

N° d'ordre : 1693

# THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Saâd KHRIFI



ETUDE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE PRECISE DU COMPOSE  
"2-Amino-5-Nitropyridinium-L-monohydrogènetartrate"  
ESTIMATION DES PROPRIETES OPTIQUES LINEAIRE  $\alpha$  ET NON  
LINEAIRE  $\beta$  A PARTIR DES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES

*Soutenue le 10 Janvier 1996 devant la Comission d'Examen*

*Membres du Jury :*

J. LEVEBVRE	Professeur	U.S.T. Lille I	Président
J. ZYSS	Ingénieur en Chef	C.N.E.T. Bagneux	Rapporteur
J.F. PINIELLA	Professeur	U.A. Barcelone	Rapporteur
R. MASSE	Directeur de Recherche	U.J.F. Grenoble	Examineur
F. BAERT	Directeur de Recherche	U.S.T. Lille I	Directeur de thèse
A. GUELZIM	Maître de conférences	U.S.T. Lille I	Directeur de thèse

*A mes parents et mes soeurs*

*A mes amis*

*A ma famille*

## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dans le Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires associé au C.N.R.S. ( U.R.A. 801 ) et dirigé par Monsieur le Professeur J. Lefebvre.*

*Je remercie vivement Monsieur le Professeur J. Lefebvre qui m'a accueilli dans son Laboratoire. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour avoir accepté de faire partie du jury de soutenance de cette thèse et d'en être le Président.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur F. Baert, Directeur de Recherche au C.N.R.S. pour m'avoir accepté au sein de l'équipe qu'il dirige. Je lui dois ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur A. Guelzim, Maître de Conférences à l'Université de Lille I qui a attaché un intérêt tout particulier à mon travail en lui accordant une attention constante et soutenue. Son esprit critique, sa disponibilité ainsi que son humanisme m'ont beaucoup encouragé. Je lui en sais gré infiniment.*

*Je remercie également Messieurs J. Zyss, Ingénieur en Chef au Centre National d'Etudes des Télécommunications à Bagneux et J.F. Piniella, Professeur à l'Université Autonome de Barcelone pour avoir accepté de juger mon travail et en être les rapporteurs.*

*Monsieur R. Masse, Directeur de Recherche au C.N.R.S. à Grenoble a collaboré à ce travail en me fournissant des cristaux de 2A5NPLT. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance et le remercie d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Les mesures de diffraction neutronique ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin au C.E.N. Saclay. Je suis heureux de pouvoir exprimer ma reconnaissance envers Messieurs W. Paulus et A. Cousson, responsables du diffractomètre 5C2.*

*Un grand merci à M. Raffaud pour la mise au propre des figures de ce mémoire et à S. Fauquembergue pour la reproduction de cette thèse.*

*Je suis aussi très reconnaissant envers tous mes collègues du Laboratoire, qui ont participé d'une manière ou d'une autre à l'élaboration de ce travail.*

*Je tiens enfin à remercier J. Zemmouri, C. Gors, V. Warin, N-E. Fettoufi, F. Kaghat, E-H. ElBoudouti, M. Ibrahimi, E-M. Oumghar, P. Carpentier, F. Capet, T. Mansare et « Catherine, Ouafae, Hédi, Asmae, Hanae, Mohamed, Farid, Karim, Magali, Jamal, Mostapha, Muriel » pour leur sympathie et leur bonne humeur.*

# ***SOMMAIRE***

<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b> .....	1
---	---

Références bibliographiques.....	11
----------------------------------	----

## **CHAPITRE PREMIER :**

<b>PARTIE EXPERIMENTALE : COLLECTION ET TRAITEMENT DES DONNEES</b>
--

## **PARTIE A**

<b>DIFFRACTION DES RAYONS X</b>
---------------------------------

Introduction.....	19
I-A-1) Description de l'appareillage utilisé.....	20
I-A-1-1) Le système diffractométrique.....	20
I-A-1-1-1) La production des rayons X.....	20
I-A-1-1-2) La détection et le comptage.....	20
I-A-1-1-3) Le goniomètre.....	20
I-A-1-1-4) L'ordinateur.....	23
I-A-1-2) Le système de refroidissement.....	23
I-A-1-2-1) Description du système.....	23
I-A-1-2-2) Les performances du système.....	25
I-A-2) Intensité intégrée.....	25

I-A-3) Collection et enregistrement des données.....	28
I-A-3-1) Homogénéité du faisceau incident.....	28
I-A-3-2) Matrice d'orientation.....	29
I-A-3-3) Données cristallographiques et conditions expérimentales.....	31
I-A3-4) Enregistrement des données.....	32
I-A-4) Traitement des données.....	34
I-A-4-1) Analyse du profil.....	34
I-A-4-2) Limites du pic.....	37
I-A-4-3) Centre du pic.....	37
I-A-4-4) Largeur de la raie.....	39
I-A-5) Corrections apportées aux intensités intégrées.....	40
I-A-5-1) Correction de Lorentz-polarisation.....	40
I-A-5-2) Remise à l'échelle des intensités diffractées.....	42
I-A-5-3) Moyenne des réflexions équivalentes.....	45
I-A-5-4) Analyse de la variance.....	47
I-A-5-5) Correction du phénomène d'extinction.....	48
I-A-5-5-1) Extinction primaire.....	48
I-A-5-5-2) Extinction secondaire.....	49
I-A-5-6) Correction d'absorption.....	55

## **PARTIE B**

# DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Introduction.....	61
-------------------	----

I-B-1) Dispositif expérimental.....	62
I-B-1-1) La source de neutrons thermiques.....	62
I-B-1-2) Diffractomètre quatre cercles "5C2".....	62
I-B-1-3) La détection.....	65
I-B-2) Diffraction des neutrons thermiques.....	66
I-B-2-1) Interactions neutron-noyau.....	66
I-B-2-2) Interaction magnétique où le neutron intervient avec son spin.....	66
I-B-3) Conditions expérimentales.....	70
Références bibliographiques.....	73

## **CHAPITRE DEUXIEME :**

### **ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE**

Introduction.....	79
II-1) Facteur de structure.....	82
II-2) Facteur de diffusion atomique et facteur de température.....	82
II-2-1) Facteur de diffusion atomique.....	82
II-2-2) Facteur de température.....	83
II-3) Densité de déformation expérimentale.....	86
II-3-1) Méthode de la série différence X-N ou X-X <sub>HO</sub> .....	86
II-3-2) Problème de la phase.....	87

II-4) Formalisme kappa.....	89
II-5) Modèle multipolaire de Hansen-Coppens.....	90
Références bibliographiques.....	93

## **CHAPITRE TROISIEME :**

<p>AFFINEMENTS ANALYSES THERMIQUE ET STRUCTURALE DENSITE ELECTRONIQUE EXPERIMENTALE</p>
---

III-1) Affinement de la structure à partir des données neutroniques.....	97
III-2) Affinement à partir des mesures par diffraction des rayons X.....	100
III-2-1) Détermination des paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène.....	100
III-2-2) Affinement de la structure.....	101
III-3) Analyse de l'agitation thermique.....	109
III-3-1) Modèle des groupes rigides (TLS).....	109
III-3-2) Application de l'analyse thermique.....	113
III-4) Analyse structurale de la molécule.....	120
III-4-1) Conformation moléculaire.....	120
III-4-2) Liaisons hydrogène.....	125
III-4-3) Empilement moléculaire cristallin.....	126

III-5) Densité électronique expérimentale.....	126
III-5-1) Densité de déformation expérimentale dans le fragment 2-Amino-5-Nitropyridinium.....	129
III-5-2) Densité de déformation expérimentale dans le fragment L-monohydrogentartrate.....	129
Références bibliographiques.....	133

## **CHAPITRE QUATRIEME :**

<p>AFFINEMENTS KAPPA ET MULTIPOLAIRE DENSITES ELECTRONIQUES DYNAMIQUE ET STATIQUE</p>
---

IV-1) Affinements kappa et multipolaire.....	139
IV-1-1) Réduction des populations $P_{Im}$ .....	139
IV-1-2) Affinement kappa.....	139
IV-1-3) Affinement multipolaire.....	143
IV-1-4) Discussion.....	148
IV-2) Densité de déformation dynamique.....	150
IV-2-1) Effets des phases obtenues par affinement multipolaire.....	150
IV-2-2) Cartes de densité de déformation dynamique.....	153
IV-2-3) Densité électronique dans les plans des liaisons hydrogène.....	160
IV-2-4) Caractère donneur-accepteur de la molécule 2A5NPLT.....	164
IV-3) Cartes de densité de déformation statique.....	167

IV-4) Cartes de densité de déformation résiduelle.....	168
--	-----

Références bibliographiques.....	169
----------------------------------	-----

## **CHAPITRE CINQUIEME :**

<p>PROPRIETES ELECTROSTATIQUES DE LA MOLECULE 2A5NPLT</p>
---

Introduction.....	173
-------------------	-----

V-1) Méthode utilisant le modèle multipolaire.....	173
--	-----

V-1-1) Charges atomiques.....	174
-------------------------------	-----

V-1-2) Moment dipolaire.....	174
------------------------------	-----

V-1-3) Moment quadripolaire.....	177
----------------------------------	-----

V-1-4) Moment octupolaire.....	178
--------------------------------	-----

V-2) Méthodes d'intégration directe.....	179
--	-----

V-2-1) " <i>Discrete Boundary Partitioning</i> ".....	180
---	-----

V-2-2) " <i>Fuzzy Boundary Partitioning</i> ".....	181
--	-----

V-2-3) Les moments de distribution de charges.....	182
--	-----

V-2-3-1) Charge nette atomique.....	182
-------------------------------------	-----

V-2-3-2) Moment dipolaire.....	184
--------------------------------	-----

V-2-3-3) Moment quadripolaire.....	186
------------------------------------	-----

V-2-3-4) Moment octupolaire.....	188
----------------------------------	-----

V-2-4) Potentiel électrostatique.....	189
---------------------------------------	-----

V-3) Discussion.....	192
Références bibliographiques.....	197

## **CHAPITRE SIXIEME :**

<p style="text-align: center;">CALCUL SEMI-EMPIRIQUE DES POLARISABILITE ET HYPERPOLARISABILITES DE LA MOLECULE 2A5NPLT</p>
--

Introduction.....	201
VI-1) Hamiltonien d'un système constitué de N atomes.....	202
VI-1-1) Approximation adiabatique ( Born Oppenheimer ).....	202
VI-1-2) Méthode du champ auto-cohérent.....	207
VI-2) Calcul des charges atomiques.....	207
VI-3) Calcul des composantes du moment dipolaire.....	209
VI-4) Calcul des moments de la distribution de charges.....	210
VI-5) Propriétés non linéaires de la molécule.....	214
VI-6) Discussion des résultats.....	221
VI-7) Calcul des composantes des tenseurs polarisabilité et hyperpolarisabilité à partir des moments de distribution de charges.....	225

Références bibliographiques.....231

**CONCLUSION GENERALE**.....235

***INTRODUCTION GENERALE***

Née pratiquement en même temps que le laser, l'optique non linéaire a suscité l'enthousiasme des chercheurs parce qu'on prévoyait pour elle de très nombreuses applications. Les matériaux demeurent l'obstacle le plus important au développement de ces applications. Comme c'est souvent le cas dans la réalisation d'un dispositif, l'étape de la préparation du matériau ayant les qualités et les formes requises est la plus longue, sinon la plus difficile.

Mais qu'entend-on exactement par un bon matériau pour l'optique non linéaire ?

On cherche surtout à obtenir un rendement de conversion de fréquence le plus élevé possible. Cela requiert, bien sûr, une valeur élevée de la susceptibilité du second ordre  $\chi^{(2)}$ , laquelle exige une structure non centrosymétrique, restriction assez sévère puisque seulement 20% des matériaux connus n'ont pas de centre de symétrie. Le rendement de conversion est également très sensible aux conditions dans lesquelles les différentes ondes qui interagissent se propagent dans le cristal; il ne peut être très élevé que si les ondes ont la même vitesse ( accord de phase ). D'où l'intérêt des matériaux ayant une biréfringence suffisamment grande pour compenser de la dispersion en fréquence des indices de réfraction : des rendements élevés peuvent être alors obtenus dans des cristaux de grande homogénéité optique. Il faut aussi que le matériau présente une fenêtre de transparence assez large.

Les cristaux organiques sont connus par leur fragilité liée à leur bas point de fusion et par leur sensibilité à la lumière. C'est pourquoi toute l'attention s'est focalisée sur les composés minéraux jusqu'à ce que des études soient effectuées sur des dérivés du benzène. Celles-ci ont montré que les susceptibilités non linéaires pouvaient être élevées.

Les cristaux organiques qui se sont révélés particulièrement intéressants pour leurs propriétés optiques sont les cristaux à transfert de charge intramoléculaire.

Quelles conditions doivent remplir les molécules organiques qui composent les matériaux pour qu'il y ait possibilité de transfert de charge ?

Pour répondre à cette question, prenons l'exemple simple de la molécule de benzène [1]. Cette molécule possède un nuage d'électrons qui est réparti uniformément sur l'ensemble de la

molécule symétrique. Si l'on introduit un substituant dans cette molécule, substituant qui peut attirer, ou repousser les électrons, le nuage électronique sera déformé et le centre de gravité des électrons peut se trouver bien plus déplacé que celui de la molécule. Cela constitue un transfert de charge intramoléculaire, la symétrie se trouve brisée et les électrons localisés sur une partie de la molécule. La combinaison de substituants qui repoussent et attirent les électrons sur la molécule conduit à des transferts de charge intramoléculaires très importants qui sont à l'origine des propriétés optiques non linéaires de certains cristaux.

Les résultats obtenus au C.N.E.T. ont montré que, dans le cas de la para-nitroaniline [2], la non linéarité est environ dix fois plus grande que celle du nitrobenzène ou de l'aniline. Il est à noter que dans une molécule comme la para-nitroaniline, un transfert de charge a lieu, du radical donneur ( $\text{NH}_2$ ) vers le radical accepteur ( $\text{NO}_2$ ) via le système délocalisé du cycle aromatique. De telles molécules sont appelées " *push-pull* " ( fig. 1 ).

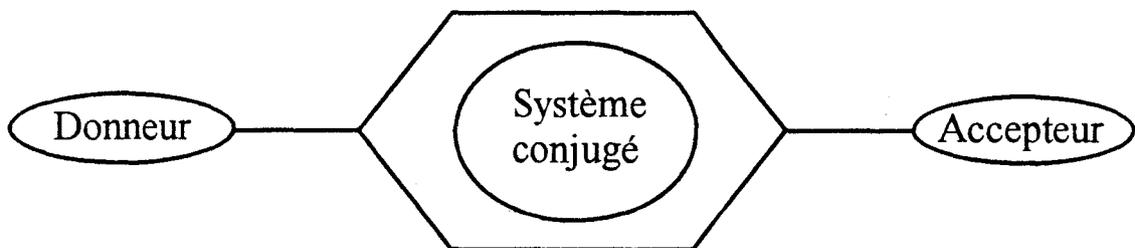


Figure 1 :

Forme d'une molécule possédant le caractère de transfert de charge "Push-pull".

Certaines classes de molécules répondant aux critères énoncés précédemment, par exemple :

les molécules aromatiques disubstituées : métadinitrobenzène (m-DNB) [3], les dérivés de la para-nitroaniline (méta-nitroaniline (m-NA) [4-5] et 2-méthyl-4-nitroaniline (MNA) [6-7]), méthyl-2-(4-dinitrophenyl)aminopropanoate (MAP) [8], N-4-nitrophenyl-L-prolinol (NPP) [9] et la famille des pyridines : méthyl-3-nitropyridine oxide (POM) [10-12] ont fait l'objet de nombreuses études afin de mieux répondre aux questions suivantes :

Comment améliorer le rendement non linéaire de la molécule ?

Comment garder cette efficacité dans le cristal ?

Faut-il annihiler l'effet dipolaire, ou le surclasser par des liaisons hydrogène ?

Le composé 2-amino-5-nitropyridine (2A5NP) (fig. 2), qui a un lien direct avec notre étude, est une molécule à transfert de charge ayant un moment dipolaire permanent d'environ 7 Debyes. Elle possède deux fonctions amine, l'une primaire, l'autre tertiaire très réactive en milieu acide. Le transfert du proton se fait préférentiellement sur l'azote du cycle pyridine, mais peut se faire aussi sur la fonction amine primaire en milieu acide très concentré [13]. L'absorption d'un proton par la fonction amine  $\text{NH}_2$  déjà réalisée sur d'autres dérivés de la nitroaniline tels que le 2-méthyl-4-nitroaniline [6] ou la para-nitroaniline [2], se traduit par un changement de couleur dans le cristal qui devient plus transparent. Cela indique le transfert d'un électron de l'azote  $\text{NH}_2$  dans une liaison avec formation de  $\text{NH}_3^+$  et le blocage du transfert de charge.

Dans le cas de la formation du  $2\text{A5NP}^+$ , la protonation de la fonction amine tertiaire n'annihilerait pas le transfert de charge [13]. Les distances interatomiques observées sur certains sels de 2-amino-5-nitropyridinium montrent que la protonation de la pyridine (formation de  $\text{NH}^+$ ) s'accompagne d'une contraction de la liaison  $\text{C} - \text{NH}_2$  et d'un léger allongement de la liaison  $\text{C} - \text{NO}_2$  [14], ce qui indiquerait que  $\text{NH}^+$  se comporte en groupe attracteur d'électrons agissant en compétition avec le groupe  $\text{NO}_2$ .

L'obtention de la non-centrosymétrie de l'édifice cristallin repose sur la démarche suivante :

Les cations  $2A5NP^+$  sont porteurs d'un moment dipolaire fondamental dû à la délocalisation des charges. Il faut donc choisir des anions aptes à éloigner les cations  $2A5NP^+$  les uns des autres de façon à éviter qu'ils se mettent en opposition, et ne créent un centre de symétrie. Il est à noter qu'il faut éviter des anions fortement chargés car cela augmenterait le nombre de cations  $2A5NP^+$  dans la structure, et par conséquent cela les rapprocherait, induisant ainsi un centre de symétrie.

Dans cette optique, plusieurs sels de 2-amino-5-nitropyridinium ont été synthétisés afin d'établir les critères qui régissent la non-centrosymétrie des structures [13]. La majorité de ces sels sont des organo-minéraux [15-16].

Notre intérêt s'est porté sur un sel organique, le 2-amino-5-nitropyridinium-L-monohydrogènetartrate (  $2A5NPLT$  ), dont la non-centrosymétrie est induite par les atomes de carbone chiraux de l'anion tartrate.

L'acide tartrique,  $C_4H_6O_6$  ( fig. 3 ), est un diacide que les chimistes utilisent sous ses deux formes ionisées : le monohydrogènetartrate,  $C_4H_5O_6^-$ , et le tartrate,  $C_4H_4O_6^{2-}$ . Il possède deux fonctions alcool secondaires et deux fonctions acide.

L'étude structurale, à température ambiante [17], du composé  $2A5NPLT$  a montré que la matrice d'anions L-monohydrogènetartrate développe un nombre important de liaisons hydrogène, ce qui explique la cohésion de la charpente cristalline et la dureté du cristal. L'orientation des cations  $2A5NP^+$  de façon purement polaire est en relation avec l'observation d'un signal de second harmonique important de l'ordre de celui du  $KTiOPO_4$  (  $KTP$  ). Le tenseur macroscopique  $\chi^{(2)}$  réduit par les relations de Kleinman [18] possède un coefficient  $d_{22} = 41 \text{ pm/V}$  équivalent à celui du méthyl-2-(4-dinitrophenyl)aminopropanoate (MAP) [19], son seuil de transparence est de l'ordre de  $400 \text{ nm}$  [17, 19]. Ce matériau a fait l'objet d'un brevet CNRS/France Télécom [20].

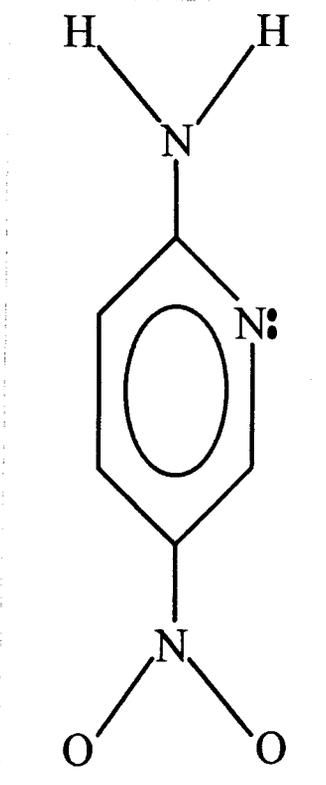


Figure 2 :

Le 2-amino-5-nitropyridine (2A5NP).

