comme base restreinte pour chaque atome une orbitale du type S et 3 orbitales du type P (P_x , P_y et P_z). Les orbitales moléculaires normalisées sont alors données par :

$$\psi_i = \left(\frac{1}{\sqrt{N_i}} \right) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}$$

$$N_i = \sum_{\mu} \sum_{\lambda} C_{\mu i} C_{\lambda i} S_{\mu\lambda}$$

où $S_{\mu\lambda}$ est l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales atomiques μ et λ . Les coefficients $C_{\nu i}$ sont déterminés à partir de l'équation de Hall-Roothaan [68] :

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0$$

Les valeurs E_i représentent l'ensemble des valeurs propres des orbitales ψ_i et $\delta_{\mu\nu}$ est le symbole de Kronecker. Les valeurs $F_{\mu\nu}$ sont les éléments de la matrice de Fock donnés par une somme d'un Hamiltonien mono-électronique $H_{\mu\nu}$ (Hamiltonien du coeur) et d'un terme représentant l'interaction entre deux électrons :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle]$$

expression dans laquelle $P_{\lambda\sigma}$ est un élément de la matrice de l'ordre de liaison (matrice densité) et donné par :

$$P_{\mu\nu} = \sum_i \frac{n_i C_{\mu i} C_{\nu i}}{N_i}$$

où n_i est le nombre d'électrons sur l'orbitale moléculaire i .

L'énergie électronique E_{el} est alors donnée par :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu})$$

Si l'on suppose que les orbitales ϕ_{ν} et ϕ_{μ} sont centrées sur l'atome A et les orbitales ϕ_{λ} et ϕ_{σ} sont centrées sur l'atome B, dans cette notation, les éléments de la matrice de Fock sont donnés par :

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_{\nu}^A P_{\nu\nu} [\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3 \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B P_{\nu\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$$

Les différents termes apparaissant dans la matrice de Fock représentent

:

- ♦ l'énergie de l'électron autour de son noyau $U_{\mu\mu}$ qui est la somme de l'énergie cinétique de l'électron de l'orbitale atomique ϕ_{μ} d'un atome A et de l'énergie potentielle due à l'attraction de son noyau.
- ♦ l'interaction de deux électrons d'un même centre atomique: les intégrales Coulombiennes (répulsion entre les deux électrons) $g_{\mu\nu} = \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$ et l'intégrale d'échange $h_{\mu\nu} = \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle$.
- ♦ l'interaction entre un électron et deux centres atomiques : c'est l'intégrale de résonance $\beta_{\mu\lambda}$.
- ♦ l'attraction $V_{\mu\nu,B}$ d'un électron (dans la distribution $\phi_{\mu}\phi_{\nu}$) centré sur l'atome A par le coeur de l'atome B.
- ♦ la répulsion $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ entre deux électrons centrés sur deux atomes différents A et B.

L'énergie totale de la molécule $E_{\text{tot}}^{\text{mol}}$ est donnée par la somme de l'énergie électronique E_{el} et des termes de répulsion $E_{\text{AB}}^{\text{coeur}}$ des noyaux atomique A et B :

$$E_{\text{tot}}^{\text{mol}} = E_{\text{el}} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B E_{\text{AB}}^{\text{coeur}}$$

L'approximation de base dans les méthodes semi-empiriques est de négliger les intégrales de recouvrement. Les intégrales faisant apparaître deux orbitales atomiques centrées sur le même atome sont dérivées soit à partir des données expérimentales des atomes isolés, soit déduites à partir d'expressions empiriques contenant des paramètres ajustables qui permettent de reproduire les valeurs expérimentales correspondantes.

Pour chaque élément de la deuxième période, on peut trouver au maximum 5 types d'intégrales traduisant l'interaction de deux électrons portés par le même atome; ces intégrales sont du type : $\langle ss|ss \rangle$, $\langle ss|pp \rangle$, $\langle sp|sp \rangle$, $\langle pp|pp \rangle$ et $\langle pp|p'p' \rangle$ où p et p' sont des orbitales atomiques du type p. On dénombre 22 intégrales représentant les interactions électroniques faisant intervenir deux centres atomiques.

5.2. Le critère du champ auto-cohérent (S.C.F):

Pour calculer la matrice densité, on utilise les composantes de la matrice de Fock. Or, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent la matrice de Fock est définie à partir de la matrice densité. Pour contourner ce problème on part d'une matrice densité diagonale dont chaque élément représente la charge de l'atome divisé par le nombre d'orbitales considérées.

Chaque itération selon le critère SCF correspond à un calcul de la matrice de Fock à partir des éléments de la matrice densité. Puis le résultat est de nouveau utilisé pour la détermination de la nouvelle matrice de densité. Les itérations se poursuivent jusqu'à atteindre la convergence. On note qu'à chaque

itération, l'enthalpie de formation de la molécule est calculée et la convergence est atteinte lorsque la variation de l'enthalpie entre deux itérations successives est inférieure à 0.001.

Le programme **MOPAC 6.0** regroupe les quatre méthodes principales semi-empiriques (**MNDO, MINDO/3, AM1, PM3**) [24] et offre à l'utilisateur une grande simplicité au niveau de son exploitation. Ce dernier programme a été utilisé dans un premier temps pour le calcul des charges nettes des différents atomes ainsi que le moment dipolaire de la molécule à l'état fondamental.

5.3. Calcul des charges nettes atomiques :

La connaissance de la matrice densité permet d'atteindre un bon nombre de caractéristiques de la molécule. En particulier, elle permet d'évaluer les charges électronique q_μ portées par les différentes orbitales ϕ_μ , soit :

$$q_\mu = P_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$$

La charge nette atomique portée par un atome A de numéro atomique Z_A est obtenue par la sommation sur toutes ces orbitales atomiques :

$$Q_A = Z_A - \sum_{\mu} q_\mu$$

Les charges nettes ainsi calculées sont en bon accord comparées avec leurs homologues obtenues par l'affinement multipolaire, et sont exposés dans le tableau ci-après. Il est à noter que les charges nettes des atomes hydrogène sont toujours positives (sauf un seul cas) quelque soit l'hamiltonien utilisé.

CHARGES				
ATOMES	MNDO	AM1	MINDO/3	PM3
N1	0.2457	0.3270	0.6973	1.0597
C2	-0.0530	-0.1730	-0.1888	-0.4760
C3	0.0151	0.0400	0.1655	0.1513
C4	-0.1066	-0.1580	-0.2700	-0.5108
C5	0.0284	-0.0420	0.1363	0.0935
C6	-0.0492	-0.1580	-0.1708	-0.4521
O7	-0.4160	-0.4370	-0.6105	-0.6188
C8	0.0681	-0.1800	0.0342	-0.0872
N10	0.4861	0.5550	1.1020	1.3196
O11	-0.3292	-0.3470	-0.5824	-0.6017
O12	-0.3345	-0.3530	-0.5802	-0.6055
HC2	0.1261	0.2000	0.0876	0.1774
HC5	0.1172	0.1930	0.0436	0.1481
HC6	0.1300	0.2030	0.0923	0.1768
HC8	0.0076	0.0930	-0.0038	0.0597
H'C8	0.0392	0.1260	0.0318	0.0919
H"C8	0.0249	0.1120	0.0160	0.0741

5.4. CALCUL DES COMPOSANTES DU MOMENT DIPOLAIRE

Le moment dipolaire permanent de la molécule est donné par la contribution de deux termes: le premier est relatif aux charges nettes portées par les différents noyaux et le second traduit le déplacement des électrons par rapport au centre de l'atome. Ce dernier terme est proportionnel aux éléments non diagonaux de la matrice densité $P_{\mu\nu}$ selon la formule suivante :

$$\bar{\mu}(\text{Debye}) = 2.5416 \left(\sum_A Z_A \bar{r}_A - \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \bar{r}_{\mu\nu} \right)$$

où $\bar{r}_{\mu\nu} = \int \phi_\mu \bar{r} \phi_\nu d\tau$

Les composantes de ce vecteur sont calculées dans le système d'axes d'inertie de la molécule, en utilisant les quatre méthodes. les résultats de ce calcul sont présentés dans le tableau suivant :

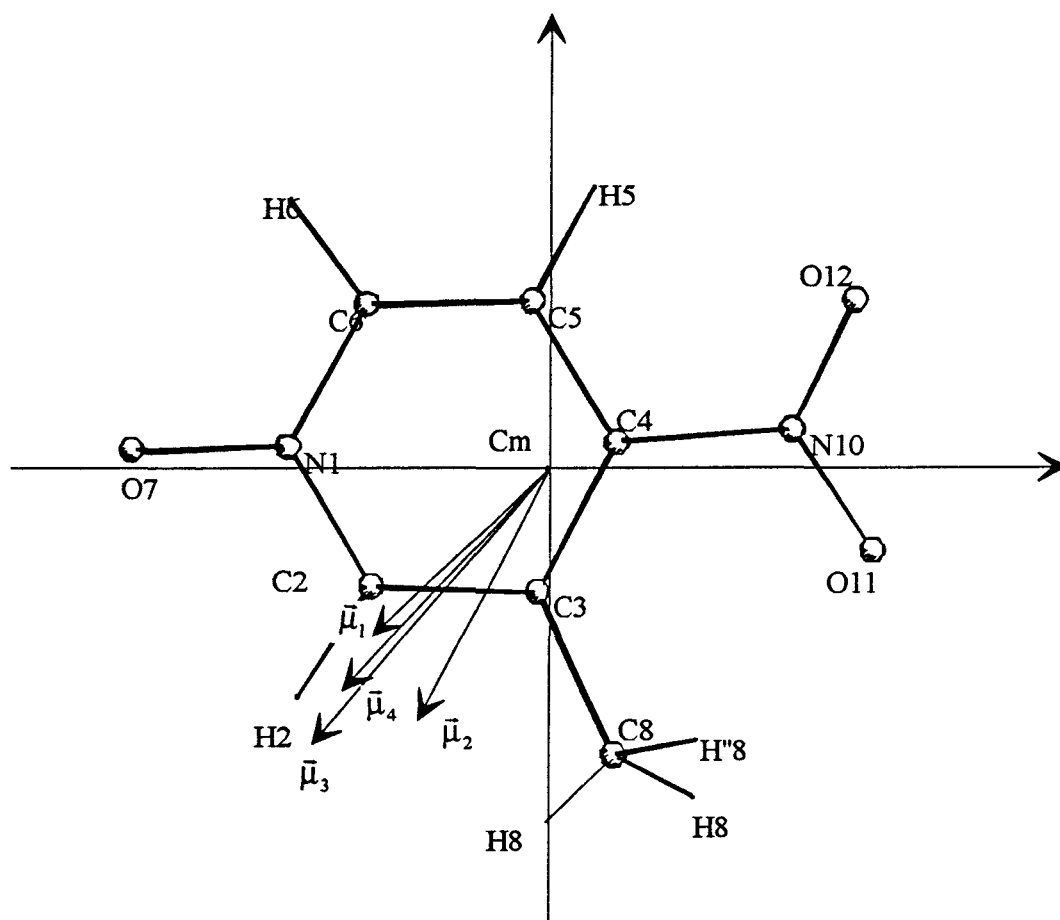
	$\mu_x(\text{e}\text{\AA})$	$\mu_y(\text{e}\text{\AA})$	$\mu_z(\text{e}\text{\AA})$	$\ \bar{\mu}\ \text{ (Debye)}$
MNDO	-0.13	-0.12	0.04	0.88
MINDO/3	-0.15	-0.29	0.05	1.09
PM3	-0.17	-0.19	0.05	1.28
AM1	-0.19	-0.17	0.06	1.06

La figure-35 montre l'orientation de ces vecteurs dans le système d'axes d'inertie de la molécule. La figure-36 montre l'orientation de l'un de ces derniers vecteurs par rapport à l'orientation donnée par l'expérience de diffraction X. Cette dernière figure montre le bon accord entre le calcul semi-empirique et les résultats de l'affinement multipolaire.

FIGURE-35

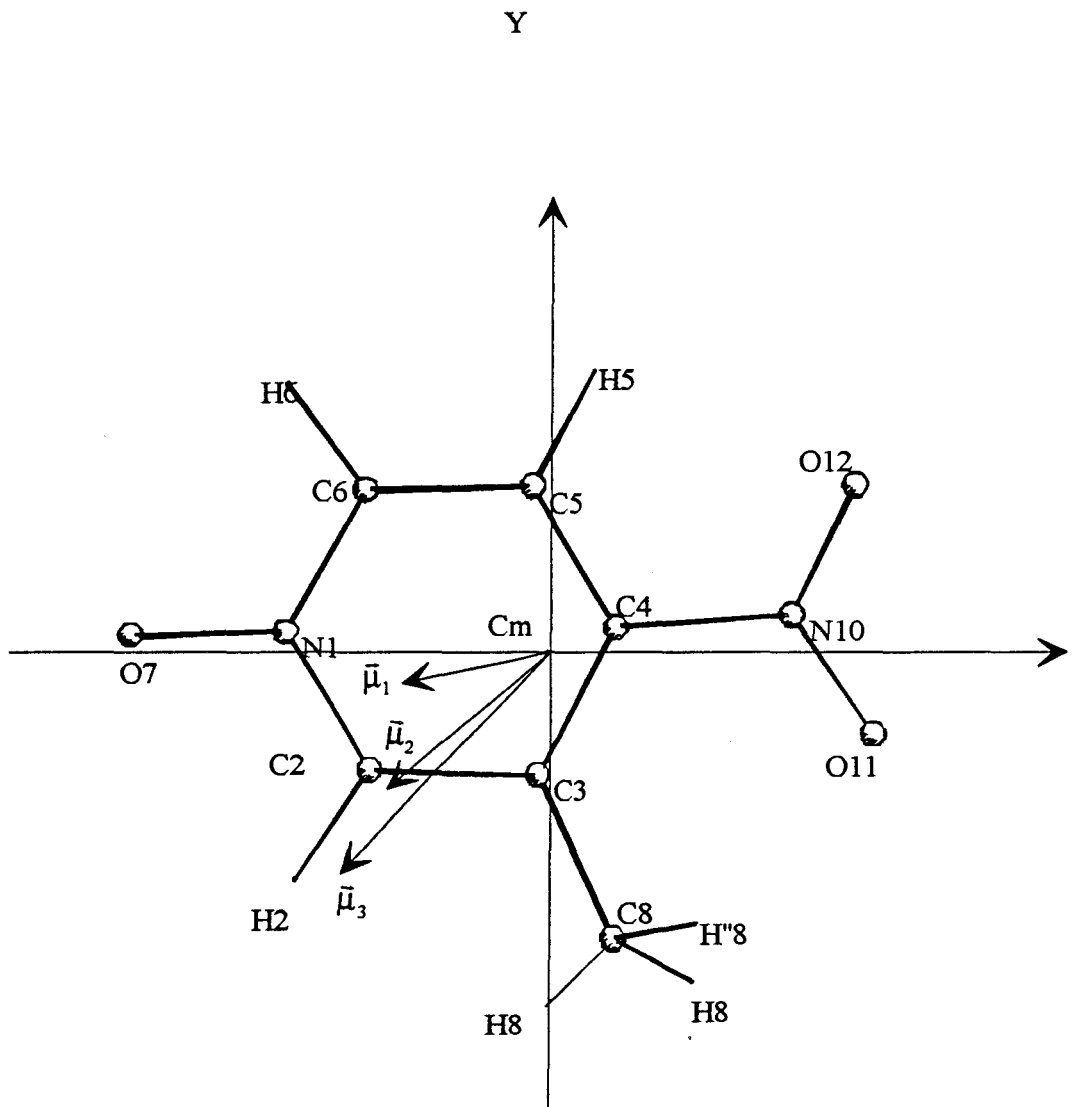
REPRESENTATION DU MOMENT DIPOLAIRE DANS LE SYSTEME
D'AXES D'INERTIE DE LA MOLECULE