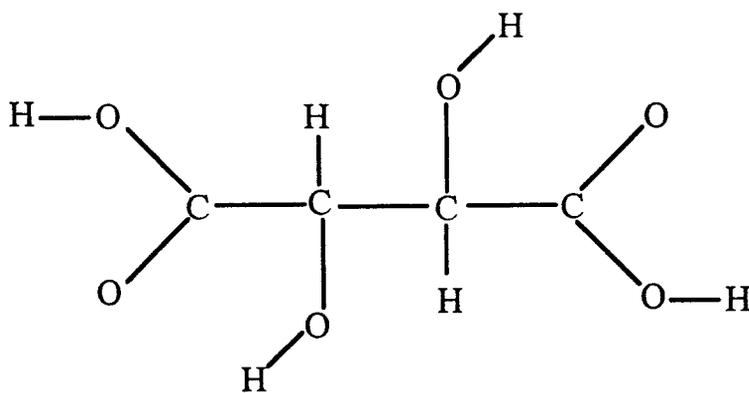


Figure 3 :

L'acide tartrique C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>.

Le développement actuel des sources de rayons X, associé avec les progrès de l'instrumentation de la diffraction, permet de mesurer des intensités avec une très grande précision. Ces progrès ouvrent de multiples perspectives, quant aux applications de la diffraction des rayons X, parmi lesquelles l'étude de la densité électronique précise dans les cristaux à propriétés optiques non linéaires et le calcul des grandeurs électrostatiques qui leur sont associées.

L'ingénierie moléculaire, qui prélude à la conception de ces nouveaux matériaux, repose généralement sur des résultats obtenus soit à l'état gazeux, soit par des mesures physiques à l'état liquide ( charges nettes atomiques, moments dipolaires ). En effet, on peut déterminer expérimentalement l'hyperpolarisabilité  $\beta$  à partir de la méthode de génération de seconde harmonique sous champ statique ( EFISHG ) appliquée à des molécules en solution, ou à partir de la méthode de génération de seconde harmonique ( SHG ) sur poudre.

A partir d'un spectre de diffraction des rayons X correctement enregistré et traité, il est possible d'accéder aux moments moléculaires par diverses méthodes. Les grandeurs ainsi obtenues sont : les charges nettes atomiques, le moment dipolaire et les moments d'ordres supérieurs ( quadripoles et octupoles ).

Nous rapportons dans ce mémoire l'étude de la distribution de la densité électronique précise de la molécule 2A5NPLT ainsi que la détermination de ses moments moléculaires.

Le premier chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés ( Nonius CAD4 pour la diffraction des rayons X et 5C2 pour la diffraction neutronique ). Les principes fondamentaux de la procédure de R.H. Blessing [21] employée pour le traitement et la correction des intensités mesurées par diffraction des rayons X y sont également détaillés.

L'expérience permet d'obtenir les modules des facteurs de structure à partir des intensités diffractées. Pour calculer la densité électronique, il est nécessaire de connaître non seulement ces facteurs mais aussi leurs phases. Dans le cas d'une structure centrosymétrique, les phases des facteurs de structure sont supposées égales aux phases calculées à partir de la superposition d'atomes sphériques c'est-à-dire qu'elles peuvent être égales à 0 ou  $\pi$ . Par contre, dans le cas d'une structure non-centrosymétrique, la phase peut prendre une valeur comprise entre 0 et  $2\pi$  et son estimation reste approximative. Pour résoudre ce problème, nous avons appliqué un modèle plus élaboré tenant compte de l'asphéricité de la densité électronique de valence. Deux méthodes sont actuellement utilisées : le modèle de Hirshfeld [22-23] et celui de Hansen-Coppens [24], lesquels permettent la meilleure estimation possible de la " vraie " phase. Nous nous sommes intéressés tout particulièrement au modèle multipolaire de Hansen-Coppens. Cette partie est développée dans le deuxième chapitre.

Au lieu de déterminer la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , il est plus intéressant de lui soustraire la densité électronique des atomes isolés mettant ainsi en évidence la variation  $\Delta\rho(\vec{r})$  introduite par la liaison chimique des atomes dans la molécule. Deux méthodes existent pour obtenir  $\Delta\rho(\vec{r})$  à partir de la diffraction des rayons X : la méthode de la série différence et la méthode des modèles de déformation. La première méthode exige une grande précision sur les paramètres structuraux des atomes de la molécule. Dans ce sens, les mesures de diffraction neutronique et des rayons X à angles de Bragg élevés se sont révélées très efficaces. Dans le cas des neutrons, ce résultat est dû au fait que le phénomène de diffraction ne dépend pas des électrons mais seulement des noyaux. En revanche, pour les rayons X seuls participent à la diffraction les électrons du coeur. Le troisième chapitre de ce mémoire est consacré aux résultats obtenus par ces deux procédures expérimentales.

Avec les modèles de déformation kappa [25] et de Hansen-Coppens,  $\Delta\rho(\vec{r})$  est exprimé par un développement de fonctions analytiques dont les divers paramètres sont affinés en même temps que les paramètres atomiques. Les résultats correspondants sont présentés dans le quatrième chapitre.

Dans le cinquième chapitre sont décrites les techniques d'intégration directes utilisées pour évaluer les propriétés électrostatiques de la molécule 2A5NPLT ( charges atomiques et les moments moléculaires ) à partir du spectre de diffraction des rayons X. La première technique utilise l'expression  $\rho(\vec{r})$  donnée par le développement multipolaire, la seconde consiste à décomposer la densité de charge totale du cristal en entités moléculaires distinctes. Les propriétés ainsi obtenues sont des propriétés pseudomoléculaires et non cristallines.

Le dernier chapitre est consacré à l'évaluation, grâce à des calculs semi-empiriques [26], des tenseurs polarisabilité linéaire  $\alpha$  et des hyperpolarisabilités du premier ordre et du second ordre (  $\beta$  et  $\gamma$  ). En utilisant l'approximation d'Unsöld nous mettons en évidence un lien direct entre les moments moléculaires de distribution de charges et les tenseurs  $\alpha$  et  $\beta$ .

*Références bibliographiques  
de l'introduction générale*

- [1] D.S. Chemla, J.L. Oudar et J. Zyss  
L'Echo des RECHERCHES, N° 103, 3 (1981).
  
- [2] S. Trueblood, E. Goldish et J. Donohue  
Acta Cryst., 14, 1009 (1961).
  
- [3] P.D. Southage et D.S. Hall  
J. Appl. Phys., 43 (6), 2765 (1972).
  
- [4] P.D. Southage et D.S. Hall  
Appl. Phys. Lett., 18 (10), 456 (1971).
  
- [5] K. Kato  
IEEE, J. Quantum Electron., QE-16 (12), 1288 (1980).
  
- [6] B.F. Levine, C.G. Bethea, C.D. Thurmond, R.T. Lynch et J.L. Bernstein  
J. Appl. Phys., 50 (4), 2523 (1979).
  
- [7] G.F. Lipscomb, A.F. Garito et R.S. Narang  
J. Chem. Phys., 75 (3), 1509 (1981).
  
- [8] J.L. Oudar et R. Hierle  
J. Appl. Phys., 48, 2699 (1977).

- [9] J. Zyss, J.F. Nicoud et M. Coquillay  
J. Chem. Phys., 81 (9), 4160-4167 (1984).
- [10] J. Zyss, D.S. Chemla et J.F. Nicoud  
J. Chem. Phys., 74, 4800 (1981).
- [11] M. Sigelle et R. Hierle  
J. Appl. Phys., 52, 4199 (1981).
- [12] M. Sigelle, J. Zyss et R. Hierle  
J. Non-Cryst. Solids, 47, 287 (1982).
- [13] J. Pécaut  
Thèse soutenue à l'Institut National Polytechnique de Grenoble (1994).
- [14] M. Bagieu-Boucher, R. Masse et D. Tran Qui  
Z. anorg. allg. Chem., 606, 59 (1991).
- [15] R. Masse et J. Zyss  
Molecular Engineering, 1, 141 (1991).
- [16] Z. Kotler, R. Hierle, D. Josse, J. Zyss et R. Masse  
J. Opt. Soc. Am., B9, 534 (1992).
- [17] J. Zyss, R. Masse, M. Bagieu-Boucher et J.P. Levy  
Adv. Mater. Vol. 5, n° 2, 120-124 (1993).
- [18] D.A. Kleinman  
Phys. Rev., 126, 1977 (1962).

- [19] O. Watanabe, T. Noritake, Y. Hirose, A. Okada et T. Kurauchi  
J. Mater. Chem., 3 (10), 1053 (1993).
- [20] J. Pécaut, J.P. Levy, R. Masse, J. Zyss et R. Hierle  
French Patent 9304116 extended to U.S.A., Japan, E.E.C..
- [21] R.H. Blessing  
Cryst. Rev., Vol 1, 3-58 (1987).
- [22] F.L. Hirshfeld  
Theor. Chim. Acta, 44, 129 (1977).
- [23] F.L. Hirshfeld  
Isr. J. Chem., 16, 226-229 (1977).
- [24] N.K. Hansen et P. Coppens  
Acta Cryst., A34, 909-921 (1978).
- [25] P. Coppens, G.T.N. Row, P. Leung, E.D. Stevens. P.J. Becker et Y.W. Yang  
Acta Cryst., A35, 63 (1979).
- [26] MOPAC, vers. 6.00 ( VMS version )  
J.J.P. Stewart, QCPE # 455, QCPE : Quantum Chemistry Program Exchange.



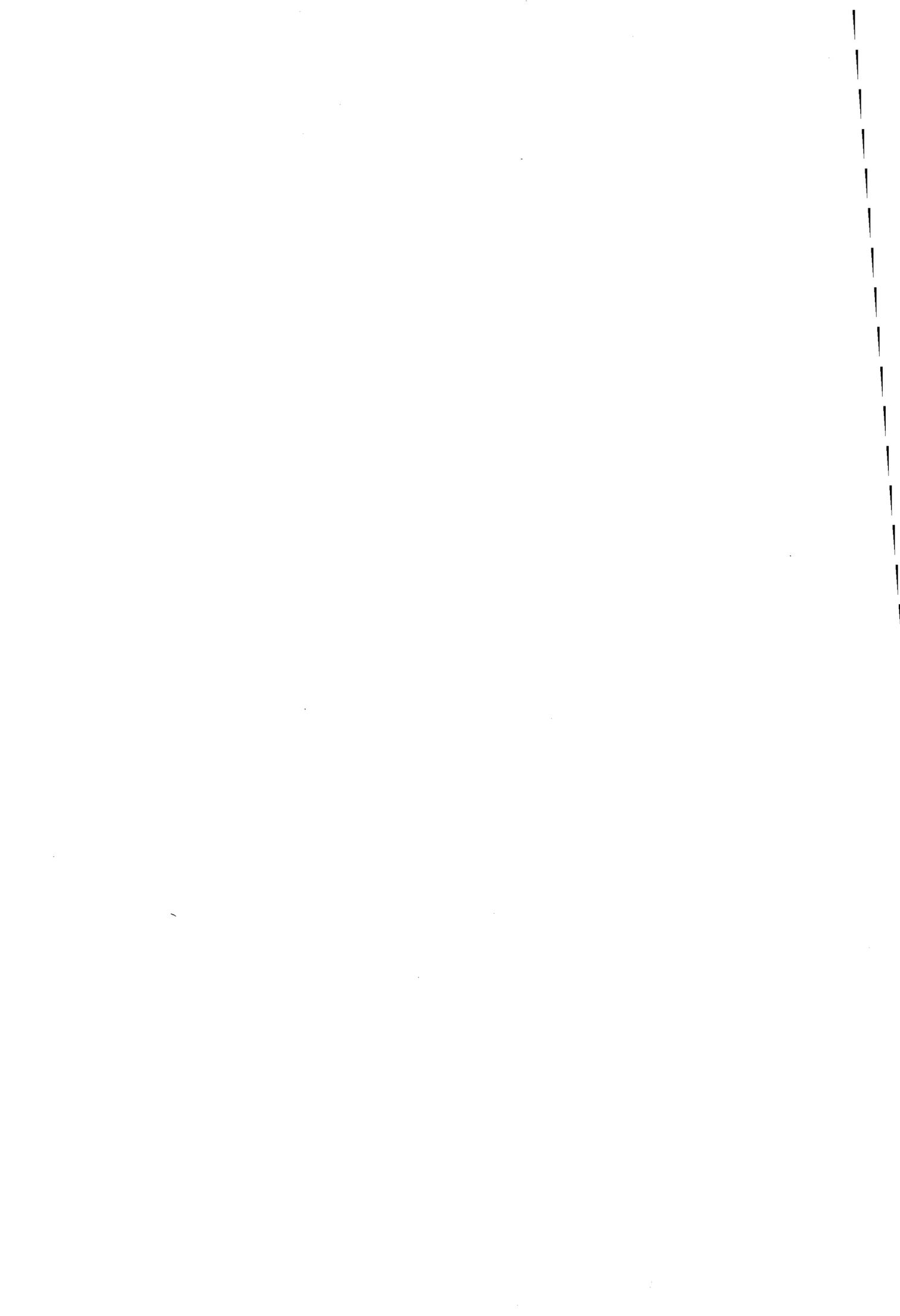
# ***CHAPITRE PREMIER***

***PARTIE EXPERIMENTALE :  
COLLECTION ET TRAITEMENT DES DONNEES***



***PARTIE A***

***DIFFRACTION DES RAYONS X***



## INTRODUCTION :

L'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes. Cette vibration, qui est due au champ électrique associé au faisceau incident, est caractérisée par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde. Les noeuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions privilégiées.

Soient  $\vec{k}$  et  $\vec{k}_o$  les vecteurs unitaires dans les directions des faisceaux diffusé et incident, l'intensité diffusée par un cristal est exprimée par la formule suivante [1] :

$$I(\vec{H}) = E \cdot \omega = I_o \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot |F(\vec{H})|^2 \cdot |G(\vec{H})|^2$$

$E$  : énergie reçue par le détecteur

$\omega$  : vitesse de rotation du cristal

$I_o$  : intensité de l'onde incidente

$a_e$  : longueur de diffusion de l'électron

$LP$  : facteur de Lorentz-polarisation

Les quantités  $F(\vec{H})$  et  $G(\vec{H})$  représentent respectivement le facteur de structure et la fonction d'interférence. Cette dernière prend une valeur non nulle à l'intérieur d'un domaine centré sur un noeud du réseau réciproque ( quand  $\vec{H}$  coïncide avec un vecteur du réseau réciproque ).  $G(\vec{H})$  prend alors sa valeur maximale  $N$  (  $N$  étant le nombre total de mailles dans le cristal ).

L'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I_{Bragg} = I_o \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 \cdot |F(\vec{H})|^2$$

Dans ce chapitre, nous allons décrire l'expérience permettant d'obtenir les intensités observées. Ces intensités mesurées seront modifiées par un certain nombre d'effets dont nous devons tenir compte lors du traitement des données si nous voulons en dégager les valeurs correctes des facteurs de structure.

## I-A-1) DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE :

### I-A-1-1) Le système diffractométrique ( fig. I-A-1 ) :

La collection des données expérimentales a été réalisée sur un diffractomètre automatique "CAD4 Enraf-Nonius" à quatre cercles (  $\varphi$ ,  $\kappa$ ,  $\omega$  et  $2\theta$  ) possédant la géométrie "kappa" ( fig. I-A-1 ) [2]. Contrairement à la géométrie eulerienne, existant dans les diffractomètres classiques, la géométrie "kappa" permet d'effectuer toutes les rotations souhaitées, réduisant ainsi les zones inaccessibles. En outre, le maniement de certains appareils ( chambres basse et haute température, cellule à haute pression, etc... ) devient plus aisé.

Cet appareil appelé système diffractométrique comporte quatre parties principales.

#### I-A-1-1-1) La production des rayons-X :

Un générateur de haute tension alimente un tube à rayons X d'une puissance généralement d'environ 1750 W ( 50 kV, 35 mA ) en vue de privilégier dans le rayonnement émis les raies caractéristiques par rapport au spectre continu. Une anticathode en Molybdène fournit un faisceau incident qui est rendu monochromatique grâce à la réflexion ( 2 0 0 ) sur une lame de graphite ( raie  $K_{\alpha}$ , de longueur d'onde  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$  ). Un collimateur permet de limiter le diamètre du faisceau.

#### I-A-1-1-2) La détection et le comptage :

Les faisceaux diffractés par le cristal sont détectés par un compteur à scintillations tournant autour d'un axe vertical ( l'axe  $2\theta$  ).

#### I-A-1-1-3) Le goniomètre :

Le monocristal est placé sur une tête goniométrique et ajusté au centre optique de l'appareil grâce à une lunette munie d'un micromètre (une graduation = 35  $\mu\text{m}$  du cristal). Ce dispositif mécanique possède quatre rotations : le cristal peut tourner autour de trois axes différents  $\omega$ ,  $\kappa$  et  $\varphi$ , l'axe  $2\theta$  étant propre à la rotation du détecteur. Ces rotations amènent une

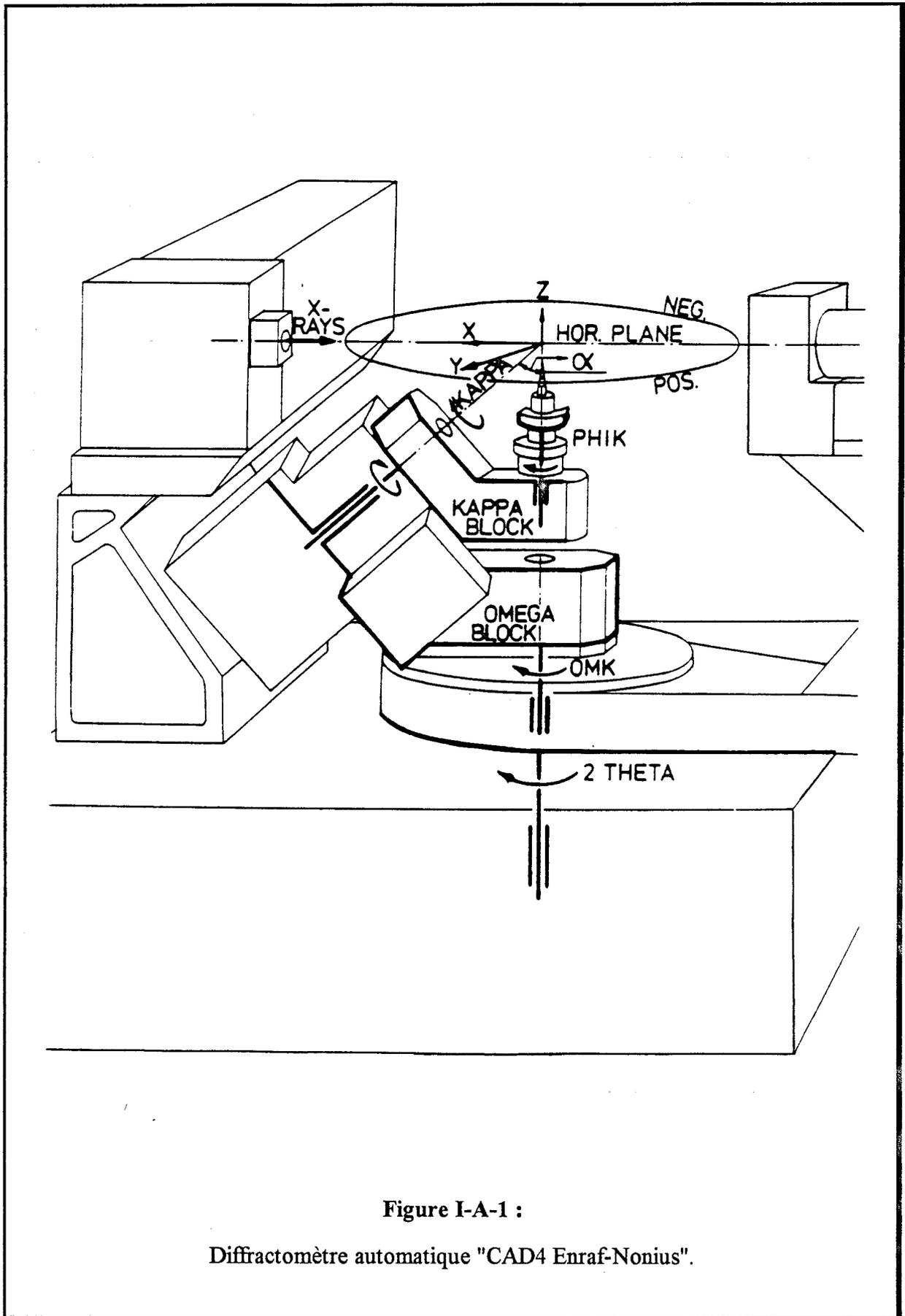


Figure I-A-1 :

Diffractomètre automatique "CAD4 Enraf-Nonius".