Y



- $\bar{\mu}_1$: moment dipolaire obtenu par laméthode MNDO
- $\bar{\mu}_2$: moment dipolaire obtenu par laméthode MINDO / 3
- $\bar{\mu}_3$: moment dipolaire obtenu par laméthode PM 3
- $\bar{\mu}_4$: moment dipolaire obtenu par laméthode AM 1

FIGURE-36



$\bar{\mu}_1$: moment dipolaire obtenu par Diffraction X (Integration directe)

$\bar{\mu}_2$: moment dipolaire obtenu par Diffraction X (Modèle multipolaire)

$\bar{\mu}_3$: moment dipolaire obtenu par la méthode PM 3

5.5. Calcul des moments de la distribution de charges :

Nous avons utilisé les charges nettes obtenues par les différentes méthodes pour le calcul des moments de la distribution de charge d'ordre deux (Q) et d'ordre trois (O), à partir du modèle de charges ponctuelles. les composantes de ces tenseurs sont données par :

$$Q'_{ij} = \sum_{a=1}^{\text{atomes}} x_i^a x_j^a q_a$$

$$O'_{ijk} = \sum_{a=1}^{\text{atomes}} x_i^a x_j^a x_k^a q_a$$

où les coordonnées x_i^a sont exprimées dans le repère d'axes d'inertie de la molécule et sont données dans le tableau suivant :

	X	Y	Z
N1	-2.1702	0.1541	-0.0225
C2	-1.4508	-1.0010	0.0236
C3	-0.062	-1.0214	0.0378
C4	0.5730	0.2283	-0.0015
C5	-0.1518	1.4106	-0.0114
C6	-1.5318	1.3608	-0.0183
O7	-3.4612	0.1070	0.0551
C8	0.6019	-2.3597	0.1609
N10	2.0259	0.3557	-0.0266
O11	2.6953	-0.6337	-0.2939
O132	2.5140	1.4597	0.2072
HC2	-2.0486	-1.9129	0.0691
HC5	0.3415	2.3740	-0.0160
HC6	-2.1860	2.2281	-0.0148
HC8	-0.1663	-3.1325	0.3045
H'C8	1.2123	-2.6120	-0.7055
H''C8	1.2758	-2.3649	1.0200

Les composantes Q'_{ij} , O'_{ijk} ainsi calculées sont résumées ci-après :

Composantes du moment quadripolaire :

	MNDO	MINDO/3	PM3	AM1	Diffraction-X affinement multipolaire	Diffraction-X Intégration Directe
Q'_{xx}	-5.310	-7.388	-4.820	-5.592	-1.90	-1.486
Q'_{yy}	1.759	0.087	2.889	1.147	2.47	3.308
Q'_{zz}	0.004	-0.042	0.138	0.048	0.28	1.219
Q'_{xy}	-0.570	-0.591	-0.662	-0.599	-0.65	-0.545
Q'_{xz}	-0.015	0.006	-0.011	0.013	-0.09	-0.056
Q'_{yz}	-0.210	-0.298	-0.266	-0.359	0.28	-0.178

Les composantes du tenseur octipolaire :

	MNDO	MINDO/3	PM3	AM1	Diffraction-X affinement multipolaire	Diffraction-X Intégration Directe
O'_{xxx}	5.055	6.248	4.641	4.313	0.35	-0.95
O'_{xxy}	-1.163	-1.422	-1.484	-1.462	-1.85	-1.52
O'_{xxz}	0.492	0.704	0.558	0.700	0.22	0.58
O'_{xyy}	-3.226	-3.847	-3.662	-3.714	-3.66	-3.50
O'_{xyz}	-0.400	-0.730	-0.412	-0.758	-0.17	-0.20
O'_{yzz}	-0.051	-0.150	0.104	-0.047	0.28	0.29
O'_{yyy}	-0.954	-1.762	-2.163	-2.834	-2.34	-1.90
O'_{yyz}	-0.061	-0.217	0.054	-0.096	-0.01	0.44
O'_{yzz}	-0.122	-0.086	-0.460	-0.319	-0.78	-0.97
O'_{zzz}	0.018	0.015	0.082	0.057	0.15	0.34

Comme l'indique ces deux derniers tableaux , à l'exception des deux composantes Q'_{xx} et O'_{xxx} , les résultats du modèle de charges ponctuelles et ceux obtenus par l'expérience de diffraction X sont en bon accord.

5.6. Les propriétés non-linéaires de la molécule :

A la suite de nombreuses études théoriques et expérimentales, il a été reconnu, qu'une molécule organique à transfert de charges intramoléculaire, pouvait présenter une hyperpolarisabilité moléculaire β élevée. De telles molécules, appelées "push pull", sont constituées d'un groupement donneur (D) et d'un groupement accepteur d'électrons (A) placés en positions conjuguées aux extrémités d'un système d'électrons π délocalisables appelé "transmetteur" et noté [système conjugué] ou [T].



L'approximation linéaire n'est plus valable lorsque le champ électromagnétique devient élevé au point de modifier la force de rappel exercée par l'électron sur le noyau. Ceci explique pourquoi la notion de non-linéarité en optique ne soit apparue qu'après la mise au point des premiers lasers. On montre que la polarisation induite dans un milieu en présence d'un champ électrique \vec{F} s'écrit sous forme d'un développement en puissance du champs considéré :

$$P = P_0 + [\chi^{(1)}] \cdot F + [\chi^{(2)}] \cdot F \cdot F + [\chi^{(3)}] \cdot F \cdot F \cdot F + \dots$$

$[\chi^{(n)}]$ représentent le tenseur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre n.

Les considérations ci-dessus, valables pour les systèmes macroscopiques, s'appliquent également aux entités microscopiques : liaisons, molécules..., et en utilisant l'expression relative au moment dipolaire induit, on écrit pour le cas de la molécule :

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij} \cdot F_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} \cdot F_j \cdot F_k + \frac{1}{6} \gamma_{ijkl} \cdot F_j \cdot F_k \cdot F_l + \dots$$

Cette expression fait apparaître le moment dipolaire permanent $\bar{\mu}^0$, les éléments des tenseurs de polarisabilité linéaire α_{ij} , et d'hyperpolarisabilité d'ordre 1 et d'ordre 2, β_{ijk} et γ_{ijkl} respectivement. En tenant compte des symétries de la molécule et du fait que dans la zone de transparence les indices $ijkl$ sont permutablement, le nombre d'éléments des tenseurs α , β et γ est fortement réduit. En particulier le tenseur α comportera 6 composantes et le tenseur β 10 composantes, au lieu de 9 et 27 respectivement.

L'énergie de la molécule en présence d'un champ électrique est donnée par une expression analogue au développement du moment dipolaire, soit :

$$E(F) = E(0) - \mu_i F_i - \left(\frac{1}{2!}\right) \alpha_{ij} F_i F_j - \left(\frac{1}{3!}\right) \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \left(\frac{1}{4!}\right) \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l$$

Dans ces expressions, comme dans ce qui suivra dans ce chapitre, nous avons adopté la convention d'Einstein pour les sommations correspondant aux trois directions de l'espace. $E(0)$ est l'énergie de la molécule en absence du champ électrique \vec{F} dont les composantes sont notées F_i .

Si l'on considère que la molécule se trouve dans un champ électrique uniforme dirigé le long d'un des axes du système. Dans ce cas de figure, en arrêtant les termes du développement au quatrième ordre, l'énergie de la molécule est réduite à :

$$E(F) = E(0) - \mu_i F_i - \left(\frac{1}{2!}\right) \alpha_{ii} F_i^2 - \left(\frac{1}{3!}\right) \beta_{iii} F_i^3 - \left(\frac{1}{4!}\right) \gamma_{iiii} F_i^4$$

En évaluant cette expression pour quatre valeurs du champ $(-F_i, +F_i, -2F_i, +2F_i)$, on aboutit à un système de quatre équations à quatre inconnues. La résolution de ce système conduit aux solutions suivantes pour les composantes $\mu_i, \alpha_{ii}, \beta_{iii}$:

$$\begin{aligned}\mu_i F_i &= -\left(\frac{2}{3}\right)[E(F_i) - E(-F_i)] + \left(\frac{1}{12}\right)[E(2F_i) - E(-2F_i)] \\ \alpha_{ii} F_i^2 &= \left(\frac{5}{2}\right)E(0) - \left(\frac{4}{3}\right)[E(F_i) + E(-F_i)] + \left(\frac{1}{12}\right)[E(2F_i) + E(-2F_i)] \\ \beta_{iii} F_i^3 &= [E(F_i) - E(-F_i)] - \left(\frac{1}{2}\right)[E(2F_i) - E(-2F_i)]\end{aligned}$$

Il est également important d'obtenir les composantes non croisées (indices i, j, k et l différents). Les composantes α_{ij} sont nécessaire pour vérifier l'invariance des résultats par rotation et pour trouver les axes optiques principaux. Les valeurs des composantes β_{ijj} et γ_{ijj} sont importantes si l'on désire faire des comparaisons avec les résultats expérimentaux. A cet effet on applique un champ électrique dans le plan ij le long d'un axe faisant 45° avec les deux axes i et j. Dans ce cas l'énergie de la molécule est donnée par l'expression :

$$\begin{aligned}E(F_i, F_j) &= E(0) - \mu_i F_i - \mu_j F_j - \left(\frac{1}{2}\right)\alpha_{ii} F_i^2 - \left(\frac{1}{2}\right)\alpha_{jj} F_j^2 - \alpha_{ij} F_i F_j - \left(\frac{1}{6}\right)\beta_{iii} F_i^3 - \left(\frac{1}{6}\right)\beta_{jjj} F_j^3 - \left(\frac{1}{2}\right)\beta_{jii} F_i^2 F_j \\ &\quad - \left(\frac{1}{2}\right)\beta_{ijj} F_i F_j^2 - \left(\frac{1}{24}\right)\gamma_{iii} F_i^4 - \left(\frac{1}{24}\right)\gamma_{jjj} F_j^4 - \left(\frac{1}{6}\right)\gamma_{ijj} F_i F_j^3 - \left(\frac{1}{6}\right)\gamma_{jii} F_j F_i^3 - \left(\frac{1}{4}\right)\gamma_{ijj} F_i^2 F_j^2\end{aligned}$$

Si le calcul des composantes axiales a été effectué, alors l'expression ci dessus comprend six inconnues, comme précédemment, on construit un système de quatre équations en utilisant les valeurs de l'énergie pour les valeurs particulières du champs électrique données par (F_i, F_j) , $(F_i, -F_j)$, $(-F_i, F_j)$ et $(-F_i, -F_j)$, on déduit alors les valeurs des composantes α_{ij} , β_{ijj} et γ_{ijj} . En prenant d'autres valeurs pour le champ, on arrive à déterminer les autres composantes.

On note que toutes ces composantes peuvent être déduites par un raisonnement similaire si l'on part de l'expression du développement du moment dipolaire proposée précédemment. Les détails correspondant à ce calcul étant bien résumés dans l'article [69].

Comme pour le calcul des charges et du moment dipolaire, nous avons utilisé les quatre méthodes semi-empiriques pour déterminer les différentes composantes d'hyperpolarisabilité, les résultats sont résumés dans les tableaux suivants :

Tableau de valeurs des composantes du tenseur de polarisabilité α_{ij} :

	MNDO (esu)	MINDO/3 (esu)	PM3 (esu)	AM1 (esu)
α_{xx}	167.21	125.84	121.92	135.40
α_{yy}	126.14	92.24	87.71	97.00
α_{zz}	48.29	21.31	18.76	19.32
α_{xy}	-1.44	-1.61	-2.89	-2.21
α_{xz}	0.53	0.39	0.51	0.48
α_{yz}	3.59	2.54	2.93	3.09

Les éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité d'ordre 1, β_{ijk} :

	MNDO (esu)	MINDO/3 (esu)	PM3 (esu)	AM1 (esu)
β_{xxx}	1410.52	1039.10	990.85	1151.44
β_{xxy}	91.81	66.82	82.15	73.91
β_{xxz}	13.76	13.73	9.85	12.42
β_{xxx}	-236.45	-245.12	-302.98	-236.56
β_{xzz}	25.24	30.60	22.73	30.61
β_{yyy}	23.61	8.60	28.50	65.32
β_{yyz}	-12.18	-12.31	-12.30	-15.15
β_{yzz}	0.11	-2.24	2.32	-1.73
β_{zzz}	1.33	3.10	1.28	1.90

5.7. DISCUSSION DES RESULTATS

L'examen des valeurs des charges nettes atomiques obtenues par diffraction des rayons X et celles proposées par les calculs semi-empiriques, montre un bon accord entre les résultats. La distribution de ces charges met bien en évidence le caractère accepteur du groupement nitro et le caractère donneur du groupement N-oxide.