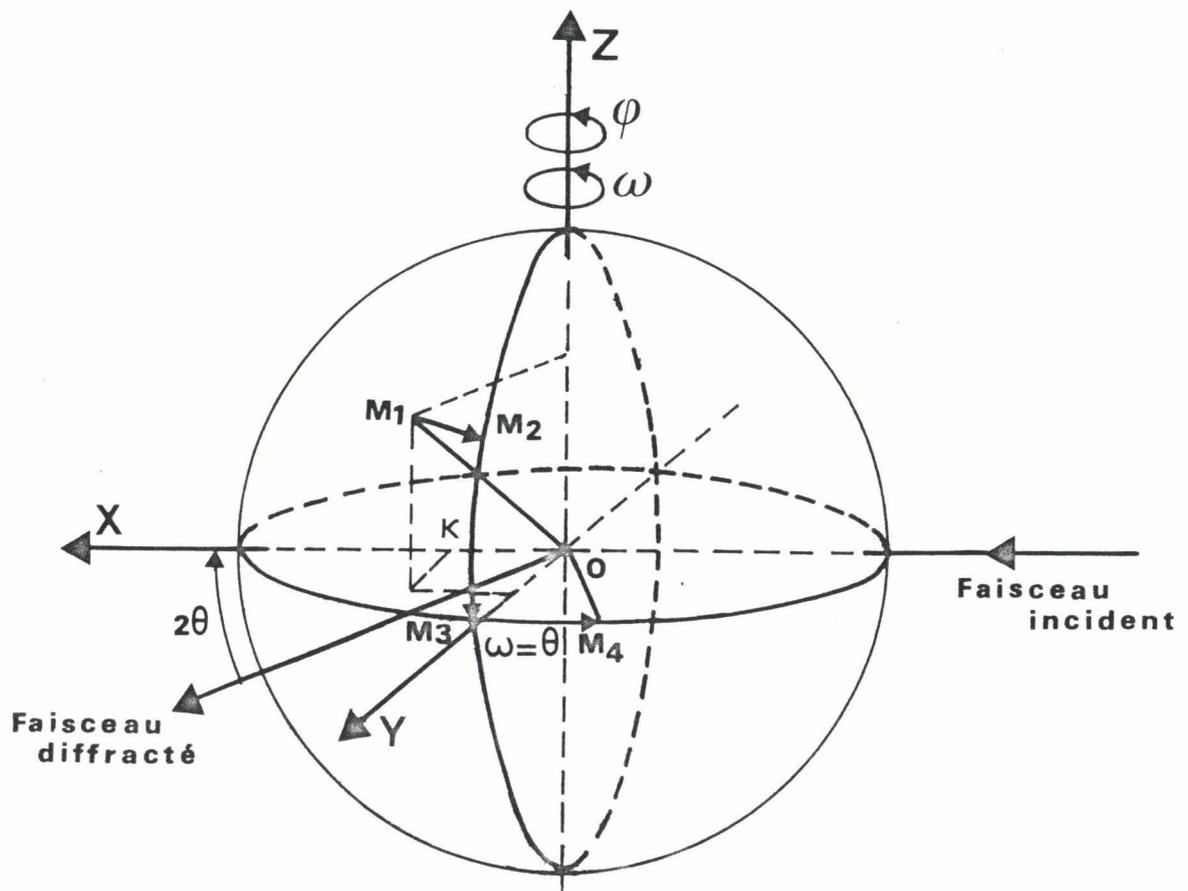


Figure I-A-2 :

Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion.

famille de plans réticulaires en position de réflexion sélective selon la loi de Bragg :  $n\lambda = 2d \sin \theta$ . Chaque plan réticulaire est repéré par ses indices de Miller :  $h$ ,  $k$  et  $l$ .

Il est à noter que la précision de la réalisation mécanique de l'appareil est telle que les quatre axes de rotation se croisent dans une sphère de  $5 \mu\text{m}$  de diamètre.

Le système d'axes orthogonaux est défini tel que lorsque tous les angles sont égaux à zéro, l'axe  $\bar{X}$  est orienté du collimateur vers le détecteur donc parallèlement au faisceau incident, l'axe  $\bar{Z}$  est vertical et orienté vers le haut ( parallèle à l'axe  $2\theta$  ) et enfin l'axe  $\bar{Y}$  est orienté de façon à former un trièdre direct  $(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})$ .

Quelles sont les rotations à effectuer pour amener une famille de plans réticulaires en position de réflexion de Bragg ?

Considérons un vecteur quelconque  $\vec{OM}_1$  appartenant au réseau réciproque ( fig. I-A-2 ).

- La rotation  $\varphi$  autour de  $\bar{Z}$  permet le passage du vecteur  $\vec{OM}_1$  au vecteur  $\vec{OM}_2$ . Ce dernier se trouve alors perpendiculaire à la direction du faisceau incident.
- Par la rotation  $\kappa$ ,  $\vec{OM}_2$  est amené en  $\vec{OM}_3$  c'est à dire dans le plan d'incidence.
- Ensuite la rotation  $\omega$  amène l'extrémité du vecteur  $\vec{OM}_3$  sur la sphère d'Ewald, soit  $\vec{OM}_4$  cette position de réflexion.
- La rotation du détecteur d'un angle  $2\theta$  permet d'enregistrer le faisceau diffracté.

#### I-A-1-1-4) L'ordinateur :

C'est un ordinateur de type VAX/VMS. Il sert à piloter les différentes rotations du goniomètre et à accumuler puis à traiter les données sur le disque grâce à une bibliothèque de logiciels.

#### I-A-1-2) Le système de refroidissement :

##### I-A-1-2-1) Description du système : ( fig. I-A-3 )

De l'azote froid et sec est obtenu par ébullition d'azote liquide dans un évaporateur (1). Ce gaz, régulé en température et en débit, circulant de façon quasi-laminaire dans une

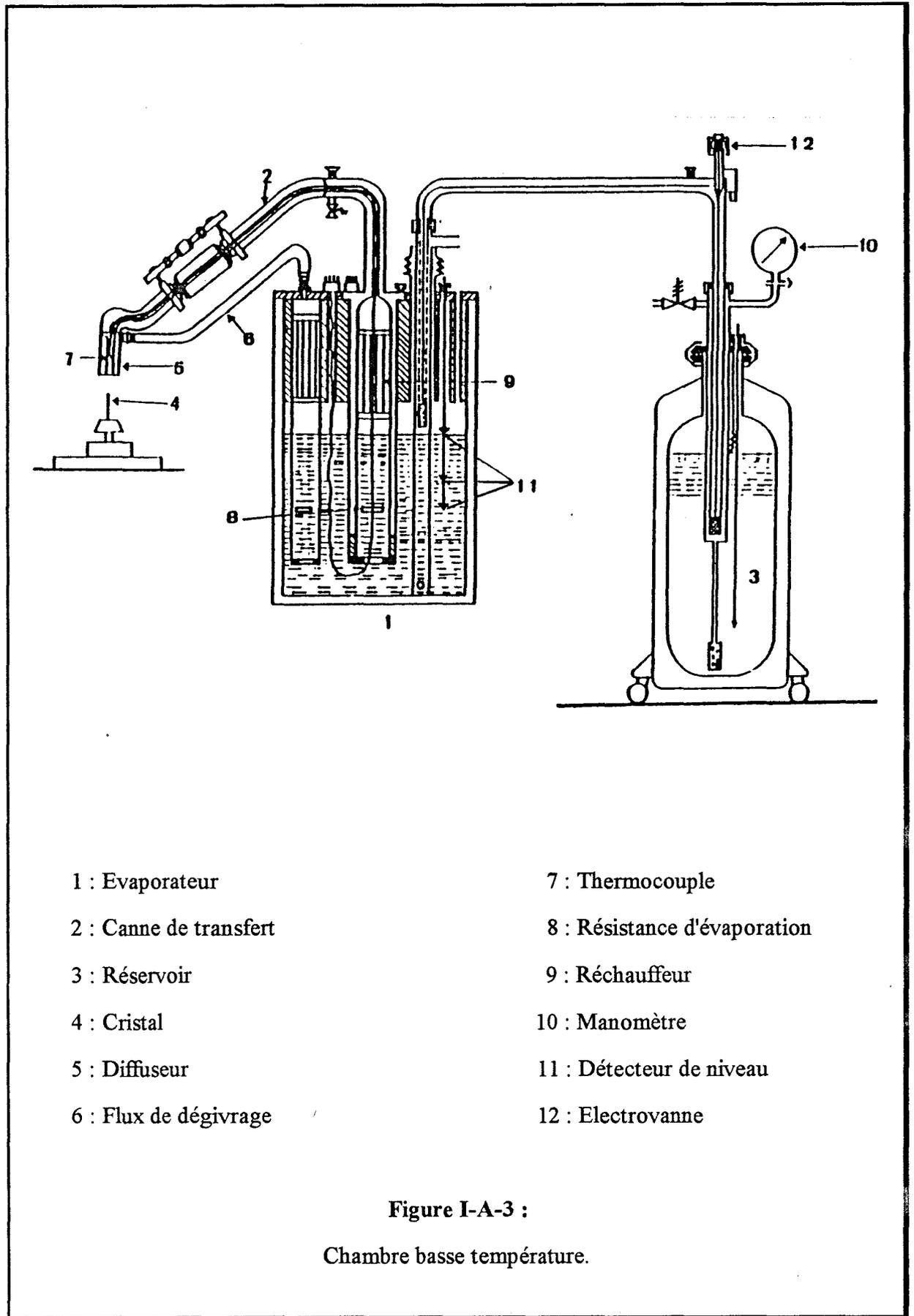


Figure I-A-3 :

Chambre basse température.

canne de transfert isolée thermiquement ( 2 ), est dirigé vers le cristal ( 4 ) par l'intermédiaire d'un diffuseur ( 5 ). Afin d'éviter la formation du givre sur la tête goniométrique, le gaz froid est entouré par un jet d'azote à température légèrement supérieure à 0 °C ( 6 ). Le niveau d'azote liquide est maintenu constant dans l'évaporateur par un dispositif de détection, à trois résistances en platine ( 11 ), asservi à la commande de l'électrovanne ( 12 ) qui lie l'évaporateur aux différents réservoirs ( 3 ). La température de la veine gazeuse froide est contrôlée par un thermocouple ( 7 ) situé à proximité du cristal.

#### I-A-1-2-2) Performances du système :

Ce système permet d'obtenir, sur l'échantillon, des températures supérieures ou égales à 100 K. La précision de l'appareil est de l'ordre du demi-degré. Un bon vide d'isolement dans la canne de transfert ( $10^{-6}$  mmHg) conduit à une consommation d'azote liquide de 50 litres par jour environ, pour une température de l'ordre de 120 K.

### I-A-2) INTENSITE INTEGREE :

Soient  $\vec{u}_I$  et  $\vec{u}_D$  les vecteurs unitaires suivant les directions des faisceaux incident et diffracté ( fig. I-A-4 ) [3]. Appelons  $\vec{u}_I^0$  et  $\vec{u}_D^0$  les vecteurs correspondants quand la condition de Bragg est remplie;  $\vec{\tau}_1$  et  $\vec{\tau}_2$  sont les vecteurs unitaires dans le plan de diffraction, respectivement perpendiculaire à  $\vec{u}_I^0$  et  $\vec{u}_D^0$ . Enfin  $\vec{\tau}_3$  est le vecteur unitaire perpendiculaire au plan de diffraction.

Le vecteur de diffraction  $\vec{s}$  est défini alors par :

$$\vec{s} = \vec{H} + \frac{1}{\lambda} \cdot \vec{\varepsilon} \quad (\text{I-A-1})$$

avec  $\vec{\varepsilon} = \varepsilon_1 \vec{\tau}_1 + \varepsilon_2 \vec{\tau}_2 + \varepsilon_3 \vec{\tau}_3$

$\vec{H}$  étant le vecteur du réseau réciproque associé à une réflexion donnée et  $\vec{\varepsilon}$  celui qui décrit la surface du détecteur lors de la rotation du cristal.

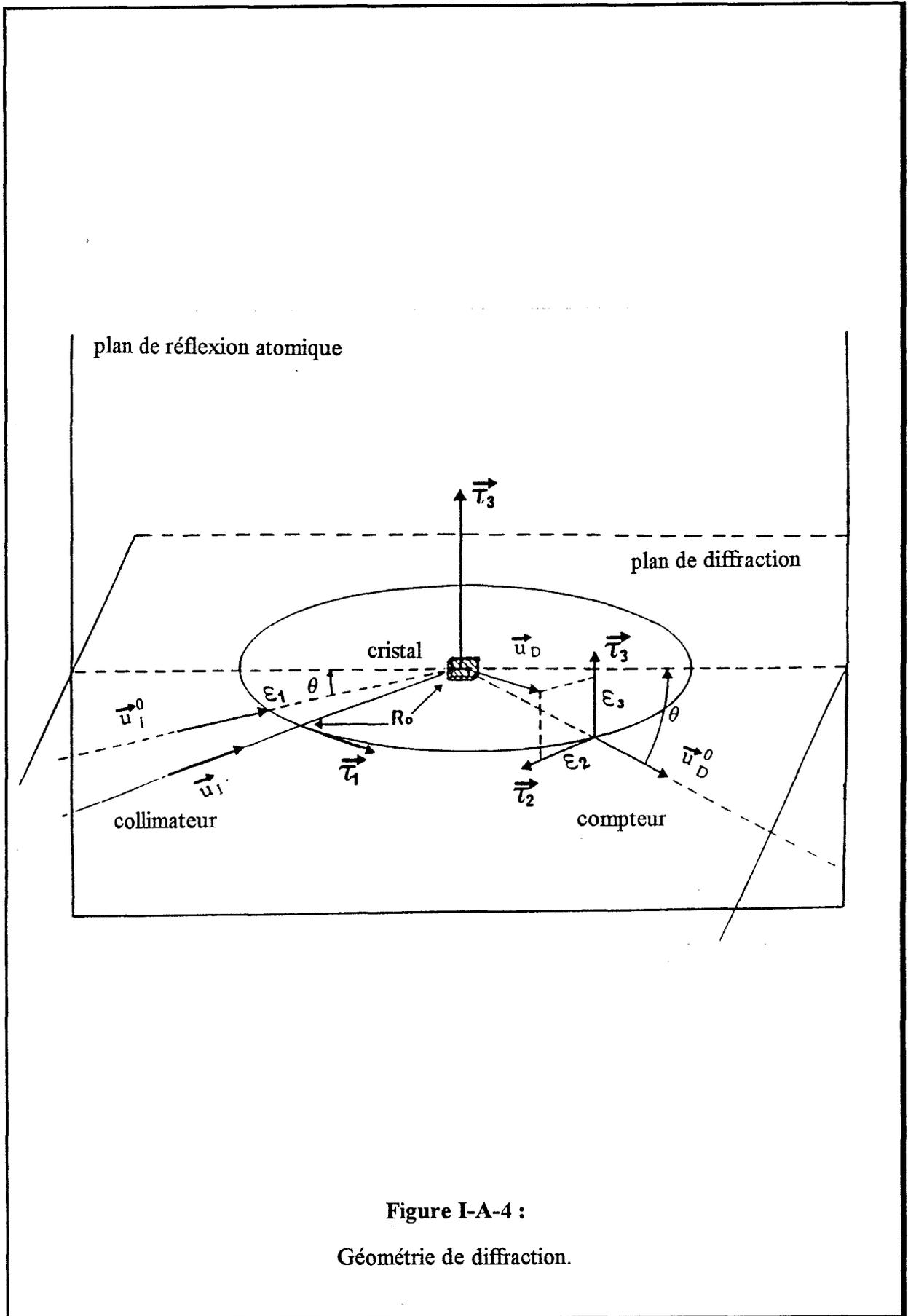


Figure I-A-4 :

Géométrie de diffraction.

Dans la théorie cinématique, l'intensité diffractée par un cristal est donnée par l'expression suivante :

$$I_k(\bar{\varepsilon}) = I_0 \cdot \left| \frac{r_e \cdot F \cdot P}{R_0} \right|^2 \cdot \left| \sum_L \exp\left(\frac{2 \pi i \bar{\varepsilon} \bar{L}}{\lambda}\right) \right|^2 \quad (\text{I-A-2})$$

$F$  : facteur de structure.

$r_e = \frac{e^2}{mc^2}$  : rayon de l'électron.

$P$  : facteur de polarisation.

$\bar{L}$  : un vecteur du réseau cristallin.

Pour une valeur donnée de  $\bar{\varepsilon}$ , le détecteur reçoit une puissance  $P_k(\bar{\varepsilon})$  telle que :

$$P_k(\bar{\varepsilon}) = R_0^2 \iint I_k(\bar{\varepsilon}) d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 \quad (\text{I-A-3})$$

La courbe représentant les variations de  $P_k(\bar{\varepsilon})$  en fonction de  $\bar{\varepsilon}$ , quand le cristal tourne autour d'un axe perpendiculaire au plan de diffraction, forme la courbe de réflexion ( fig. I-A-6 ). Chaque point de cette courbe représente une puissance diffractée, détectée en fonction de la position  $\omega$  du cristal.

L'énergie totale reçue par le détecteur représente l'intensité intégrée et elle s'exprime par :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_k &= \int P_k(\bar{\varepsilon}) d\bar{\varepsilon} \\ &= I_0 \cdot V \cdot Q \cdot y \end{aligned} \quad (\text{I-A-4})$$

où  $V$  est le volume du cristal,  $y$  le coefficient d'extinction et  $Q$  le pouvoir réflecteur par unité de volume du cristal [4] qui s'exprime par :

$$Q_{R-X} = \left| \frac{r_e \cdot F \cdot P}{v} \right|^2 \cdot \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \quad (\text{I-A-5-a})$$

$$Q_{neutrons} = \left| \frac{F}{v} \right|^2 \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \quad (\text{I-A-5-b})$$

$\lambda$ ,  $\theta$ ,  $\frac{1}{\sin 2\theta}$  et  $v$  étant respectivement la longueur d'onde, l'angle de Bragg, le facteur de Lorentz et le volume de la maille.

### I-A-3) COLLECTION ET ENREGISTREMENT DES DONNEES :

#### I-A-3-1) Homogénéité du faisceau incident :

L'expression ( I-A-5-a ) suppose que l'intensité du faisceau incident est constante quel que soit le point du cristal éclairé. Si tel n'est pas le cas, pour certaines réflexions, l'échantillon peut être éclairé par les zones les plus intenses du faisceau incident tandis que d'autres réflexions peuvent se trouver dans des zones d'intensité plus faible. Ce problème d'inhomogénéité se pose surtout quand on utilise un monochromateur. Dans les montages avec monochromateur, l'intensité varie généralement peu dans la direction  $Ox$  parallèle à la lame du monochromateur mais varie par contre beaucoup plus suivant la direction perpendiculaire  $Oy$  [5]. Harkema, Dann, Van Hummel et Reuvers [6] font alors l'hypothèse que le flux est constant suivant  $Ox$  dans la partie occupée par le cristal.

Pour une variation suivant  $Oy$ , trois formes analytiques peuvent être envisagées [5] : une Lorentzienne, une Gaussienne ou un développement limité au second ordre en  $y$ .

Nous avons déterminé la distribution de l'intensité du faisceau incident au voisinage du centre du goniomètre en déplaçant un diaphragme de petit diamètre ( 20  $\mu\text{m}$  ) dans une section droite du faisceau contenant le centre du goniomètre. La pastille est montée sur une tête goniométrique de manière à pouvoir régler le diaphragme perpendiculairement au faisceau incident.