D'autre part l'étude de la densité de charge et les calculs théoriques réalisés sur la molécule Nitropyridine N-oxide [19], ont montré que la molécule ne présentait pas un transfert de charges appréciable, l'introduction du groupement méthyl a bien favorisé ce transfert dans le sens indiqué par l'orientation du moment dipolaire, mais bien sûr on ne peut pas prévoir quel aurait été le rôle de ce même groupement s'il avait été greffé sur un autre site.

Robinson (1967) [17] a proposé un lien direct entre les tenseurs de polarisabilité et l'hyperpolarisabilité d'ordre 1 (α et β), et les moments de distribution de charges du second ordre et du troisième ordre respectivement.

Si l'on se situe dans l'approximation dite "Unsöld" [71], les coefficients du tenseur de polarisabilité linéaire sont proportionnel au carré du moment quadripolaire de la distribution de charges :

$$\alpha_{xx} = \frac{32\pi}{a_0} \langle g | \hat{x}^2 | g \rangle^2$$

$a_0 = \frac{h^2}{me^2}$ représente le rayon de Bohr, $\hat{x} = x - \langle g | x | g \rangle$ la coordonnée x exprimée par rapport au centre de la distribution.

La polarisabilité linéaire traduit, en quelque sorte, l'extension de la distribution de charges. La comparaison des composantes diagonales du moment quadripolaire Q'_{ij} (ou Q_{ij}) et du tenseur de la polarisabilité α confirme bien

l'hypothèse de Robinson. En effet, aux composantes importantes du tenseur Q' (Q'_{xx} et Q'_{yy}) correspondent des composantes qui leurs sont proportionnelles du tenseur α (α_{xx} et α_{yy}).

Moment Quadripolaire Diffraction X (eÅ ²)		Moment quadripolaire Q' Modèle de charges Ponctuelle (PM3) (eÅ ²)		Polarisabilité Linéaire α (PM3) (esu)
Q	Q ²	Q'	Q' ²	α
-1.486	2.20	-4.820	23.23	121.92
3.308	10.9	2.889	8.34	87.71
1.219	1.46	0.138	0.02	18.76
-0.545		-0.662		-2.89
-0.056		-0.011		0.51
-0.178		-0.266		2.93
	$\langle Q_{ii}^2 \rangle = 4.85$		$\langle Q'^2_{ii} \rangle = 10.53$	$\langle \alpha_{ii} \rangle = 75.82$

De plus, les composantes du moment quadripolaire obtenues par l'expérience des rayons X sont relativement en accord avec les composantes calculées par le modèle de charges ponctuelles à l'exception de la composante Q_{xx} qui est sous estimée. Ceci peut être expliqué en partie par la difficulté de l'évaluation des phases des facteurs de structure dans le cas des structures non centrosymétriques.

Les valeurs des rapports $\frac{\langle Q'^2_{ii} \rangle}{\langle \alpha_{ii} \rangle}$ et $\frac{\langle Q_{ii}^2 \rangle}{\langle \alpha_{ii} \rangle}$ sont du même ordre de grandeur et sont égales à 0.14 et 0.07 respectivement.

En restant toujours dans l'approximation "unsöld", l'hyperpolarisabilité β est donnée par la formule :

$$\beta_{xyz}(\omega, \omega_1, \omega_2) \approx \frac{e^2}{h^2} \frac{\Omega_x \Omega_y \Omega_z (\Omega_x + \Omega_y + \Omega_z)}{(\Omega_x - \omega)(\Omega_y - \omega_1)(\Omega_z - \omega_2)} \langle g | \hat{x} \hat{y} \hat{z} | g \rangle$$

expression dans laquelle, le tenseur β est directement exprimé en fonction du moment octipolaire de la distribution de charges $\langle g | \hat{x} \hat{y} \hat{z} | g \rangle$. Une première vérification de cette formule est réalisée par la comparaison des composantes du tenseur β à celles du moment octipolaire calculées à partir des charges nettes obtenues par l'application de l'Hamiltonien PM3.

	<u>Hyperpolarisabilité β</u>	<u>Moment Octipolaire (PM3) O'_{ijk}</u>	<u>Moment Octipolaire O_{ijk}</u>
	<u>PM3</u>	<u>"Modèle de charges Ponctuelles"</u>	<u>DIFFRACTION X</u>
β_{xxx}	990.85	4.641	-0.95
β_{xxy}	82.15	-1.484	-1.525
β_{xxz}	9.85	0.558	0.583
β_{xyy}	-302.98	-3.662	-3.504
β_{xzz}	22.73	0.104	0.296
β_{yyy}	28.50	-2.163	-1.904
β_{yyz}	-12.30	0.054	0.448
β_{yzz}	2.32	-0.460	-0.974
β_{zzz}	1.28	0.082	0.349

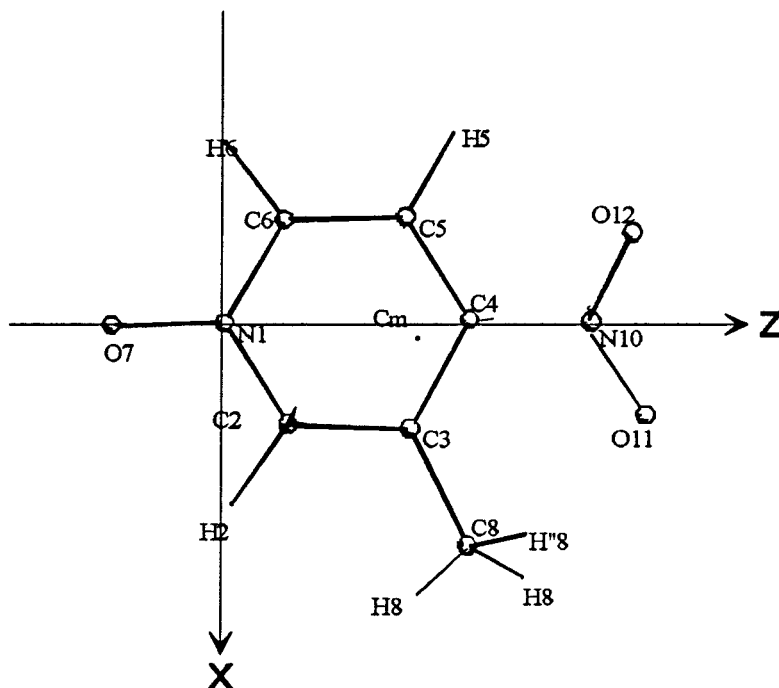
Nous remarquons que les composantes du moment octipolaire de la distribution de charges O'_{ijk} et celles du tenseur d'hyperpolarisabilité β_{ijk} varient dans le même sens en valeurs absolue, ce qui viendrait donc confirmer en partie les formules de Robinson. La différence de signe est observée peut être imputée au profacteur de la relation de Robinson.

Une démarche similaire a été entreprise pour comparer nos résultats expérimentaux à ceux d'un calcul théorique du type Ab-initio [72] effectué récemment sur la molécule. Dans ce calcul théorique, les auteurs ont imposé un plan de symétrie à la molécule afin de simplifier l'étude et de réduire le temps de calcul. Ces calculs sont effectués dans le repère moléculaire défini sur la figure- sur laquelle sont également reportées les coordonnées des différents atomes.

Le tableau suivant montre que la distribution des charges nettes des atomes lourds est en accord avec celle calculée aux chapitres précédents. On note cependant que tous les atomes d'hydrogène portent une charge négative.

ATOMES	Ab-initio	Rayons X	
		(Intégration directe)	(Affinement multipolaire)
N1	-0.140	0.069	0.024
C2	0.209	-0.024	-0.337
C3	0.396	-0.030	0.159
C4	0.436	0.039	0.196
C5	0.222	-0.074	-0.341
C6	0.231	-0.024	-0.273
O7	-0.515	-0.197	-0.221
C8	0.033	-0.159	-0.859
N10	0.306	0.176	0.140
O11	-0.420	-0.144	-0.179
O12	-0.423	-0.168	-0.207
HC2	-0.086	0.096	0.34
HC5	-0.071	0.092	0.288
HC6	-0.075	0.136	0.407
HC8	-0.070	0.072	0.247
H'C8	-0.015	0.078	0.329
H''C8	-0.015	0.063	0.306

FIGURE-37

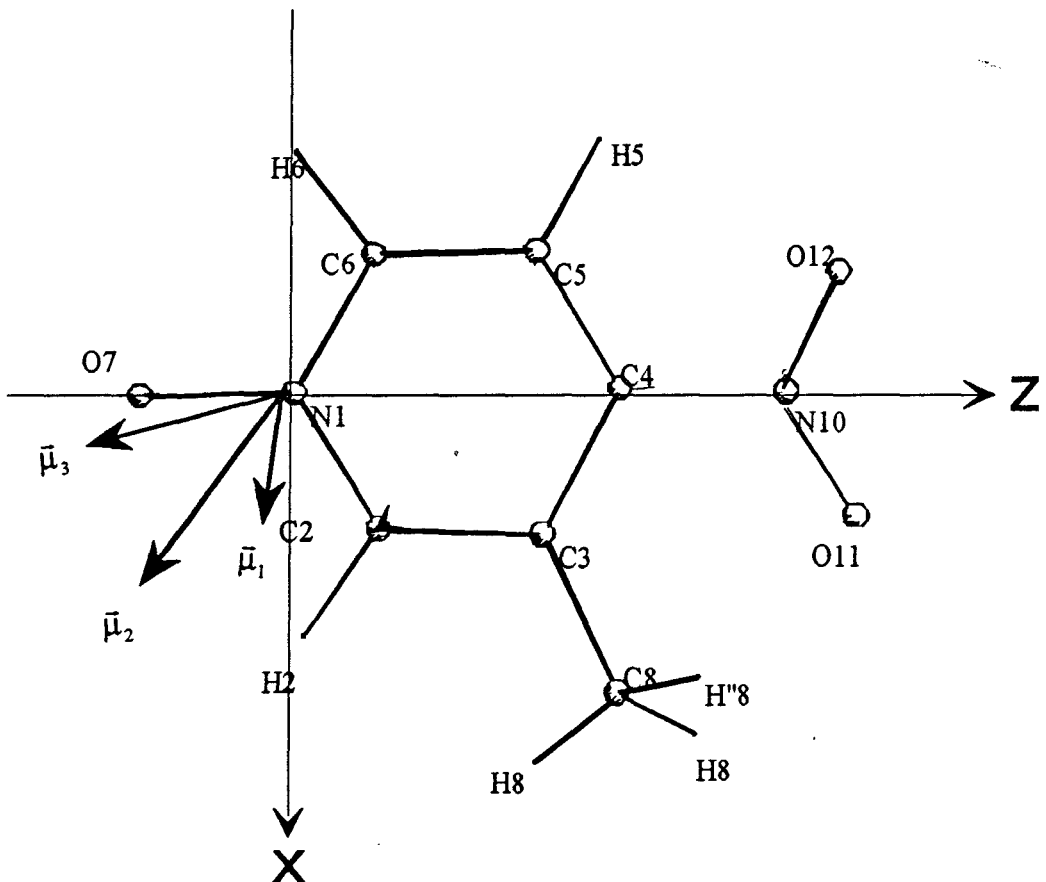


Les coordonnées cartésiennes des différents atomes

ATOME	X	Y	Z
N1	0.00	0.00	0.00
C2	-0.120	0.00	0.647
C3	-1.115	0.00	1.945
C4	0.000	0.00	2.585
C5	-1.145	0.00	1.945
C6	-0.120	0.00	0.647
O7	0.00	0.00	-1.219
C8	2.44	0.00	2.525
N10	0.000	0.00	3.967
O11	-1.02	0.00	4.505
O12	1.02	0.00	4.505
HC2	1.956	0.00	0.052
HC5	-2.048	0.00	2.44
HC6	-1.956	0.00	0.052
HC8	2.555	0.00	3.105
H'C8	2.555	0.00	3.105
H''C8	3.152	0.00	1.777

FIGURE-38

REPRESENTATION DU MOMENT DIPOLAIRE



$\bar{\mu}_1$: moment dipolaire obtenu par le calcul Ab - initio

$\bar{\mu}_2$: moment dipolaire obtenu par Diffraction X (Modèle multipolaire)

$\bar{\mu}_3$: moment dipolaire obtenu par Diffraction X (Integration directe)

La valeur du moment dipolaire : 0.48 Debye est relativement faible comparée à celle déduite de l'expérience de diffraction X. Cette différence peut être expliquée d'une part par la symétrie imposée à la molécule dans le calcul théorique, et d'autre part, par le fait que ce calcul, effectué par rapport à la molécule isolée, ne tient pas compte de l'interaction intermoléculaire existant à l'état cristallin. Enfin, la faible valeur du module de ce vecteur (qui est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale) ne permet pas d'espérer une meilleure précision.