Le réglage effectué comporte les opérations suivantes :

- Le centrage optique du trou de 20  $\mu\text{m}$  pour qu'il reste invariant par la rotation  $\chi$ .
- La vérification de la perpendicularité du diaphragme :
  - Pour  $\chi = 0$ , nous déterminons l'angle  $\varphi_o$  pour lequel le flux transmis est maximum; la direction du faisceau est alors bien perpendiculaire à l'axe de rotation de la pastille.
  - Pour  $\chi = 90^\circ$  et  $\varphi = \varphi_o$ , nous cherchons l'angle  $\omega_o$  pour lequel le flux transmis est maximum. Cette opération permet de régler la perpendicularité par rapport à l'axe horizontal du diaphragme.
  - Ensuite nous réglons la tête goniométrique pour que  $\omega_o$  soit égal à zéro, de telle sorte que le plan du diaphragme coïncide avec le plan  $\omega$ .

Pour balayer le faisceau incident et déterminer sa structure, nous avons utilisé la translation  $y$  de la tête goniométrique afin d'écartier le centre du trou de l'axe du goniomètre. Pour chaque excentrement, nous avons effectué un tour entier de l'angle  $\chi$  par pas de  $30^\circ$  et nous avons mesuré l'intensité transmise pour chacune des valeurs de  $\chi$ .

La figure I-A-5 représente la carte du faisceau tel que nous l'avons utilisé pour nos mesures. Nous remarquons qu'il est assez symétrique et que pour les cristaux dont la taille n'excède pas 0.30 mm, la correction de l'homogénéité du faisceau incident peut être négligée.

### I-A-3-2) Matrice d'orientation :

Une fois le cristal monté sur une tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident, un balayage "*Peak-Hunting*" permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par la donnée des limites angulaires  $\omega$ ,  $\kappa$  et  $\varphi$ . Le calculateur collecte ainsi 25 réflexions selectives à partir desquelles il détermine la matrice d'orientation  $R$  du cristal ainsi que les paramètres de la maille primitive à l'aide des trois plus courts vecteurs dans le réseau réciproque.

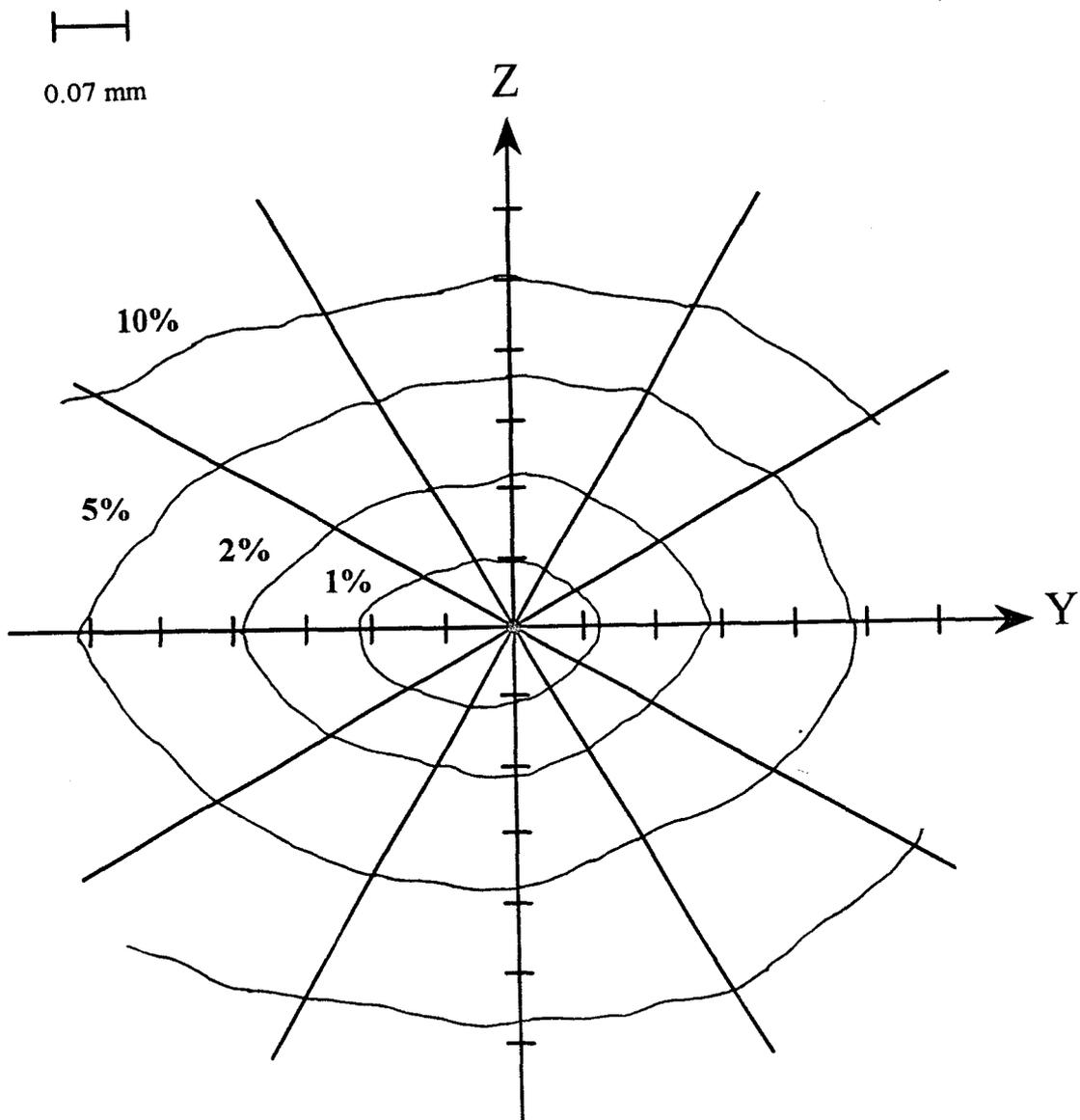


Figure I-A-5 :

Structure du faisceau incident.

Les coordonnées d'un noeud ( $h \ k \ l$ ) du réseau réciproque s'expriment alors par :

$$\begin{aligned} X &= h a_x^* + k b_x^* + l c_x^* \\ Y &= h a_y^* + k b_y^* + l c_y^* \\ Z &= h a_z^* + k b_z^* + l c_z^* \end{aligned} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

d'où  $R = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$  : matrice d'orientation.

La précision sur la matrice  $R$  est d'une importance capitale dans la mesure où l'enregistrement des pics de diffraction se fait par balayage autour des positions données par cette matrice.

L'examen des pics (profil et largeur des raies) ainsi que l'affinement de la maille permettent de tester les cristaux utilisés, donc de rejeter ceux dont la qualité est mauvaise (polycristaux, macles, etc...).

### I-A-3-3) Données cristallographiques et conditions expérimentales :

Le cristal de 2A5NPLT possède une maille monoclinique correspondant au groupe d'espace  $P_{2_1}$  [7]. C'est un groupe non-centrosymétrique et qui comprend les éléments de symétrie suivants :  $X, Y, Z$  ;  $\bar{X}, Y + \frac{1}{2}, \bar{Z}$ .

L'expérience de diffraction des rayons X a été réalisée à la température de transition du composé KDP (*Potassium Dihydrogen Phosphate*).

Les paramètres de la maille élémentaire sont reportés dans le tableau suivant, et sont comparés à ceux trouvés à température ambiante [8].

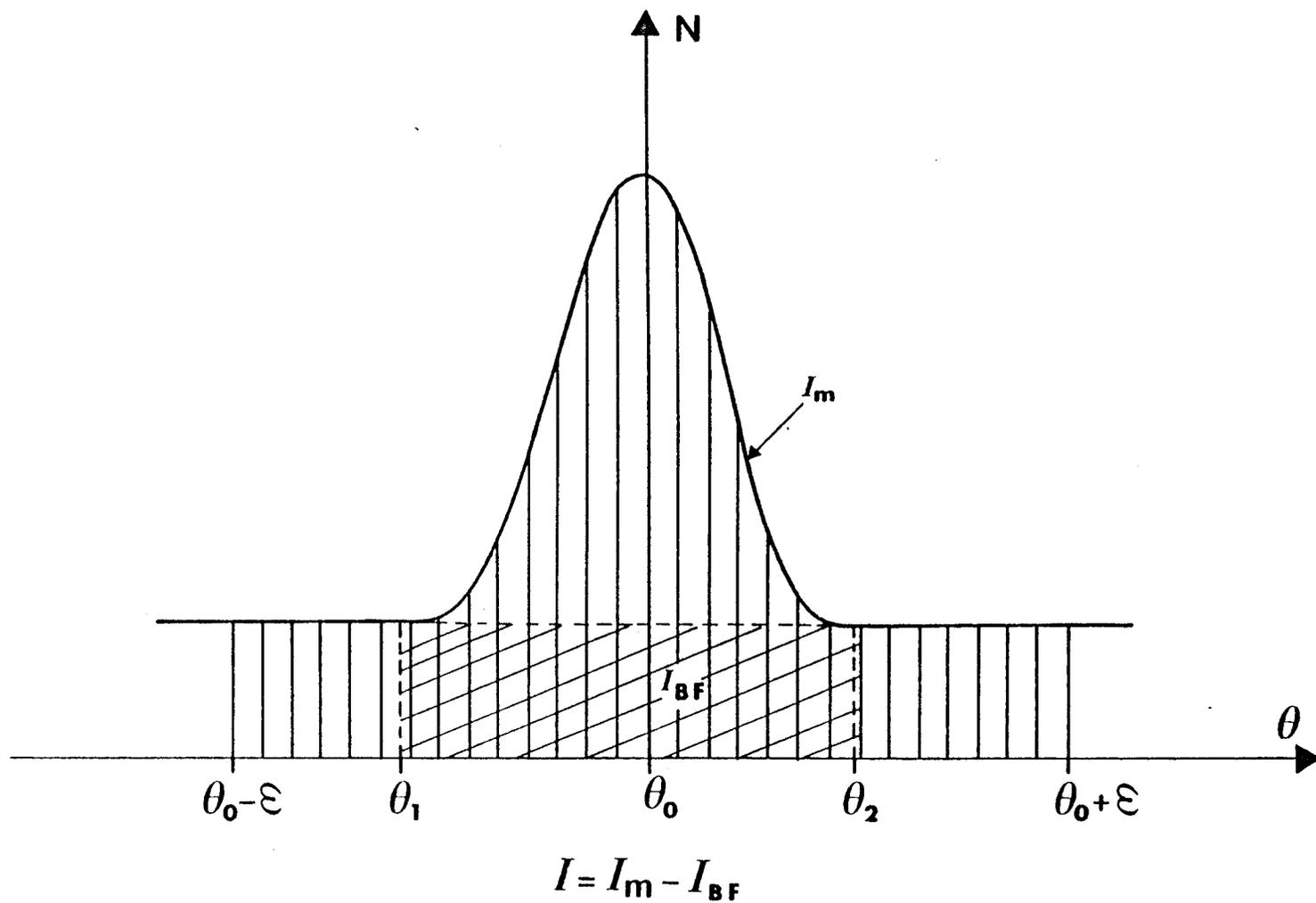
	T = 293 K	T = 122 K
a (Å)	8.248 (2)	8.189 (2)
b (Å)	9.199 (2)	9.174 (2)
c (Å)	7.611 (2)	7.569 (3)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	96.50 (5)	97.28 (3)
$\gamma$ (°)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	573.8 (6)	564.1 (3)
Groupe d'espace	$P2_1$	$P2_1$
Z	2	2
D <sub>x</sub>	1.672	1.702
$\theta_{\max}$ (°)	30	50

Tableau I-A-1 :

Paramètres cristallins et conditions expérimentales

I-A-3-4) Enregistrement des données :

L'enregistrement des données de la structure de 2A5NPLT a été effectué sur le diffractomètre "Nonius CAD4" avec la méthode de balayage pas à pas ( *step scan data collection* ). Cette méthode permet l'enregistrement point par point du profil de chaque réflexion. Pour chaque réflexion mesurée ayant un angle de Bragg  $\theta_0$ , on fait tourner le cristal à une vitesse angulaire choisie d'un angle  $2\varepsilon$  fixé. Le profil de la réflexion est alors enregistré entre  $\theta_0 - \varepsilon$  et  $\theta_0 + \varepsilon$ . Pour la détermination des limites angulaires  $\theta_1$  et  $\theta_2$  entre la raie et le bruit de fond ( fig. I-A-6 ), l'algorithme de Lehmann et Larsen [9] a été employé. Ces limites fournissent la valeur minimale de l'incertitude  $\frac{\sigma(I)}{I}$  sur l'intensité intégrée.



**Figure I-A-6 :**  
 Intensité d'une raie mesurée en balayage pas à pas.

L'expérience a été réalisée dans un domaine de la sphère d'Ewald correspondant à  $\theta_{\max}$  égale à  $50^\circ$ ; ainsi 8890 réflexions ont été collectées dont 4052 sont indépendantes.

L'étude de la densité électronique, que nous nous proposons de mener, nécessite une mesure et un traitement très minutieux des intensités. Nous avons donc été amenés, au préalable à prendre un soin particulier au niveau expérimental ( qualité du cristal, homogénéité du faisceau de rayons X, stabilité du dispositif cryogénique...). Par ailleurs, il faut soustraire le bruit de fond de l'intensité mesurée et tenir compte des différentes erreurs qui ont pu affecter les mesures ( Lorentz-polarisation, absorption, extinction...).

#### I-A-4) TRAITEMENT DES DONNEES [10] :

##### I-A-4-1) Analyse du profil :

L'analyse du profil des raies est basée sur les principes développés dans les travaux antérieurs d'Alexander [11-12] et de Ladell [13-14] sur la convolution des fonctions de distribution spectrale et instrumentale avec les fonctions de distribution de taille et de mosaïcité du cristal.

Soient  $W_1$  et  $W_2$  les demi-largeurs de base des pics avant  $\theta(\alpha_1)$  et après  $\theta(\alpha_2)$  ( fig. I-A-7 ), elles peuvent s'exprimer comme étant la somme de deux composantes.

$$W_i = \left( Z^t Q_i Z \right)^{1/2} + T_i \tan \theta \quad i = 1, 2 \quad \text{pour un profil lorentzien. ( I-A-6-a )}$$

$$W_i = \left[ Z^t Q_i Z + ( T_i \tan \theta )^2 \right]^{1/2} \quad i = 1, 2 \quad \text{pour un profil gaussien. ( I-A-6-b )}$$

où  $\vec{Z}$  est un vecteur perpendiculaire au plan de diffraction défini par  $\vec{Z} = \frac{\vec{s}_0 \wedge \vec{s}}{|\vec{s}_0 \wedge \vec{s}|}$ ,  $\vec{s}_0$  et  $\vec{s}$

étant les vecteurs unitaires portés par les ondes incidente et diffractée respectivement.

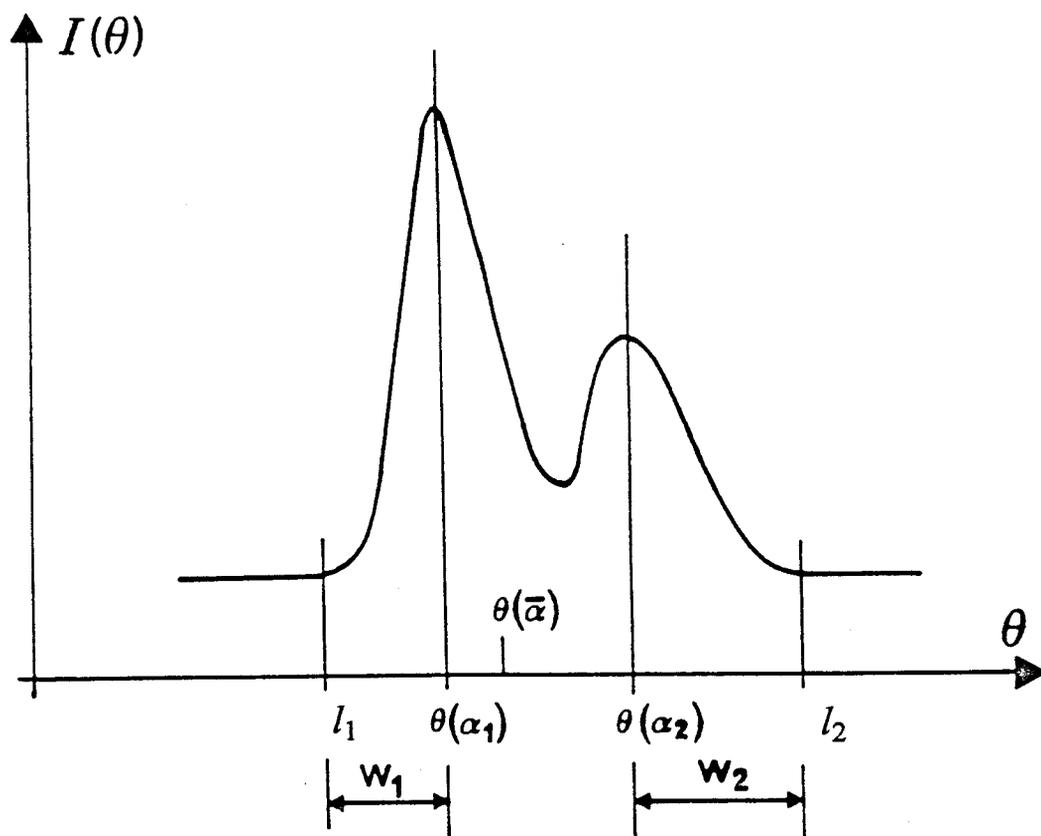


Figure I-A-7 :  
Profil d'une réflexion.

$Q$  est un tenseur symétrique d'ordre 2, qui est relatif à l'anisotropie de taille et à la mosaïcité du cristal.

$T_i$  est un scalaire proportionnel à la largeur des spectres caractéristiques  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ . Il sera calculé à partir de l'équation suivante :

$$T_i = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{c}{2} \cdot \frac{\Delta\lambda}{\lambda(\alpha_i)} \quad (\text{I-A-7})$$

$$\text{où : } c = \begin{cases} 5 & \text{pour un profil lorentzien.} \\ 2.168 & \text{pour un profil gaussien.} \end{cases}$$

Les demi-largeurs  $W_1$  et  $W_2$  sont traitées séparément car d'une part, elles ne sont pas symétriques et d'autre part, les raies spectrales  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  ne possèdent pas la même largeur.

Connaissant les limites  $l_1$  et  $l_2$  du pic de Bragg, nous pouvons estimer le bruit de fond avec une bonne précision. L'expression de l'intensité intégrée, qui dépend aussi de ces limites, est donnée par :

$$I = I_{mes} - I_{bruit} = \sum_{i=1}^{96} (I_i - B_i). \quad (\text{I-A-8})$$

ou encore :

$$I = \sum_{i=1}^{96} C_i I_i \quad (\text{I-A-9})$$

$$\text{où } C_i = \begin{cases} 1 & \text{si } l_1 < i < l_2 \\ -\frac{mp}{96 - mp} & \text{sinon} \end{cases}$$

Les termes  $mp$  et  $96-mp$  sont respectivement le nombre de pas entre et hors les limites  $l_1$  et  $l_2$  (dans le cas d'un diffractomètre Nonius CAD4). Le rapport  $\frac{mp}{96-mp}$  donne une moyenne du

bruit de fond sur la totalité du profil.

I-A-4-2) Limites du pic :

Les limites du pic de Bragg sont évaluées par la méthode de Lehmann et Larsen [9] adaptée par Blessing, Coppens et Becker [15] pour les études de diffraction des rayons X. Cette méthode est basée sur le minimum de  $\frac{\sigma(I)}{I}$ , ce critère est représenté de façon qualitative sur la figure I-A-8.

Le critère de  $\frac{\sigma(I)}{I}$  minimum se traduit par :

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{\sigma(I)}{I} \right) = -\frac{\sigma(I)}{I^2} \cdot \frac{dI}{dx} + \frac{1}{I} \cdot \frac{d\sigma(I)}{dx} = 0. \quad (\text{I-A-10})$$

$$\text{donc } \frac{dI}{dx} = \frac{I}{\sigma(I)} \cdot \frac{d\sigma(I)}{dx} > 0.$$

Ainsi ce n'est pas le maximum de  $I$  qui doit correspondre à  $\frac{dI}{dx} = 0$  puisque  $\frac{dI}{dx}$  est toujours strictement positif.

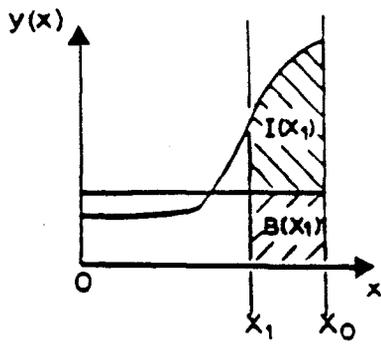
En ce sens, cette méthode aboutit à de très bons résultats pour des réflexions bien centrées ayant un bon rapport signal sur bruit. Cependant, elle surestime souvent les réflexions dont l'intensité est faible.