L'orientation de ce vecteur est donnée sur la figure-38 qui rappelle également l'orientation obtenue au cours des chapitres précédents. Le tableau suivant résume les valeurs des composantes de ce vecteur rapportées au système d'axes moléculaire introduit précédemment :

	$\mu_x(\text{eÅ})$	$\mu_y(\text{eÅ})$	$\mu_z(\text{eÅ})$	$\ \vec{\mu}\ $ (Debye)
Ab-initio	0.17	0.00	-0.07	0.48
Rayons X (Affinement Mutipolaire)	0.16	-0.02	-0.23	1.06
Rayons X (Intégration Directe)	0.04	-0.10	-0.21	1.11
Semi-empirique (PM3)	0.19	-0.06	0.18	1.28

Etant donnée la symétrie imposée à la molécule, seules les composantes diagonales du tenseur de polarisabilité α ne sont pas nulles. Ces valeurs sont comparées à celles du tenseur Q'' calculées à partir du modèle de charges ponctuelles en utilisant les charges théoriques déterminées par le calcul semi-empirique. Cette comparaison est présentée dans le tableau suivant :

	Moment Quadripolaire Diffraction X		Moment quadripolaire Q'' Modèle de charges Ponctuelle		<u>Polarisabilité</u> <u>Linéaire α</u>
	Q(eÅ ²)	Q ² (eÅ ²)	Q''(eÅ ²)	Q'' ² (eÅ ²)	α (esu)
xx	3.35	11.22	3.13	9.79	93.26
yy	1.20	1.44	1.91	3.64	27.07
zz	-2.44	5.95	-5.82	33.85	121.71
⟨ii⟩		6.20		15.76	80.68

Le rapport $\frac{\langle Q''^2_{ii} \rangle}{\langle \alpha_{ii} \rangle}$ égal à 0.19 est du même ordre de grandeur que la valeur trouvée précédemment. On note que le rapport obtenu en utilisant les résultats de l'expérience des rayons X est comparable à celui calculé précédemment de calculer. La différence observée peut être attribuée aux erreurs expérimentales ainsi qu'aux mêmes raisons déjà évoquées pour la détermination du moment dipolaire. Il est également à noter que les calculs semi-empiriques sont très proches de ceux du calcul Ab-initio.

Le tableau suivant rassemble les composantes théoriques de la partie vectorielle du tenseur β . Ce tableau résume également la comparaison de ces composantes à celles des moment octipolaire de la distribution de charge O et O'' (O'' : étant déterminé à partir du modèle de charges ponctuelles).

	Ab-initio	O''	O
	(esu)	(eÅ ³)	(eÅ ³)
β_{zzz}	-1213.39	-27.08	-13.88
β_{zyy}	185.54	2.34	2.83
β_{zxx}	-8.75	-0.65	4.00
$\beta_z = \frac{1}{3}(\beta_{zzz} + \beta_{zyy} + \beta_{zxx})$	-1073		

Comme nous l'avons remarqué précédemment, aux composantes de valeur importante β_{ijj} correspondent des composantes de valeur importante des tenseurs O''_{ijj} et O'_{ijj} , une différence de signe est observée pour la composante β_{zxx} qui peut être attribuée au profacteur qui lie les composantes du tenseur de l'hyperpolarisabilité à celles du moment octipolaire de la distribution de charge.

6. CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire nous a permis, d'une part de déterminer la densité électronique précise dans le composé POM et d'autre part de calculer les moments moléculaires de la distribution de charge et de les comparer au tenseurs de la polarisabilité linéaire et de l'hyperpolarisabilité non linéaire de la molécule.

Nous avons pu voir que la détermination des densités de charges à partir de la diffraction des rayons X exige tout d'abord un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction du matériau étudié, suivi d'un traitement approprié de ces intensités. Nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités en tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures, pour finalement donner les meilleurs facteurs de structure qui ont été utilisés dans l'analyse de la densité électronique.

Nous avons aussi à partir des valeurs des tenseurs d'agitation thermique des atomes lourds, effectué une analyse thermique de la molécule en termes de blocs rigides à l'aide du modèle TLS + Ω . Le calcul a montré l'existence d'une libration autour de la liaison C4-N10, pouvant être caractéristique du groupement nitro.

Le composé étudié étant non centrosymétrique, il était nécessaire pour calculer les cartes de densité de déformation d'utiliser des modèles multipolaires. Par ailleurs l'importance du calcul de la phase est apparu primordial puisque nous avons montré que le terme supplémentaire $\Delta\rho_{\text{phi}}$ apportait jusqu'à 0.15 e/Å³ à la densité de déformation dynamique.

L'examen des cartes de déformation statiques montre qu'elles sont en bon accord avec celles obtenues par les calculs Ab-initio réalisés sur la molécule N-nitropyridine N-oxide. Ce qui prouve l'efficacité du modèle multipolaire pour l'interprétation de la densité de charges dans ce type de composés.

Les différentes méthodes utilisées sont en accord sur l'évaluation des charges nettes atomiques. L'orientation du moment dipolaire ainsi que le potentiel électrostatique créé autour de la molécule ont bien montré le caractère donneur du groupement n-oxide et le caractère accepteur du groupement nitro.

Nous avons vu que les affinements multipolaires utilisent l'approximation de convolution pour séparer la densité statique du mouvement d'agitation thermique, par contre le calcul par la méthode d'intégration directe des facteurs de structure ne permet pas une telle séparation. Les moments quadripolaires et octipolaires moléculaires de la distribution de charges calculés par les deux méthodes sont très proches.

Les différents calculs semi-empiriques effectués sur la molécule isolée donnent des charges nettes atomiques comparables à celles déterminées par l'expérience de diffraction des rayons X. Les moments de distribution de charges calculés à partir du modèle de charges ponctuelles utilisant les charges nettes des calculs semi-empiriques sont dans l'ensemble en bon accord par rapport à ceux déduits de l'expérience.

L'évaluation théorique des composantes des tenseurs de la polarisabilité linéaire et de l'hyperpolarisabilité non linéaire d'ordre 1 de la molécule du POM par les calculs du type Ab-initio ou semi-empirique donnent pratiquement les même résultats.

La comparaison du tenseur de la polarisabilité linéaire au tenseur du moment quadripolaire de la distribution de charges montre l'existence d'un lien étroit entre les composantes diagonales de ces tenseurs, et cela constitue donc une première confirmation des relations de Robinson. La comparaison des composantes du moment octipolaire et celles du tenseur de l'hyperpolarisabilité β témoigne également d'une dépendance directe entre ces deux grandeurs, cependant une différence de signe est observée pour certaines composantes; cette ambiguïté peut être probablement expliquée par le développement du profacteur apparaissant dans la relation de Robinson.

Par ailleurs, une anomalie est observée pour les composantes Q_{xx} et O_{xxx} déterminées à partir de l'expérience des rayons X. Cette anomalie peut être attribuée d'une part aux différentes erreurs expérimentales et d'autre part au fait que les calculs théoriques sont réalisés par rapport à la molécule isolée alors que les valeurs déduites de l'expérience de diffraction tiennent compte de l'édifice cristallin.

Enfin, des calculs similaires par rapport à la molécule du NPP sont en cours et une comparaison générale peut conduire à de meilleures conclusions qui nous permettront par la suite de remonter facilement aux grandeurs macroscopiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Badan, R. Hierle, A. Perigaud and P. Vidakovic "Growth and characterization of Molecular Crystals" in "Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals" Vol. 1, Chap. 11-4, p. 287, Eds D.S. Chemla and J. Zyss, Academic Press (New York, 1987)
- [2] "Nonlinear Optical and Electroactive Polymers" Eds P.N. Prasad and D.R. Ulrich, Plenum Press (New York, 1988)
- [3] 'Optical Nonlinearities and Instabilities in Semiconductors" Ed. H. Huag, Academic Press (London, 1988)
- [4] Y.R. Shen "The principles of Nonlinear Optics" Wiley and Sons (New York, 1984)
- [5] J. Zyss and D.S. Chemla "Quadratic Nonlinear Optics and Optimization of the Second-Order Nonlinear Optical Response of Molecular Crystals" in 'Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Vol.1, Chap. 11-1, p. 29, Eds. D.S. Chemla and J. Zyss, Academic Press (New-York, 1987)
- [6] D. J. Williams, Angew Chem. Ed. 23, 690 (1 984)
- [7] P.D. Southgate and D.S. Hall J. Appl. Phys., 43 (6), 2765 (1972)
- [8] P.D. Southgate and D.S. Hall Appl. Phys. Lett., 18 (10), 456 (1971)
- [9] K. Kato, IEEE, J. Quantum Electron., QE-I 6 (12), 1288 (1980)
- [10] B.F. Levine, C.G. Bethea, C.D. Thurmond, R.T. Lynch and J.I. Bernstein J. Appl. Phys. 50 (4), 2523 (1979)
- [11] G.F. Lipscomb, A.F. Garito and R.S. Narang J. Chem. Phys. 75 (3), 1509 (1981)
- [12] J.I. Oudar and R. Hierle J. Appl. Phys. 48, 2699 (1877)
- [13] J. Zyss, J. Nicoud, M. Coquillay J. Chem. Phys. 81 (9), 4160-4167 (1984)

- [14] J. Zyss, D.S. Chemla and J.F. Nicoud
J. Chem. Phys. 74, 4800 (1981)
- [15] J. Sapriel, R. Hierle and J. Zyss
Appl. Phys. Lett., 55 (25), 2595-2596 (1989)
- [16] J. L. Oudar
J. Chem. Phys. 67, 446-457 (1977)
- [17] F.N.H Robinson, Bell System Technical Journal, 913 (1967)
- [18] F. Baert, P. Schweiss, G. Heger & M. More
J. Mol. Struct. 178, 29 (1988)
- [19] M. Benard, communication privée, (1992).
- [20] R.H. Blessing
Cryst. Rev. 1, 3-58 (1987).
- [21] N.K. Hansen and P. Coppens
Acta Cryst. A34. 909-921 (1978).
- [22] M. Souhassou, C. Lecomte, R.H. Blessing, A. Aubry, M.M Rohmer,
R. Wiest, M. Benard, & M. Marraud
Acta Cryst. B47, 253 (1991).
- [23] P. Coppens, G. Moss and N.K. Hansen
Crystallographic Computing P 16.01, Indian Academy of Sciences (1980).
- [24] MOPAC, Vers. 6.00 (MVS version), J. J. Stewart,
QCPE#455 QCPE: Quantum Chemistry Program Exchange.
- [25] P. Becker dans "Computing in Crystallography" ed. par R. Diamond,
S. Ramasesban et K. Venkatelsen, p. 3, 01-3, 24 Indian Academy of
Science, Bangalore, India (1980).
- [26] F. Stewart
Acta. Cryst. A32, 565. (1976)
- [27] F. L. Hirshfeld
Isr. J. Chem., 16, 226-229
- [28] W. H. Zachariasen, Theory of X-ray diffraction in crystals, Dover
Publication, in N. Y. (1967)

- [29] R. Ouahes "Element de Radiocristallographie"
Office des publications d'Alger
- [30] De Meulenaer and H. Tompa,
Acta Cryst. 18, 1014 (1965).
- [31] W.R. Busing and H.A. Levy "High-Speed Computation of the
Absorption Diffraction Measurements"
Acta Cryst. 10, 180-182 (1957)
- [32] P. Coppens, L. Leizerowitz and D. Rabinovich
Acta Cryst. 18, 1035 (1965).
- [33] P. Coppens
Crystallographic Computing, Ed. F.R. Ahmed, S.R. Hall and C.R. Huber,
Munksgaard, Copenhagen (1970).
- [34] L. Azaroff, R. Kaplow, N. Kato, R. Weiss, A.J.C. Welson and R. Young
"X-ray diffraction" (Mc Graw-Hill) (1974).
- [36] C.G. Darwin Phil. Mag. 43, 800 (1922).
- [37] P.P. Ewald,
Ann. Phys. 54, 519 (1917).
- [38] F. Dunstetter, Thèse soutenue à l'Université, Pierre et Marie Curie,
Paris-VI (1981).
- [39] W. H. Zachariasen
Acta Cryst., 23, 558 (1967)
- W.H. Zachariasen
Acta Cryst., 16, 1139 (1963)
- [40] P.J. Becker and P. Coppens
Acta. Cryst., A31, 417 (1975)
- [41] Manuel d'utilisation du Diffractomètre CAD4, Enraf Nonius Delft,
The Netherlands (1984).
- [42] S. Harkema, J. Dann, G. J. Van Hummel and J. A. Reuvers
Acta Cryst. A 36, 433. (1980)
- [43] H. D. Flack and M. G. Vincent
Acta. Cryst. A 35, 795. (1979)

- [58] K.N. Trueblood, 'Programme THMAI 1 " Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Los Angeles (1990).
- [60] L. Devos
Thèse soutenue à l'université des Sciences et Techniques de Lille (1982),
No d'ordre 546.
- [61] P. Coppens, G. Moss & N. Hansen in: Crystallographic Computing'Proceedings of the 1980 International Winter School on Crystallography Computing'Bangalore- India' eds.,K. Venkatesan and S. Ramaseshann

P. Coppens, Phys. Rew. Lett. 34- 98 (1975)
- [63] F.L. Hirshfeld, Acta Cryst. A31, 139 (1976)

F.L. Hirshfeld, Theor. Chim. Acta 44, 129 (1977)
- [64] E. Clementi
Tables of Atomic Functions, IBM 1. Res. Develop. Suppl. 9, 2 (1965).
- [65] J. L. Whitten
J. Chem. Phys., 44 (1), 359-364 (1966)
- [66] A. Fkyerat
Thèse soutenue à l'université des Sciences et Techniques de Lille (1994),
No d'ordre 1106.
- [68] C. C. J. Roothaan
Rev. Mod. Phys. 23-69 (1951)
- [69] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart and K. M. Dieter
J. Comp. Chem., Vol. 11, No 1- 82-87 (1987)
- [71] A. Unsöld, Z. Phys., 43, 388 (1927)
- [72] G. Berthier, M. Defranceschi, P. Lazzeretti, G. Tsoucaris and R. Zanasi
J. Chem. Struc. (Theochem), 254 (1992) 205-218.
- [73] J. Lamiot
Thèse soutenue à l'université des Sciences et Techniques de Lille (1983),
No d'ordre 1047.
- [74] A. Guelzim
Thèse soutenue à l'université des Sciences et Techniques de Lille (1985),
No d'ordre 1047

- [75] **A. Laamyem**
Thèse soutenue à l'université des Sciences et Techniques de Lille (1984),
No d'ordre 1047.
- [76] **M. Souhassou**
Thèse soutenue à l'université de Nancy I (1988),
- [77] **A. Habou**
Thèse soutenue à l'université de Nancy I (1990),