I-A-4-3) Centre du pic :

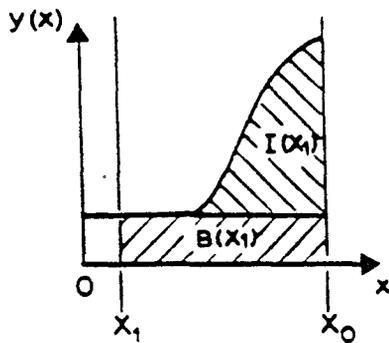
Les positions des centres des pics sont estimées par une procédure de "troncation" similaire à celle décrite par Ladell, Parrish et Taylor [13].

Le centre du pic de Bragg est calculé par :

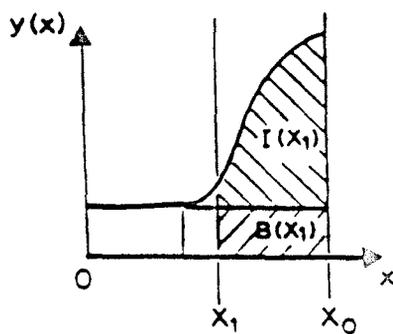
$$x_0 = \frac{\int_{x_1}^{x_2} x p(x) dx}{\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx} \cong \frac{\sum_{x_1}^{x_2} x p(x)}{\sum_{x_1}^{x_2} p(x)} \quad (\text{I-A-11})$$



Les limites sont étroites, par conséquent  $\frac{\sigma(I)}{I}$  est très grand car l'intensité intégrée est faible.



Contrairement au cas précédent, les limites sont très larges donc  $\frac{\sigma(I)}{I}$  est grand du fait que  $\sigma(I)$  est grand.



Limites de Lehmann et Larsen donnant un  $\frac{\sigma(I)}{I}$  minimum.

Figure I-A-8 :

Critère de Lehmann-Larsen.

où  $p(x)$  représente l'intensité relative au pic de Bragg et qui s'exprime par :  $p(x) = y(x) - b(x)$ .  $y(x)$  est le taux de comptage obtenu par une rotation du cristal et  $b(x)$  est le bruit de fond continu qui est obtenu par :  $b(x) = b_0 + b_1x$ . Les coefficients  $b_0$  et  $b_1$  sont estimés en ajustant  $y(x)$  par une ligne droite au sens des moindres carrés dans le premier et le dernier dixième du profil total. Les limites d'intégration  $x_1$  et  $x_2$  sont choisies telles que  $p(x) \geq 2\sigma[p(x)]$ .

#### I-A-4-4) Largeur de la raie :

La largeur  $W_i$  de la raie est déterminée à partir des limites du pic et de son centre. Cette largeur sera calculée par :  $W_i = |l_i - x_{0i}|$ .

Les termes  $l_i$  et  $x_{0i}$  représentent respectivement les limites et les centres des pics relatifs à  $K\alpha_1$  ( pour  $i = 1$  ) et à  $K\alpha_2$  ( pour  $i = 2$  ).

Par la suite, nous utiliserons les valeurs  $W_i$  comme étant des informations observées  $W_{i,obs}$  afin de fixer un modèle de raies par affinement par moindres carrés. Le but sera donc de minimiser le facteur suivant :

$$\Delta_i = \left[ \frac{\sum_{obs} (W_{i,obs} - W_{i,cal})^2}{N_{obs} - N_{par}} \right]^{1/2} \quad (\text{I-A-12})$$

$N_{obs}$  : est le nombre de réflexions utilisées dans le calcul ( réflexions choisies de manière à avoir un bon rapport signal sur bruit ).

$N_{par}$  : est le nombre de paramètres affinés.

$W_i$  : sont données dans les équations précédentes.

Notons que le facteur  $\Delta_i$  est calculé pour chaque demi-largeur de base.

Les valeurs des coefficients des matrices d'orientation et des tenseurs calculés sont reportées dans le tableau I-A-2. Nous précisons qu'un modèle de raie lorentzien a été utilisé à petits et à grands angles. Les éléments diagonaux des tenseurs  $Q$  sont plus importants que les termes non diagonaux. Nous remarquons que certains éléments  $Q_{ij}$  ( $i \neq j$ ) sont non négligeables, d'où un effet anisotrope des orientations des blocs.

## I-A-5) CORRECTIONS APORTEES AUX INTENSITES INTEGREES :

### I-A-5-1) Correction de Lorentz-polarisation :

Les intensités diffractées sont dans un calcul préalable, corrigées du phénomène de Lorentz-polarisation. Cette correction comprend deux termes : le facteur de Lorentz " $L$ " et le facteur de polarisation " $P$ ".

Le facteur de Lorentz, dans le cas où le cristal tourne d'un angle  $d\theta = \omega dt$ , rend compte du fait que les noeuds du réseau réciproque rencontrent la sphère d'Ewald avec des vitesses différentes. Ce facteur s'exprime par :

$$L_i = \frac{1}{\sin 2\theta_i} \quad (\text{I-A-13})$$

Lorsque le faisceau incident est réfléchi sur un plan réticulaire, il subit une polarisation. Les proportions de l'intensité, dans le faisceau incident, des composantes polarisées dans le plan des rayons incident et diffracté et dans le plan perpendiculaire, sont différentes. Le facteur de polarisation s'écrit sous la forme :

$$P_i = \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_i}{1 + \cos^2 2\theta_m} \quad (\text{I-A-14})$$

$\theta_i$  et  $\theta_m$  étant respectivement les angles de Bragg de la réflexion et du monochromateur.

$$R_{diff}(\text{matrice d'orientation du diffractomètre}) = \begin{pmatrix} 0.001105 & 0.030636 & 0.126817 \\ 0.079525 & 0.079667 & -0.018286 \\ -0.093952 & 0.067764 & -0.036182 \end{pmatrix}$$

$$R_{cal}(\text{matrice d'orientation calculée}) = \begin{pmatrix} 0.001296 & 0.030642 & 0.126958 \\ 0.079420 & 0.079720 & -0.018499 \\ -0.094022 & 0.067736 & -0.035933 \end{pmatrix}$$

$$Q_1(\text{tenseur de la 1}^{\text{ère}} \text{ partie du pic}) = \begin{pmatrix} 0.0409 & -0.0039 & 0.0211 \\ -0.0039 & 0.0371 & -0.0106 \\ 0.0211 & -0.0106 & 0.0425 \end{pmatrix}$$

$$\Delta_1 = 0.057^\circ$$

$$R_1 = 0.176$$

$$Q_2(\text{tenseur de la 2}^{\text{ème}} \text{ partie du pic}) = \begin{pmatrix} 0.0507 & -0.0048 & 0.0215 \\ -0.0048 & 0.0371 & -0.0072 \\ 0.0215 & -0.0072 & 0.0432 \end{pmatrix}$$

$$\Delta_2 = 0.068^\circ$$

$$R_2 = 0.288$$

$$R_i = \left( \sum (W_{i,obs} - W_{i,cal})^2 / \sum W_{i,obs}^2 \right)^{1/2}$$

$N_{obs} = 1793$  : nombre de réflexions utilisées pour le calcul de  $W$ .

$N_{par} = 7$  : nombre de paramètres utilisés dans l'affinement.

Tableau I-A-2 :

Matrices d'orientation  $R$  et tenseurs  $Q$  du cristal.

Ainsi, pour obtenir des intensités correctes, nous appliquons l'inverse du facteur de Lorentz-polarisation "  $LP$  " aux intensités mesurées.

L'intensité corrigée s'écrit alors :

$$I_i(LP) \cong \frac{I_i}{L_i P_i} \quad (\text{I-A-15})$$

L'erreur commise sur  $I$  est donnée par :

$$\sigma(I(LP)) = \frac{\Delta\theta}{n} \sum_{l_1}^{l_2} \sigma^2(I_i(LP)) + I^2(LP) \frac{2\sigma^2(\theta)}{(\Delta\theta)^2} \quad (\text{I-A-16})$$

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

#### I-A-5-2) Remise à l'échelle des intensités diffractées :

Pendant l'expérience de diffraction, il est essentiel de vérifier la stabilité des intensités mesurées. A cet effet, cinq réflexions choisies au préalable comme référence ont été mesurées toutes les deux heures. Ces réflexions nous permettront de déduire un facteur de remise à l'échelle, à partir de leur évolution au cours du temps, ainsi nous connaissons la valeur de l'intensité d'une réflexion donnée à un instant  $t$  s'il n'y avait pas eu de variation.

L'intensité d'une réflexion de référence ( $i$ ) varie et peut être approchée par une fonction  $f_i(t)$  dépendant du temps. Cette dernière est ajustée par un polynôme d'ordre  $n$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ).

$$f_i(t) = \sum_{n=0}^3 a_{in} t^n \quad (\text{I-A-17})$$

où  $a_{in}$  sont les coefficients du polynôme.

La variance de  $f_i$  est donnée par :

$$\sigma^2(f_i) = \sum_{n=0}^3 \sum_{m=0}^3 t^{m+n} \text{cov}(a_{im}, a_{in}) \quad (\text{I-A-18})$$

L'inverse du facteur d'échelle moyen est donnée par une moyenne pondérée :

$$\bar{f} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i f_i}{\sum_{i=1}^N w_i} \quad (\text{I-A-19})$$

où  $N$  est le nombre de réflexions de référence et  $w_i$  est choisi inversement proportionnel à la variance de  $f_i$  :  $w_i = \frac{1}{\sigma^2(f_i)}$ .

La variance de  $\bar{f}$  s'écrit alors :

$$\sigma^2(\bar{f}) = \frac{\sum_{i=1}^N w_i^2 \sigma^2(f_i)}{\left( \sum_{i=1}^N w_i^2 \right)^2} \quad (\text{I-A-20})$$

et peut être aussi estimée par :

$$\sigma^2(f) = \frac{1}{N-1} \cdot \left( \frac{\sum_{i=1}^N w_i (f_i - \bar{f})^2}{\sum_{i=1}^N w_i} \right) \quad (\text{I-A-21})$$

L'intensité ainsi remise à l'échelle s'écrira :  $I_{\text{corrigée}} = \frac{I}{\bar{f}}$

L'erreur commise sur  $I_{\text{corrigée}}$  est donnée par :

$$\sigma^2(I_{\text{corrigée}}) = \frac{[\sigma^2(I(LP)) + p^2 I(LP)]}{\bar{f}^2} + \left(\frac{I(LP)}{\bar{f}}\right)^2 \cdot \sigma^2(\bar{f}) \quad (\text{I-A-22})$$

où  $p$  est le facteur d'instabilité expérimentale :

$$p^2 = \frac{\sum (I_o - I_c)^2 - \sum \sigma^2(I_o)}{\sum I_o^2} \quad (\text{I-A-23})$$

avec  $I_o$  et  $I_c$  qui représentent les intensités observée et corrigée respectivement.

Le tableau I-A-3 rassemble les coefficients  $a_{in}$  définis précédemment et le facteur d'instabilité expérimentale pour chaque réflexion de contrôle.

$h \ k \ l$	$a_o$	$a_1 \times 10^{-4}$	$a_2 \times 10^{-6}$	$a_3 \times 10^{-9}$	$p$
4 -2	0.998	0.744	-0.306	0.000	0.01284
0 3 -5	0.998	1.370	-0.828	0.971	0.00778
5 -11 1	1.020	-0.644	-0.158	0.000	0.00935
-1 -3 5	1.000	0.622	-0.303	0.000	0.00284
8 -8 2	1.020	-1.170	0.000	0.000	0.00890

Tableau I-A-3 :

Coefficients des polynômes et facteur d'instabilité des réflexions de référence.

I-A-5-3) Moyenne des réflexions équivalentes :

Notons qu'il est très intéressant d'enregistrer les réflexions équivalentes d'une réflexion donnée et d'en faire une moyenne, ceci permettant de minimiser les erreurs aléatoires. L'intensité moyenne  $I_{moy}$  des réflexions équivalentes d'intensité  $I_i$  sera donnée par :

$$I_{moy} = \frac{\sum_{i=1}^N W_i I_i}{\sum_{i=1}^N W_i} \quad (\text{I-A-24})$$

avec  $W_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$  et  $N$  le nombre de réflexions équivalentes.

Le critère du rejet d'une intensité  $I_i$  lors du calcul de la moyenne est :

$$|I_{moy} - I_i| > A \quad \text{où} \quad A = \max(C_1 I_{moy}, C_2 \sigma_{ext}, C_3 \sigma(I_i), C_4 \sigma_{int})$$

Les constantes  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$  prennent respectivement les valeurs généralement utilisées 0.05, 3.29, 2.58 et 1.00.

$\sigma_{ext}$  et  $\sigma_{int}$  représentent respectivement la variance basée sur l'estimation de l'erreur expérimentale externe et la variance basée sur la cohérence interne entre les intensités  $I_i$ .

$$\sigma_{ext}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N W_i \sigma^2(I_i)}{\sum_{i=1}^N W_i} = \frac{N}{\sum_{i=1}^N W_i} \quad (\text{I-A-25})$$

$$\sigma_{int}^2 = \frac{N}{N-1} \cdot \frac{\sum_{i=1}^N W_i (I_i - I_{moy})^2}{\sum_{i=1}^N W_i} \quad (\text{I-A-26})$$

Ainsi, après avoir effectué la moyenne des réflexions équivalentes, nous obtenons des facteurs résiduels qui permettent de juger la qualité de cette moyenne. Ces facteurs sont exprimés par :

$$R(I) = \frac{\sum_{i=1}^N |I_i - I_{moy}|}{\sum_{i=1}^N I_i}, \quad R_2(I) = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (I_i - I_{moy})^2}{\sum_{i=1}^N I_i^2} \right]^{1/2}, \quad wR(I) = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N W_i (I_i - I_{moy})^2}{\sum_{i=1}^N W_i I_i^2} \right]^{1/2}$$

et sont reportés dans le tableau I-A-4 en fonction de  $s = \frac{\sin \theta}{\lambda}$ .

	$R$	$R_2$	$wR$	Nombre de réflexions	Nombre de réflexions uniques
Toutes les réflexions (non pondérées)	0.0140	0.0147	0.0230	8890	3724
Toutes les réflexions (pondérées)	0.0137	0.0138	0.0227	8883	3724
$s < 0.50$	0.0104	0.0132	0.0155	1830	546
$0.50 < s < 0.65$	0.0195	0.0206	0.0266	1432	679
$0.65 < s < 0.80$	0.0171	0.0170	0.0252	2661	1070
$0.80 < s < 0.90$	0.0324	0.0300	0.0423	2078	998
$0.90 < s < 1.00$	0.0288	0.0299	0.0374	882	431

**Tableau I-A-4 :**

Facteurs d'accord après la moyenne des réflexions équivalentes.

I-A-5-4) Analyse de la variance :

Après avoir effectué la moyenne des intensités des réflexions équivalentes, il est nécessaire d'étudier la variation du rapport  $r(I,s) = \frac{\sigma_{int}}{\sigma_{ext}}$  en fonction de  $I$  et de  $s = \frac{\sin \theta}{\lambda}$ .

Cette analyse permet de comparer ces deux estimations de l'écart-type pour chaque réflexion.

Pour corriger la variance de l'intensité mesurée, quantité fondamentale qui sera utilisée comme facteur de pondération  $\left( W_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)} \right)$  dans les affinements que nous serons amenés à

effectuer, nous exprimerons le rapport  $r(I,s)$  sous une forme quadratique par rapport aux variables normalisées  $\Gamma$  et  $s'$  données par :

$$\Gamma = \frac{I - I_0}{\sigma(I_0)} \quad \text{et} \quad s' = \frac{s - s_0}{\sigma(s_0)}$$

où  $I_0$  est la valeur moyenne de  $I$  et  $\sigma(I_0)$  sa variance. nous obtenons alors :

$$r(\Gamma, s') = a_{11} \cdot \Gamma^2 + a_{22} \cdot s'^2 + a_{33} + 2a_{12} \cdot \Gamma \cdot s' + 2a_{13} \cdot \Gamma + 2a_{23} \cdot s' \quad (\text{I-A-27})$$

Les coefficients  $a_{ij}$  sont évalués par la méthode des moindres carrés. Pour l'étude de notre composé ces coefficients prennent les valeurs suivantes :

$a_{11} = 0.258 \cdot 10^{-6}$
$a_{22} = -0.140 \cdot 10^{-1}$
$a_{33} = 1.470$
$a_{12} = 0.365 \cdot 10^{-3}$
$a_{13} = -0.512 \cdot 10^{-3}$
$a_{23} = -0.264$

### I-A-5-5) Correction du phénomène d'extinction [16] :

L'extinction est un phénomène qui contribue beaucoup à l'évaluation quantitative de la densité de charge. Son influence est décrite comme étant un affaiblissement des réflexions généralement fortes dû à une atténuation de l'intensité du faisceau incident le long du trajet à travers l'échantillon.

L'expression ( I-A-5-a ) du pouvoir réflecteur  $Q_{R-X}$  a été obtenue en appliquant la théorie cinématique pour un cristal idéal. Dans un cristal réel ces hypothèses peuvent se trouver en défaut et des corrections doivent être apportées.

L'extinction peut se rencontrer sous deux formes : l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

#### I-A-5-5-1) Extinction primaire :

C'est un phénomène associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires ne dépassent pas quelques secondes d'arc. Pour un tel cas, la théorie cinématique doit être remplacée par la théorie dynamique. Selon cette dernière, un état d'interférence s'établit entre les ondes incidentes et les ondes diffusées, constituant ainsi un système couplé. Par contre, pour la théorie cinématique, seules les ondes diffusées par le cristal interfèrent.

La théorie dynamique rejoint la théorie cinématique pour des volumes  $V$  du cristal infiniment petit. Ainsi, nous définissons une longueur appelée distance d'extinction par :

$$\Lambda = \frac{v}{r_e \cdot P \cdot \lambda} \cdot \frac{1}{|F|} \quad (\text{I-A-28})$$

Les quantités  $v$ ,  $r_e$ ,  $P$ ,  $\lambda$  et  $F$  ont été définies précédemment ( § I-A-2 ).

Soit  $t$  l'épaisseur d'un cristallite parfait du cristal, deux cas peuvent être distingués :

- $t \ll \Lambda$  : la théorie cinématique s'applique.
- $t \gg \Lambda$  : les effets dynamiques sont très importants, donc seule l'épaisseur  $\Lambda$  du cristal parfait participe à la diffraction.

Nous remarquerons que cette épaisseur  $\Lambda$  dépend du module du facteur de structure.

Si  $\rho$  est l'intensité intégrée donnée par la théorie dynamique et  $\rho_k$  celle correspondant à la théorie cinématique (équation I-A-4), le facteur d'extinction primaire  $y_p$  sera défini alors par :

$$y_p = \frac{\rho}{\rho_k} \quad (\text{I-A-29})$$

Le facteur  $y_p$  ne diffère notablement de la valeur unité que pour les réflexions très fortes.

#### I-A-5-5-2) Extinction secondaire :

Le couplage entre les ondes incidente et diffractée existant dans la théorie dynamique, existe également dans la théorie cinématique. La différence réside dans le fait que dans la théorie dynamique, ce couplage a lieu entre les amplitudes des ondes, tandis que dans la théorie cinématique, il s'effectue entre les intensités et conduit au phénomène d'extinction secondaire caractérisé par un facteur  $y_s$  (facteur d'extinction secondaire).

#### ♦ *Expression du coefficient d'extinction :*

Considérons une section du cristal ( fig. I-A-9 ) parallèle au plan  $(\bar{u}_I^0, \bar{u}_D^0)$  de la figure I-A-4. Un point M quelconque du cristal est repéré par ses coordonnées  $(x_1, x_2)$  par rapport à  $\bar{u}_I^0$  et  $\bar{u}_D^0$ . Soit  $I_o$ , l'intensité du faisceau incident en M et  $I$  celle du faisceau réfléchi en ce point.

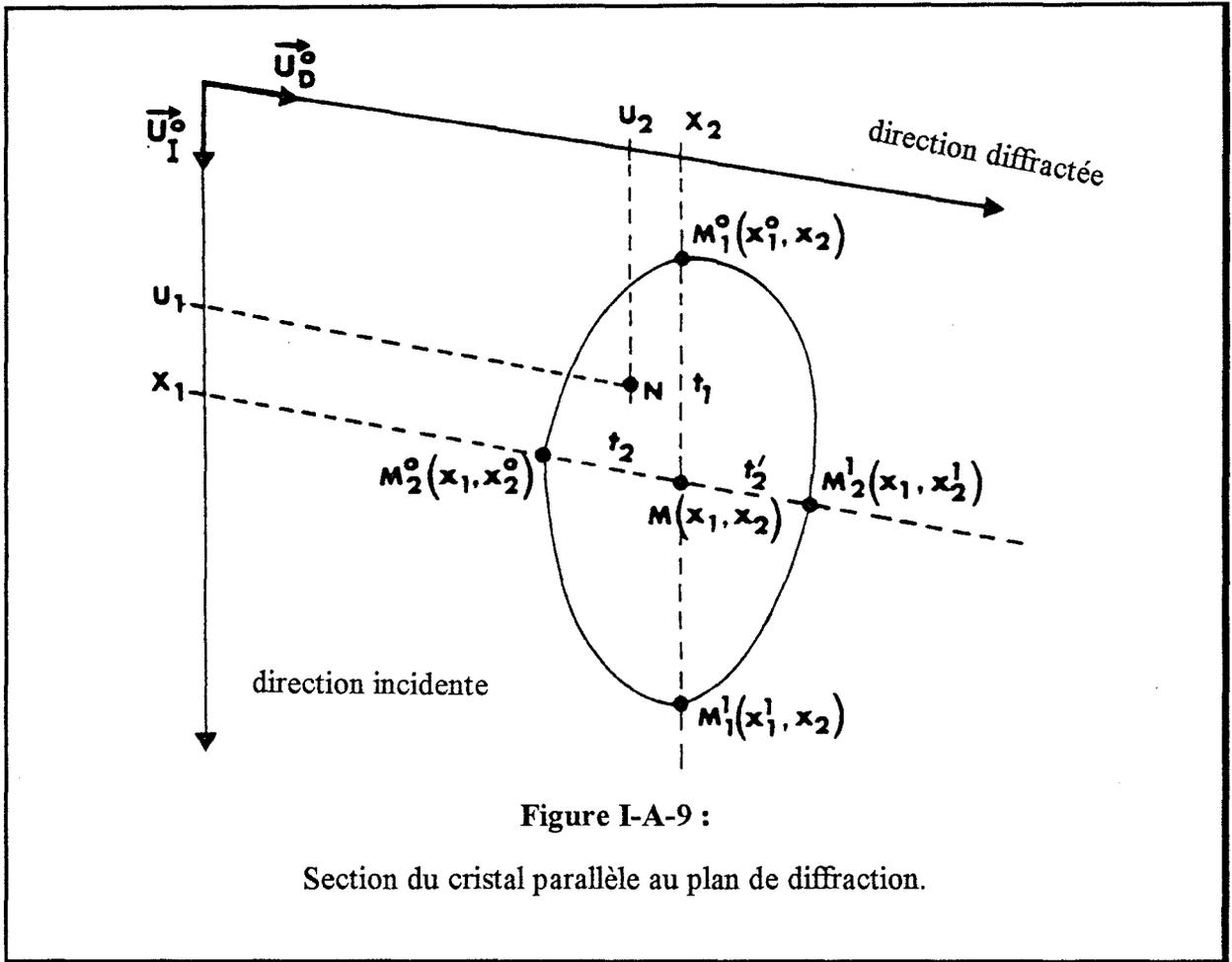


Figure I-A-9 :

Section du cristal parallèle au plan de diffraction.

Les conditions aux limites étant :

$$\begin{cases} I_0 = I_i & \text{pour } x_1 = x_1^0 & (\text{point } M_1^0) \\ I = 0 & \text{pour } x_2 = x_2^0 & (\text{point } M_2^0) \end{cases}$$

Le pouvoir réflecteur  $\sigma$  par unité de volume est défini par :

$$\sigma(\varepsilon_1) = \frac{1}{v \cdot I_i} \cdot P_k(\varepsilon_1) \quad (\text{I-A-30})$$

où  $P_k(\varepsilon_1)$  est donné par l'équation ( I-A-3 )

Les taux de variation  $\frac{\partial I_0}{\partial x_1}$  et  $\frac{\partial I}{\partial x_2}$  sont donnés par :

$$\frac{\partial I_0}{\partial x_1} = -\sigma(I_0 - I) \quad (\text{I-A-31-a})$$

$$\frac{\partial I}{\partial x_2} = -\sigma(I - I_0) \quad (\text{I-A-31-b})$$

de sorte que : 
$$\frac{\partial I_0}{\partial x_1} + \frac{\partial I}{\partial x_2} = 0$$

Cette dernière relation exprime la conservation de l'énergie au cours du transfert d'intensités.

La résolution des équations ( I-A-31 ) permet d'obtenir la puissance  $P(\varepsilon_1)$  reçue par le détecteur soit :

$$P(\varepsilon_1) = \sigma(\varepsilon_1) \int_v I_0(x_1, x_2) \cdot \exp(-\sigma' x_2) \cdot dv \quad (\text{I-A-32})$$

où  $I_0(x_1, x_2)$  est l'intensité du faisceau incident au point M de coordonnées  $x_1, x_2$  dont l'expression est :

$$I_0(x_1, x_2) = I_i e^{-\sigma x_1} + \sigma^2 e^{-\sigma(x_1+x_2)} \cdot \int_{x_1^0}^{x_1} du_1 \cdot \int_{u_2^0}^{x_2} I_0(u_1, u_2) e^{\sigma(u_1+u_2)} du_2 \quad (\text{I-A-33})$$

Les trajets  $t_1$  et  $t'_2$  sont illustrés sur la figure I-A-9. Les coordonnées  $u_1$  et  $u_2$  sont relatives à un point N situé avant le point M.

L'équation ( I-A-33 ) permet le passage de  $I_0(N)$  à  $I_0(M)$  quand un seul processus de rediffraction se produit. En réalité, il se produit plusieurs fois en tous les points situés en amont du point M et l'équation ( I-A-33 ) doit être appliquée de manière itérative pour obtenir  $I_0(M)$ .

La quantité  $I_o(M)$  étant connue,  $P(\varepsilon_1)$  est calculable. Sa valeur diffère de la puissance cinématique  $P_k(\varepsilon_1)$  à cause du phénomène d'extinction secondaire, ainsi nous définissons le facteur :

$$\phi(\sigma(\varepsilon_1)) = \frac{P(\varepsilon_1)}{P_k(\varepsilon_1)} = \frac{P(\varepsilon_1)}{v \cdot I_i \cdot \sigma(\varepsilon_1)} \quad (\text{I-A-34})$$

$\phi(\sigma)$  joue un rôle semblable à celui du facteur d'extinction  $y$  relatif aux intensités intégrées, et on montre que :

$$y = \frac{1}{Q} \int \sigma \cdot \phi(\sigma) \cdot d\varepsilon_1 \quad (\text{I-A-35})$$

La connaissance de  $\phi(\sigma)$  et  $\sigma$  permet la correction d'extinction pour un cristallite idéal.

◆ *Extinction dans un cristal mosaïque :*

Le modèle du cristal mosaïque décrit le cristal comme étant un ensemble de petits blocs cristallins (cristallites). Ces derniers présentent les uns par rapport aux autres des faibles désorientations se traduisant par des écarts  $\delta$  à l'angle d'incidence  $\varepsilon_1$ .

Soit  $W(\delta)$  la distribution des cristallites, la quantité  $\sigma(\varepsilon_1)$  doit être remplacée par  $\bar{\sigma}(\varepsilon_1)$  définie par :

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}(\varepsilon_1) &= \int \sigma(\varepsilon_1 + \delta) W(\delta) d\delta \\ &= \sigma * W \end{aligned} \quad (\text{I-A-36})$$

La fonction de distribution peut être soit une gaussienne, soit une lorentzienne :

\* Pour une distribution gaussienne :  $W_G(\delta) = g \cdot \sqrt{2} \cdot \exp(-2\pi^2 g^2 \delta^2)$

$$\text{donc } \bar{\sigma}_G(\varepsilon_1) = Q \cdot \alpha_G \cdot e^{-\pi^2 \alpha_G^2 \varepsilon_1^2} \quad (\text{I-A-37})$$

$$\text{où } \alpha_G = \frac{\langle \alpha \rangle}{\sqrt{1 + \frac{\langle \alpha \rangle^2}{2g^2}}} \quad \text{avec } \langle \alpha \rangle = \langle \ell \rangle \cdot \frac{\sin 2\theta}{\lambda}$$

$\langle \ell \rangle$  étant la valeur moyenne de l'épaisseur  $\ell$  du cristal traversée par le faisceau réfléchi.

\* Pour une distribution lorentzienne :  $W_L(\delta) = \frac{2g}{1 + (2\pi \delta g)^2}$

$$\text{ce qui conduit à : } \bar{\sigma}_L(\varepsilon_1) = \frac{\frac{4}{3} \cdot Q \cdot \alpha_L}{1 + \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \alpha_L \cdot \varepsilon_1\right)^2} \quad (\text{I-A-38})$$

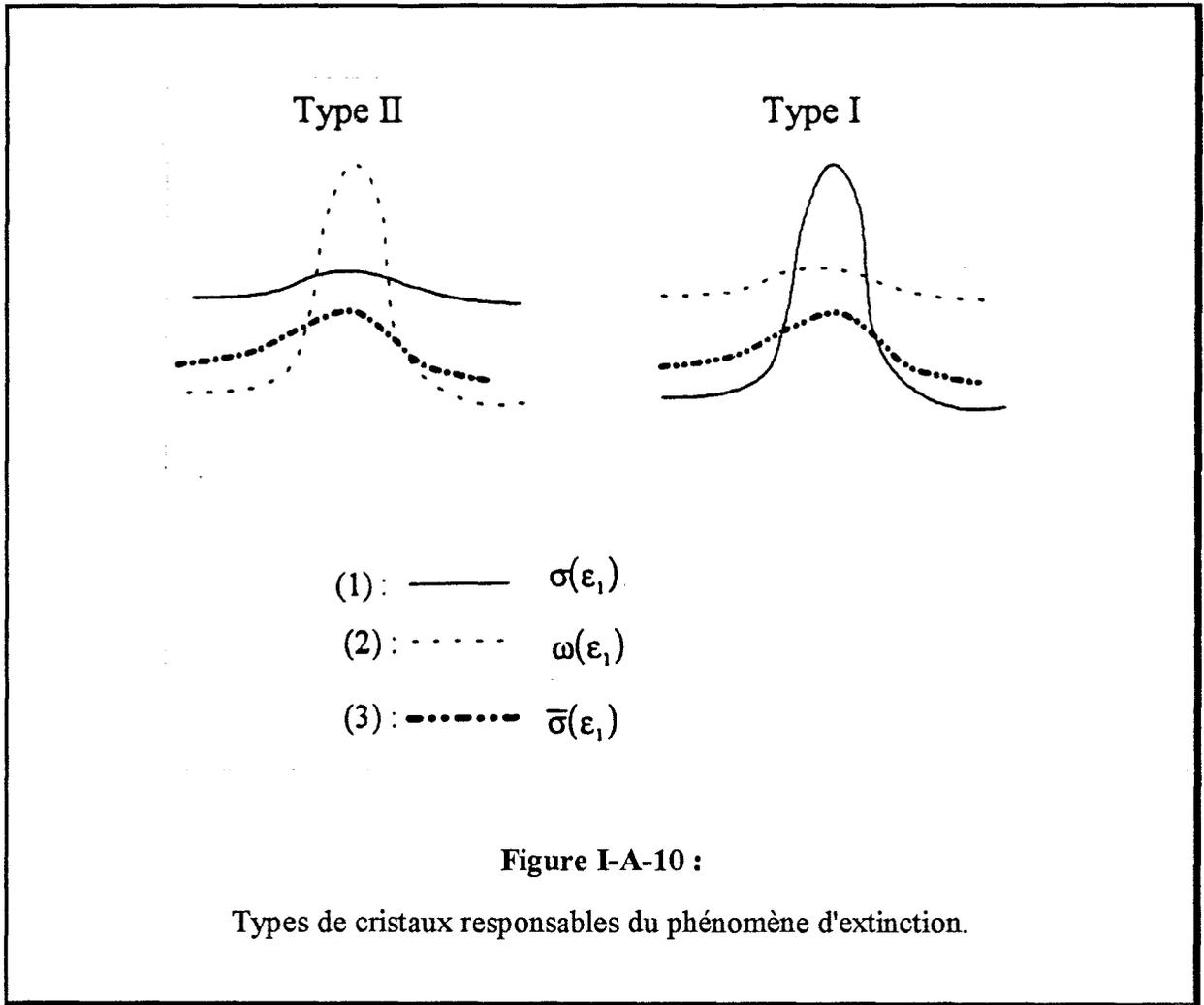
$$\text{où } \alpha_L = \frac{\langle \alpha \rangle}{1 + \frac{2\langle \alpha \rangle}{3g}}$$

Nous pouvons distinguer deux types différents de cristaux, correspondant aux causes du phénomène d'extinction secondaire, qui contribuent à l'élargissement de la raie : autrement dit soit c'est la distribution  $W(\varepsilon_1)$  qui l'emporte sur  $\sigma(\varepsilon_1)$  et par conséquent  $\bar{\sigma}(\varepsilon_1)$  se réduit à  $W(\varepsilon_1)$  il s'agit du "type I", soit c'est l'inverse qui se produit et dans ce cas  $\bar{\sigma}(\varepsilon_1)$  se réduit à  $\sigma(\varepsilon_1)$  ce qui correspond au "type II". Ces dernières explications sont illustrées sur la figure I-A-10.

Pour trouver  $y$  à partir de l'équation ( I-A-35 ); il faut calculer  $\phi(\bar{\sigma})$ . Becker et Coppens [17] proposent l'approximation :

$$\phi(\bar{\sigma}) = \frac{1}{V} \cdot \int_V \exp[-\bar{\sigma}(t_1 + t_2)] \cdot J_0(2i\bar{\sigma}\sqrt{t_1 t_2}) \cdot dV \quad (\text{I-A-39})$$

où  $J_0$  est la fonction de Bessel d'ordre zéro.



En intégrant numériquement avec une grille de Gauss, ces auteurs montrent que  $y_s$  est une fonction de  $X_{G,L}$  et de  $\theta$ .

$$y_s = \left[ 1 + 2X_{G,L} + \frac{A_{G,L}(\theta) \cdot X_{G,L}^2}{1 + B_{G,L}(\theta) \cdot X_{G,L}} \right]^{1/2} \quad (\text{I-A-40})$$

où  $X_{G,L} = \frac{2}{3} \cdot Q \cdot \alpha_{G,L} \cdot \langle T \rangle$

$\langle T \rangle$  étant le trajet moyen dans le cristal. Les quantités  $A_{G,L}(\theta)$  et  $B_{G,L}(\theta)$  sont ajustées sur les valeurs de  $y_s$  et sont représentées approximativement par des polynômes du premier ou du second ordre en  $\cos(2\theta)$ .

I-A-5-6) Correction de l'absorption :

Un faisceau de rayons X ou de neutrons est absorbé par la matière. Dans l'approximation des interactions faibles, la variation d'intensité du faisceau sur une distance  $dl$  parcourue dans le cristal suit la loi :

$$\frac{dI}{I} = -\mu \cdot dl \quad (\text{I-A-41})$$

où  $\mu$  est le coefficient linéaire d'absorption.

En intégrant l'équation ( I-A-41 ), nous obtenons :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu l) \quad (\text{I-A-42})$$

Cette dernière relation reflète la décroissance de l'intensité du faisceau incident en fonction du trajet  $l$  parcouru dans le cristal.

Le coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  est calculé à partir des coefficients massiques d'absorption  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ , tabulés et relatifs à chaque atome de type  $i$  et il s'exprime sous la forme suivante :

$$\mu = \rho \sum_{i=1}^n f_i \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (\text{I-A-43})$$

où  $\rho$  est la masse volumique et  $f_i$  est la fraction de masse de l'élément  $i$  dans la maille.

Pour un cristal de volume  $V$ , à chaque élément de volume  $dV$  correspond un premier trajet  $l_1$  pour le faisceau incident entre le point d'entrée dans le cristal et la position  $\bar{r}$  de  $dV$ , et un second trajet  $l_2$  pour le faisceau réfléchi entre  $dV$  et le point de sortie du cristal ( fig. I-A-11 ).

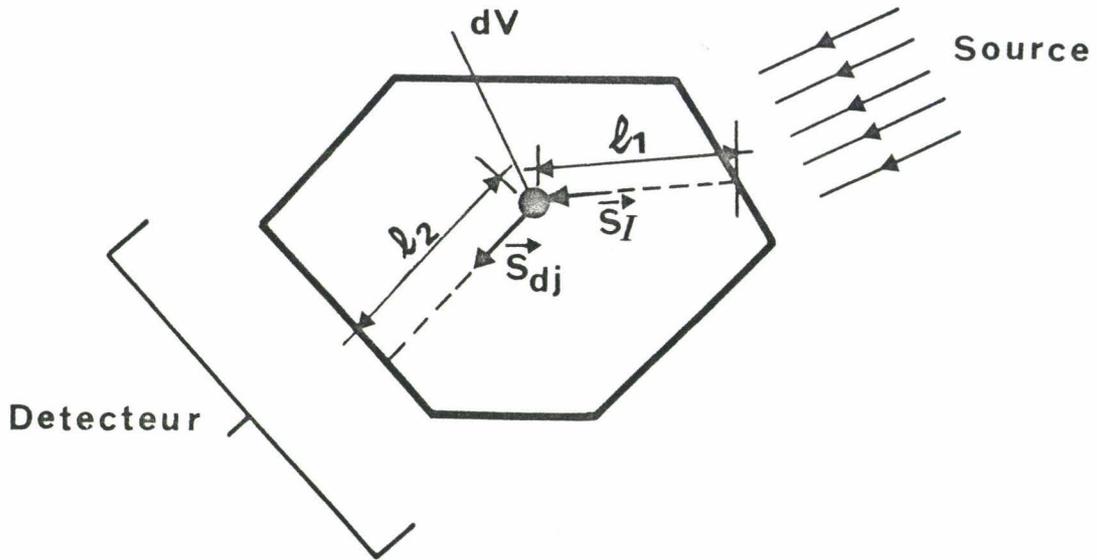


Figure I-A-11 :

Trajets des faisceaux incident et diffracté dans un cristal

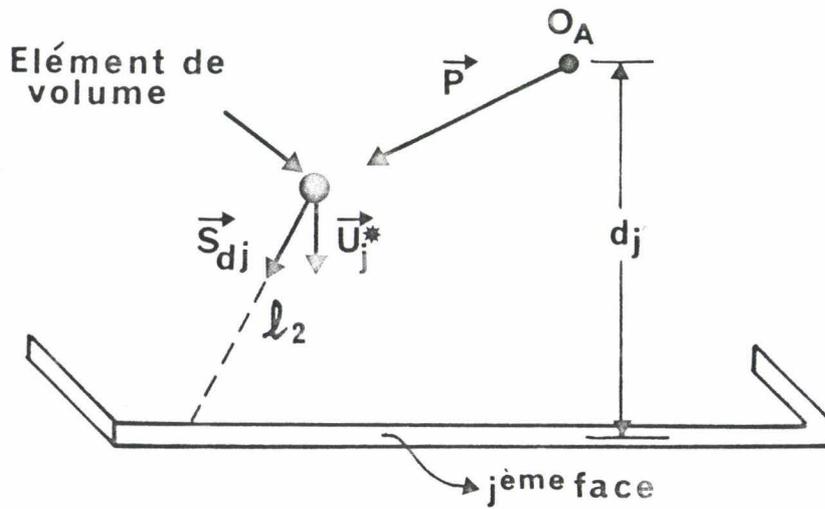


Figure I-A-12 :

Distance  $d_j$  à la  $j^{\text{ème}}$  face à partir d'une origine  $O_A$ .

Le facteur de transmission correspondant est  $\exp(-\mu(l_1 + l_2))$ . Pour tout le cristal ce facteur est :

$$A(\mu) = \int_V \exp(-\mu(l_1 + l_2)) \cdot \frac{dV}{V} \quad (\text{I-A-44})$$

où  $\frac{dV}{V}$  représente la fraction de cristal associée à la valeur  $\exp(-\mu(l_1 + l_2))$ .

En tenant compte de l'absorption, le pouvoir réflecteur ( équations I-A-5-a et I-A-5-b ) du cristal par unité de volume devient :

$$Q(\mu) = A(\mu) \cdot Q \quad (\text{I-A-45})$$

Soit le vecteur  $\vec{P}$  d'origine  $O_A$  et d'extrémité l'élément de volume  $dV$ , le faisceau diffracté est spécifié par le vecteur  $\vec{S}_{d_j}$ ,  $d_j$  est la distance perpendiculaire de l'origine  $O_A$  à la  $j^{\text{ème}}$  face du cristal ( fig. I-A-12 ). Les parcours  $l_1$  et  $l_2$  sont donnés par :

$$l_j = \frac{d_j - \vec{P} \cdot \vec{U}_j^*}{\vec{S}_{d_j} \cdot \vec{U}_j^*} \quad (\text{I-A-46})$$

$\vec{U}_j^*$  est le vecteur unitaire dans la direction perpendiculaire à la  $j^{\text{ème}}$  face.

Deux méthodes de calcul du facteur de transmission  $A(\mu)$  sont employées pour des échantillons de forme quelconque :

- Une méthode analytique [18-19] qui est basée sur la décomposition de l'échantillon polyédrique convexe en polyèdres élémentaires convexes; ces derniers sont à leur tour décomposés en tétraèdres. Le facteur  $A(\mu)$  sera tout simplement obtenu par une sommation sur les facteurs  $A^t(\mu)$  associés à chaque tétraèdre.

- Une méthode numérique [20] qui est basée sur la méthode d'intégration de Gauss. La sommation porte sur une grille de points  $G$  non équidistants et dont l'espacement est plus faible au voisinage des faces et des coins du cristal, en rapport avec les fortes variations de trajets dans ces zones. A chaque point  $G$  correspond un poids  $W_G$  lié au volume élémentaire qu'il représente. Le facteur de transmission est alors :

$$A(\mu) = \frac{\sum_G W_G \cdot \exp(-\mu(l_1 + l_2))}{\sum_G W_G} \quad (\text{I-A-47})$$

La méthode analytique s'est avérée plus rigoureuse que la méthode numérique, cependant elle présente un temps de calcul plus long. Une étude comparative entre les deux méthodes [21] sur différents cristaux a montré que la méthode numérique donnait des résultats satisfaisants pour des dimensions acceptables de grilles de Gauss.

***PARTIE B***

***DIFFRACTION NEUTRONIQUE***



## **INTRODUCTION :**

Dans le cas des rayons X, l'interaction de l'onde électromagnétique a lieu essentiellement avec le cortège électronique des atomes, alors que dans le cas des neutrons, deux types d'interactions prépondérantes interviennent :

- ◆ Lorsque le système étudié ne comporte ni moment ni champ magnétique, le neutron n'interagit qu'avec les noyaux des atomes : il s'agit alors de l'interaction nucléaire.
- ◆ Dans le cas d'un système comprenant un champ magnétique ou des atomes porteurs de moment magnétique, le spin du neutron intervient et il faut alors rajouter à l'interaction nucléaire une interaction magnétique.

La mesure des facteurs de structure, en diffusion de rayons X, ne permet pas de déterminer avec précision la position des atomes légers d'un motif contenant des atomes lourds. Par exemple pour un motif hydrogéné, la diffusion des rayons X risque d'être insensible aux protons. Cette détermination est par contre parfaitement possible en diffusion de neutrons où l'interaction se fait avec les noyaux des atomes.

Le nombre d'atomes d'hydrogène dans la molécule de 2A5NPLT étant important (11 atomes d'hydrogène), nous avons été amenés à effectuer une expérience de diffraction neutronique pour mieux les localiser. Cette expérience a été réalisée au Laboratoire Léon Brillouin au C.E.N.-Saclay sur le diffractomètre 5C2 avec la collaboration de messieurs Werner Paulus et Alain Cousson.

Cette partie du chapitre sera donc consacrée à la description de cette expérience et de l'aspect théorique des interactions neutron-matière.

## I-B-1) DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

### I-B-1-1) La source de neutrons thermiques :

Certains atomes lourds comme l'uranium peuvent subir une fission et libérer de l'énergie et des neutrons. Les neutrons, créés lors d'une telle réaction, sont ralentis par un certain nombre de chocs avec des atomes lourds et leur énergie est ramenée dans la gamme des énergies thermiques. Ce ralentissement se produit à travers un modérateur à basse température ( source froide ) ou un modérateur à haute température ( source chaude ) [22].

La vitesse des neutrons thermiques est telle que leur énergie cinétique est égale à  $k_B \cdot T$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzman ( $k_B = 1.37 \cdot 10^{-10} \text{ erg / deg}$ ). La longueur d'onde de Broglie associée au neutron en mouvement est [23] :

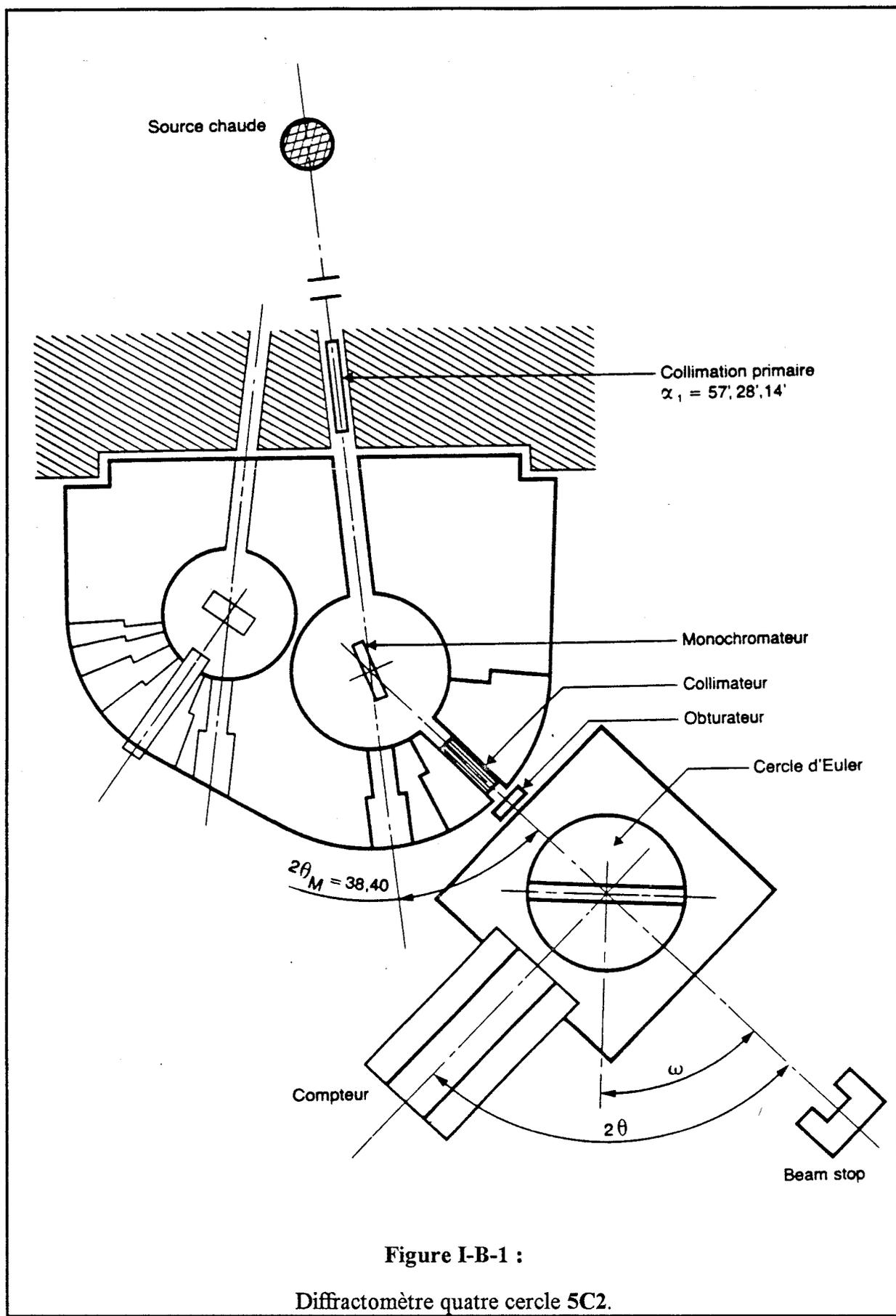
$$\lambda = \frac{h}{m_n \cdot v} = \frac{h}{(2m_n \cdot k_B \cdot T)^{1/2}} \quad (\text{I-B-1})$$

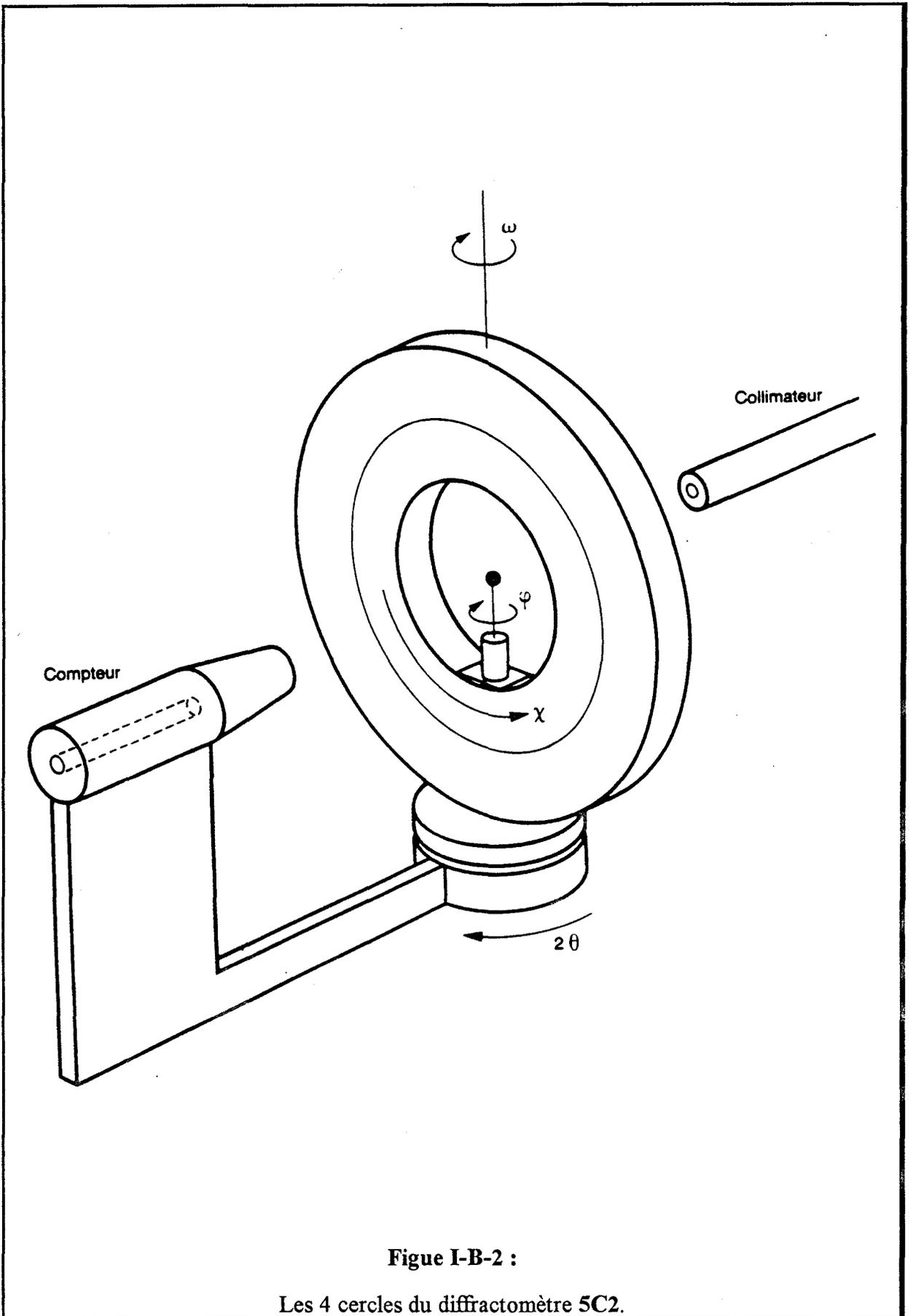
où  $m_n = 1.67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$  ( masse du neutron )  
 $h = 6.62 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$  ( constante de Planck )  
 $v$ : vitesse des neutrons

Les longueurs d'onde utilisées en diffraction neutronique sont comprises entre 0.5 et 10 Å et sont donc du même ordre de grandeur que celles de la diffraction des rayons X; ce qui explique le fait que nous trouvons les mêmes phénomènes de diffraction dans les deux cas. Il est à noter que l'origine de ces phénomènes est complètement différente.

### I-B-1-2) Diffractomètre quatre cercles "5C2" [24] :

Le diffractomètre 4 cercles ( fig. I-B-1 ) permet d'orienter un cristal de façon quelconque par rapport au faisceau incident. Il permet de mesurer des intensités diffractées pour l'évaluation des facteurs de structure.





Ce diffractomètre est utilisé pour l'étude des structures cristallines ou magnétiques, ainsi que celle des transitions de phase. Par son installation sur une source chaude, constituée par un bloc de graphite, il permet d'obtenir des informations à grands transferts de moment utiles pour l'évaluation des paramètres de vibrations thermiques.

Définition des 4 cercles ( fig. I-B-2 ) :

- Cercle  $\phi$  : Le support de l'échantillon tourne autour de son axe passant par l'échantillon.
- Cercle  $\chi$  : Le support de l'échantillon tourne dans le plan du cercle autour d'un axe horizontal passant par l'échantillon.
- Cercle  $\omega$  : L'ensemble des cercles  $\omega$  et  $\chi$  tourne autour d'un axe vertical.
- Cercle  $2\theta$  : Le détecteur tourne autour du même axe vertical.

I-B-1-3) La détection :

Tous les détecteurs de neutrons utilisent les effets secondaires produits par l'absorption d'un neutron par un atome. Les particules créées après absorption du neutron sont détectées par l'ionisation d'un gaz, ou par la lumière provoquée dans un scintillateur.

Pour le diffractomètre que nous avons utilisé, le compteur est constitué de deux électrodes placées dans un gaz "BF<sub>3</sub>" et soumises à une différence de potentiel. Les particules ionisantes créées par la réaction nucléaire perdent leur énergie en ionisant le gaz. Les électrons sont collectés alors directement sur l'anode.

## I-B-2) DIFFRACTION DES NEUTRONS THERMIQUES [16,22]:

### I-B-2-1) Interactions neutron-noyau :

Le neutron est une particule neutre , de spin  $\frac{1}{2}$  ( en unité  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ), et dont le moment magnétique est directement opposé au spin. Dans le cas où le moment magnétique des électrons d'un atome est nul, le neutron pénètre profondément dans l'atome et donc n'interagira qu'avec le noyau et le potentiel d'interaction neutron-noyau est donné par :

$$V(\vec{r} - \vec{R}_k) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \cdot a_k \cdot \delta(\vec{r} - \vec{R}_k) \quad (\text{I-B-2})$$

avec  $\vec{R}_k$  : vecteur de position du noyau k.

C'est un potentiel, à très courte portée, caractérisé par la longueur de diffusion  $a_k$  du noyau et qui dépend de la nature du noyau et de son spin.

### I-B-2-2) Interactions magnétiques où le neutron intervient par son spin :

Le spin par rapport à son axe Oz, peut valoir  $+\frac{1}{2}$  ( *spin up* ) ou  $-\frac{1}{2}$  ( *spin down* ). Le neutron peut alors interagir, soit avec le spin du noyau ou celui des électrons, soit avec le moment magnétique orbital des électrons.

A la température de nos expériences, le comportement des spins d'un groupe de noyaux est de type paramagnétique.

Considérons un système monoisotopique de N noyaux de spin I et plaçons nous dans l'hypothèse générale où ni le faisceau de neutrons, ni les noyaux du système ne sont polarisés. Il n'y a donc pas de corrélation ( il y a incohérence ) entre les états de spin I des différents noyaux.

Dans les calculs d'interactions ( spin-neutron  $\bar{\sigma}$  et spin-noyau  $\bar{I}$  ) de moments magnétiques, on considère le moment résultant  $\bar{S} = \bar{\sigma} + \bar{I}$  dont l'état ( + ) correspond aux spins parallèles et l'état ( - ) correspond aux spins antiparallèles. A ces deux états correspondent deux longueurs de diffusion  $a_k^+$  et  $a_k^-$ , dont les probabilités sont respectivement  $p_+$  et  $p_-$ . Le nombre total d'états de spin est  $2(2I+1)$  alors que le nombre d'états ( + ) est  $2(I+1)$  et que le nombre d'états ( - ) est  $2I$ ; nous avons alors :

$$p_+ = \frac{I+1}{2I+1} \quad \text{et} \quad p_- = \frac{I}{2I+1} \quad (\text{I-B-3})$$

En l'absence de champ magnétique extérieur, les spins des noyaux seront distribués au hasard. Cette distribution engendre des sections efficaces totales cohérente  $\sigma_c$  et incohérente  $\sigma_i$  données par :

$$\begin{aligned} \sigma_c &= 4\pi \cdot a_{k,c}^2 \\ \sigma_i &= 4\pi \cdot a_{k,i}^2 \end{aligned} \quad (\text{I-B-4})$$

où la longueur de diffusion cohérente  $a_{k,c}$  est égale à :

$$a_{k,c} = p_+ a_k^+ + p_- a_k^- \quad (\text{I-B-5})$$

La longueur de diffusion incohérente  $a_{k,i}$ , ne pouvant contribuer aux phénomènes d'interférence aux raies de Bragg, est définie par :

$$\begin{aligned} a_{k,i}^2 &= p_+ p_- (a_k^+ - a_k^-)^2 \\ &= \frac{I(I+1)}{(2I+1)^2} \cdot (a_k^+ - a_k^-)^2 \end{aligned} \quad (\text{I-B-6})$$

Dans les molécules où tous les électrons sont appariés, il n'existe ni moments magnétiques, ni moments de spin et les interactions correspondantes sont ignorées. Nous nous placerons dans cette hypothèse pour le cristal 2A5NPLT, avec une diffusion purement nucléaire.

Lorsque le système est composé de plusieurs noyaux, outre l'incohérence de spin, il faut tenir compte de l'incohérence isotopique due à la répartition au hasard dans le cristal des différents isotopes  $\alpha$  d'un élément chimique. La longueur de diffusion cohérente définie par une valeur moyenne de  $a_{k,c}$  est :

$$b_{k,coh} = \langle a_{k,c} \rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha,k} \cdot a_{k,c} \quad (\text{I-B-7})$$

où  $C_{\alpha,k}$  est l'abondance isotopique pour un noyau  $k$ , qui vérifie la condition suivante :

$$\sum_{\alpha} C_{\alpha,k} = 1 \quad (\text{I-B-8})$$

De nouveau, nous nous retrouvons en présence d'une longueur de diffusion incohérente dont l'expression représente l'écart quadratique moyen de  $a_{k,c}$ , soit :

$$\begin{aligned} b_{k,inc}^2 &= \langle a_{k,c}^2 \rangle - \langle a_{k,c} \rangle^2 \\ &= \sum_{\alpha} C_{\alpha,k} a_{k,c}^2 - b_{k,coh}^2 \end{aligned} \quad (\text{I-B-9})$$

Nous pouvons ainsi définir une longueur de diffusion incohérente globale  $B_{k,inc}$  par l'expression suivante :

$$(B_{k,inc})^2 = b_{k,inc}^2 + \langle a_{k,i}^2 \rangle \quad (\text{I-B-10})$$

Les valeurs des longueurs de diffusion peuvent varier considérablement d'un isotope à l'autre comme c'est le cas pour l'hydrogène dont les isotopes sont en proportions infimes à l'état naturel. La forte diffusion incohérente de cet élément est alors essentiellement une incohérence de spin.

$$\begin{aligned} B_{H,inc} &= 2.52 F \quad (1 \text{ Fermi} = 10^{-12} \text{ cm}) \\ \text{et } \sigma_i &= 4\pi(B_{H,inc})^2 = 79.8 \text{ barns} \end{aligned}$$

En fait ce calcul n'est valable que pour l'atome libre alors que pour un atome lié, un terme correctif  $\left(\frac{A}{A+1}\right)^2$  doit être apporté ( $A$  : masse atomique). Cette forte diffusion incohérente présente un grand obstacle dans des expériences telles que les mesures de phonons par diffusion inélastique cohérente; en effet, lorsque le nombre d'atomes d'hydrogène par molécule est important, le signal est de l'ordre du bruit de fond à cause de la diffusion incohérente. Ce bruit de fond présent également en diffractométrie, s'avère moins gênant car les intensités des raies sont plus élevées.

Dans le cas de la diffraction élastique cohérente par un cristal, le nombre de neutrons  $dn$  reçus par unité de temps et par unité de surface est donné par :

$$\frac{dn}{dS} = \frac{I_0}{R^2} \cdot N^2 \cdot |F(\vec{S})|^2 \cdot \Delta(\vec{S} - \vec{H}) \quad (\text{I-B-11})$$

avec  $I_0$  : flux de neutrons incidents par  $\text{cm}^2$ .

$R$  : distance échantillon-compteur.

$N$  : nombre de mailles du cristal.

$$\text{Pour } \vec{S} = \vec{H}, \quad \Delta(\vec{S} - \vec{H}) = 1$$

$$\text{et } F(\vec{H}) = \sum_k b_k \cdot T_k \cdot \exp(i2\pi \vec{H} \cdot \vec{R}_k) \quad (\text{I-B-12})$$

Eu égard au caractère quasi-ponctuel de l'interaction neutron-noyau, la longueur de diffusion  $b_k$  peut être considérée comme une constante indépendante de  $|\vec{S}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ . Elle est soit positive, soit négative et varie sans aucune loi systématique d'un élément du tableau de Mendeleev à l'autre, ainsi un élément lourd peut avoir une longueur de diffusion inférieure à celle d'un élément léger.

Contrairement à la diffraction cohérente, la diffusion élastique incohérente est distribuée de manière continue dans toutes les directions de l'espace indépendamment de l'orientation du

crystal, et participe au bruit de fond. Le nombre de neutrons par unité de temps et de surface est donné par :

$$\frac{dn_{inc}}{dS} = \frac{I_0}{R^2} \cdot \sum_k (B_{k,inc})^2 \cdot T_k^2 \quad (\text{I-B-13})$$

### **I-B-3) CONDITIONS EXPERIMENTALES :**

Le cristal utilisé dans notre expérience provient du Laboratoire de Cristallographie de l'Université Joseph Fourier de Grenoble. Les dimensions de notre échantillon ( 1.2 x 2.5 x 5.5 mm ) conviennent au domaine d'homogénéité du faisceau de neutrons incidents. L'indexation des faces a été confirmée par le dessin en perspective du cristal ( fig. I-B-3 ). Les distances des faces à partir de l'origine sont reportées dans le tableau I-B-1.

Le faisceau de neutrons incidents (  $\lambda = 0.8308 \text{ \AA}$  ) provient d'un monochromateur au cuivre, raie ( 2 2 0 ), en position de transmission de Laue. Nous avons effectué les mesures à la même température que pour l'expérience de diffraction des rayons X ( 122 K ); la stabilité observée de la température est de l'ordre de  $\pm 1\text{K}$  ( sur les 15 jours de l'expérience ).

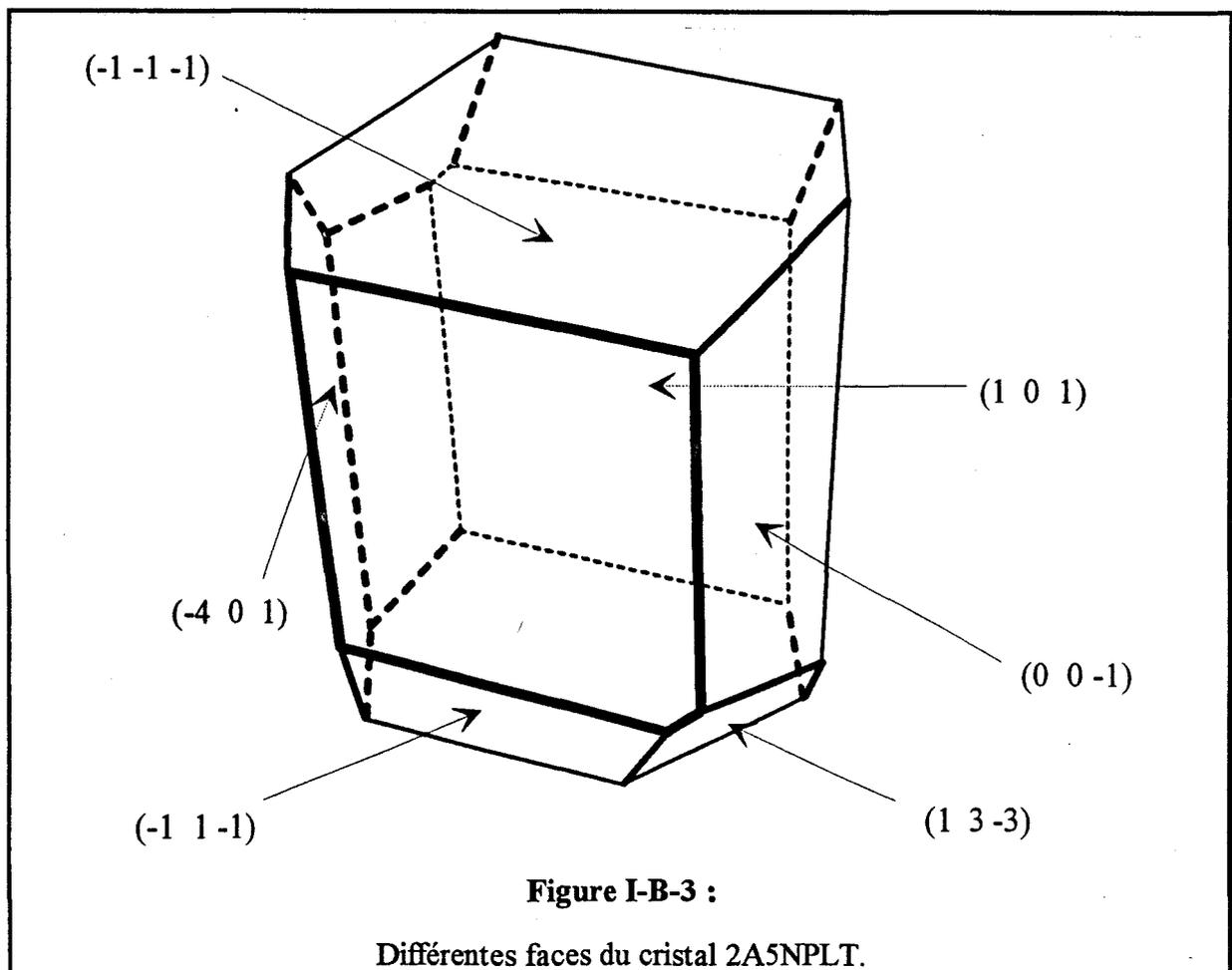
En utilisant les sections efficaces tabulées [23] correspondant aux atomes liés, nous avons calculé le coefficient d'absorption linéaire pour la molécule de 2A5NPLT :  $\mu = 1.42 \text{ cm}^{-1}$ . La détermination expérimentale de  $\mu$  a été effectuée en mesurant les intensités d'un fin pinceau de neutrons avec et sans échantillon :  $\mu_{exp} = 1.58 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\lambda = 0.83081 \text{ \AA}$ .

A partir des paramètres de la maille déterminés par diffraction des rayons X, l'angle de Bragg des réflexions les plus intenses peut être calculé et les rotations  $\omega$  du cristal et  $2\theta$  du compteur déterminées. Les angles  $\chi$  et  $\varphi$  pour deux réflexions, obtenus en les faisant varier au hasard ( mais en s'aidant de la forme du cristal et de l'indexation de ces faces ), permettent de déterminer une matrice d'orientation UB. Cette dernière, introduite dans le programme de pilotage du diffractomètre, permet alors de positionner le cristal pour une réflexion ( h k l ) quelconque.

Face (h k l)	Distance ( cm )
1 0 1	0.055
-1 0 -1	0.055
-4 0 1	0.125
4 0 -1	0.125
0 0 1	0.095
0 0 -1	0.095
1 3 -3	0.147
-1 -3 3	0.147
1 -1 1	0.104
-1 1 -1	0.104
1 1 1	0.104
-1 -1 -1	0.104

Tableau I-B-1 :

Faces du cristal et leur distance par rapport à l'origine.



18 réflexions ont ainsi servi à affiner la matrice  $UB$  égale à :

$$UB = \begin{pmatrix} 0.079663 & 0.013993 & 0.110154 \\ -0.010867 & 0.108198 & -0.013797 \\ -0.093196 & -0.000767 & 0.073630 \end{pmatrix}$$

3553 réflexions ont été mesurées avec :  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-7 \leq k \leq 14$  et  $-12 \leq l \leq 11$  et  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\max} = 0.8138 \text{ \AA}^{-1}$ . Après avoir moyenné les intensités des réflexions équivalentes et

enlevé celles mal mesurées, 2483 réflexions indépendantes ont été retenues pour les affinements par moindres carrés.

Pendant la durée de cette expérience, nous avons suivi l'évolution de l'intensité de deux réflexions de référence ( 2 0 0 ) et ( 0 0 2 ) et nous n'avons pas observé de variations significatives.

Les paramètres de la maille cristalline sont reportés dans le tableau I-B-2.

a (Å)	8.189 (8)
b (Å)	9.165 (8)
c (Å)	7.566 (8)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	97.23 (8)
$\gamma$ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	563.48
Z	2

**Tableau I-B-2 :**

**Paramètres de la maille.**

***Références bibliographiques  
du premier chapitre***

- [1] A. Guinier  
Théorie et Technique de la Radiocristallographie (1965).
- [2] Manuel d'utilisation du diffractomètre CAD4  
Enraf-Nonius Delft, The Netherlands (1984).
- [3] P.J. Becker et P. Coppens  
Acta Cryst. A30, 129 (1974).
- [4] P. Coppens et W.C. Hamilton  
Acta Cryst. A26, 71 (1970).
- [5] H.D. Flack et M.G. Vincent  
Acta Cryst., A35, 795 (1979).
- [6] S. Harkema, J. Dann, G.J. Van Hummel et J.A. Reuvers  
Acta Cryst., A36, 433 (1980).
- [7] Tables Internationales X-Ray, n° IV Cryst., Vol. III  
Kynoch Press, Birmingham (1962).
- [8] J. Zyss, R. Masse, M. Bagieu-Beucher et J.P. Levy  
Adv. Mater., Vol. 5, n° 2, 120-124 (1993).

- [9] M.S. Lehmann et F.K. Larsen  
Acta Cryst., 7, 488 (1974).
- [10] R.H. Blessing  
Cryst. Rev., Vol. 1, 3-58 (1987).
- [11] L.E. Alexander  
J. Appl. Phys., 21, 126-136 (1950).
- [12] L.E. Alexander et G.S. Smith  
Acta Cryst., 15, 983-1004 (1962).
- [13] J. Ladell, W. Parrish et J. Taylor  
Acta Cryst., 12, 561-567 (1959).
- [14] J. Ladell et N. Spielberg  
Acta Cryst., 21, 103-118 (1966)
- [15] R.H. Blessing, P. Coppens et P.J. Becker  
J. Appl. Cryst., 7, 488-492 (1974).
- [16] L. Devos  
Thèse d'Etat soutenue à l'Université des Sciences et Techniques de Lille  
N° d'ordre 546 (1982).
- [17] P.J. Becker et P. Coppens  
Acta Cryst., A31, 417 (1975).

- [18] J. De Meulenaer et H. Tompa  
Acta Cryst., 19, 1014-1018 (1965).
- [19] N.W. Alcock  
Crystallographic Computing, Ed. F.R. Ahmed, S.R. Hall and C.P. Huber  
Munksraard, Copenhagen (1970).
- [20] P. Coppens, L. Leiserowitz et D. Rabinovich  
Acta Cryst., 18, 1035-1038 (1965).
- [21] P. Coppens  
Crystallographic Computing, Ed. F.R. Ahmed, S.R. Hall and C.P. Huber  
Munksraard, Copenhagen (1970).
- [22] Introduction à la Spectrométrie Neutronique  
cours donnés au CEN-Saclay, Septembre-Octobre 1974.
- [23] G.E. Bacon  
Neutron Diffraction, Oxford, The Clarendon Press, 1955.
- [24] Description des équipements autour du réacteur Orphee  
Janvier 1987, Laboratoire Léon Brillouin, CEN-Saclay.



## ***CHAPITRE DEUXIEME***

***ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE***



## INTRODUCTION :

L'analyse de la densité électronique des composés cristallins a connu depuis quelques années un essor considérable. L'augmentation de la précision des résultats obtenus, grâce à l'utilisation des diffractomètres automatiques, permet de mettre en évidence les pics de densité électronique des liaisons et des doublets libres. Une telle étude exige une détermination précise des positions atomiques et des paramètres d'agitation thermique.

Les figures II-1 et II-2 montrent que pour les intensités des réflexions d'indices élevés, lesquelles sont mesurées au delà de  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = 0.55 \text{ \AA}^{-1}$ , le facteur de diffusion  $f_v(\vec{H})$  de la couche de valence tend vers des valeurs faibles; seule la diffusion des électrons du coeur contribue à localiser correctement les atomes.

Le fait que les atomes d'hydrogène ne possèdent qu'un seul électron, représente un obstacle dans les affinements en hauts indices. Par ailleurs, le nuage électronique d'un atome d'hydrogène engagé dans une liaison est plus contracté que pour un atome isolé, correspondant ainsi à un facteur de diffusion plus étendu en fonction de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ . Cependant, la localisation des atomes d'hydrogène [1] peut être réalisable pour des valeurs élevées de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ .

Il est à noter que pour les molécules contenant plusieurs atomes d'hydrogène, la diffraction neutronique est un outil puissant permettant une meilleure précision sur les paramètres de ces atomes.

L'analyse de la densité électronique se fait dans un premier temps en considérant le modèle des atomes isolés sphériques. Dans une seconde étape, il faut tenir compte des interactions entre atomes engagés dans une molécule; plusieurs formalismes ont été conçus à cet effet :

- Modèle multipolaire de Stewart [2]
- Modèle de Hirshfeld [3-4]
- Formalisme kappa [5]
- Modèle multipolaire de Hansen-Coppens [6].

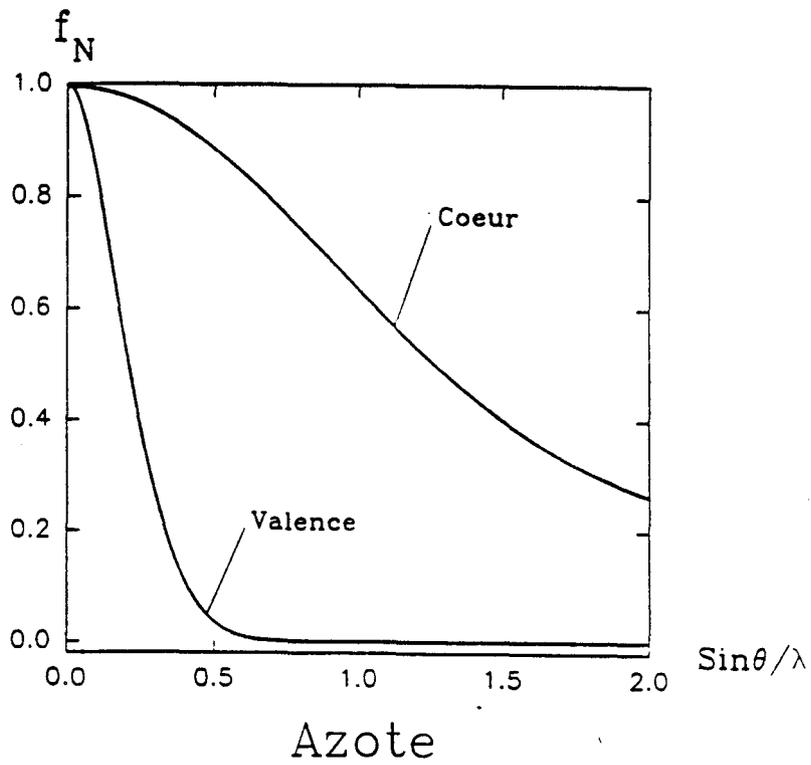
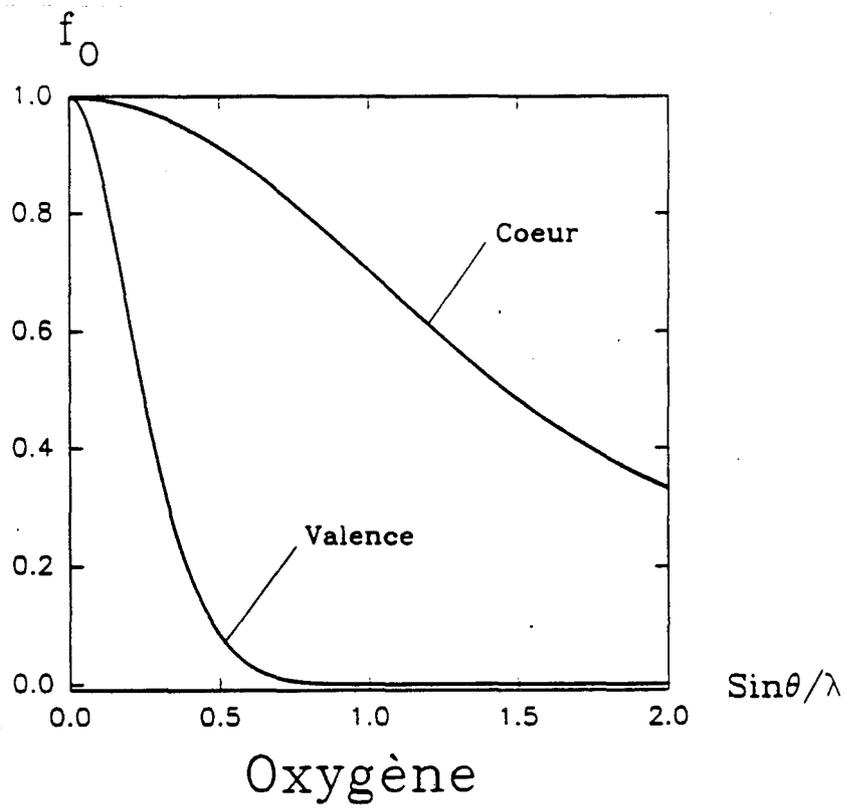


Figure II-1 :

Facteurs de diffusion normalisés des atomes d'oxygène et d'azote.

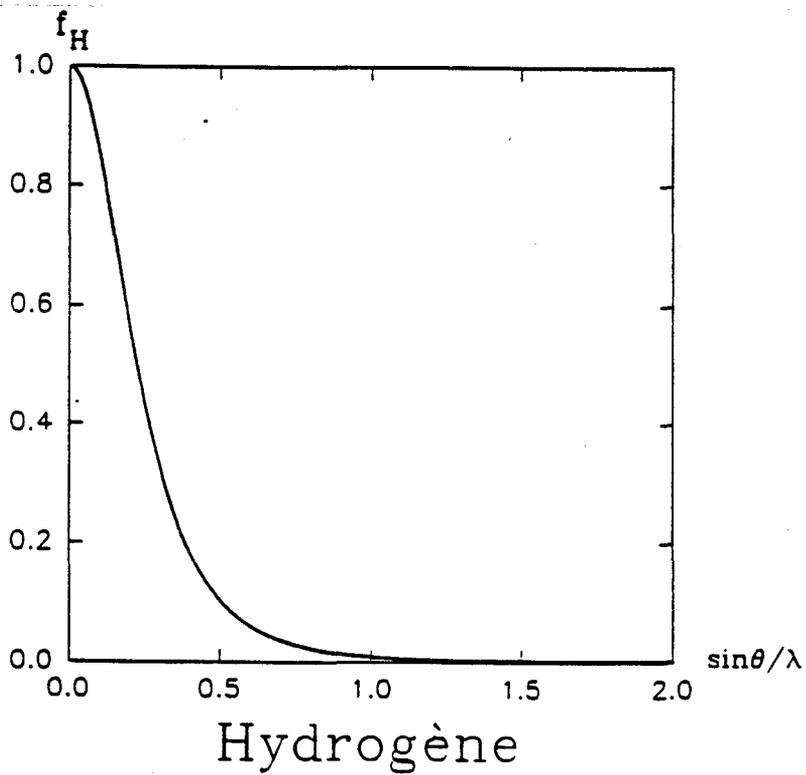
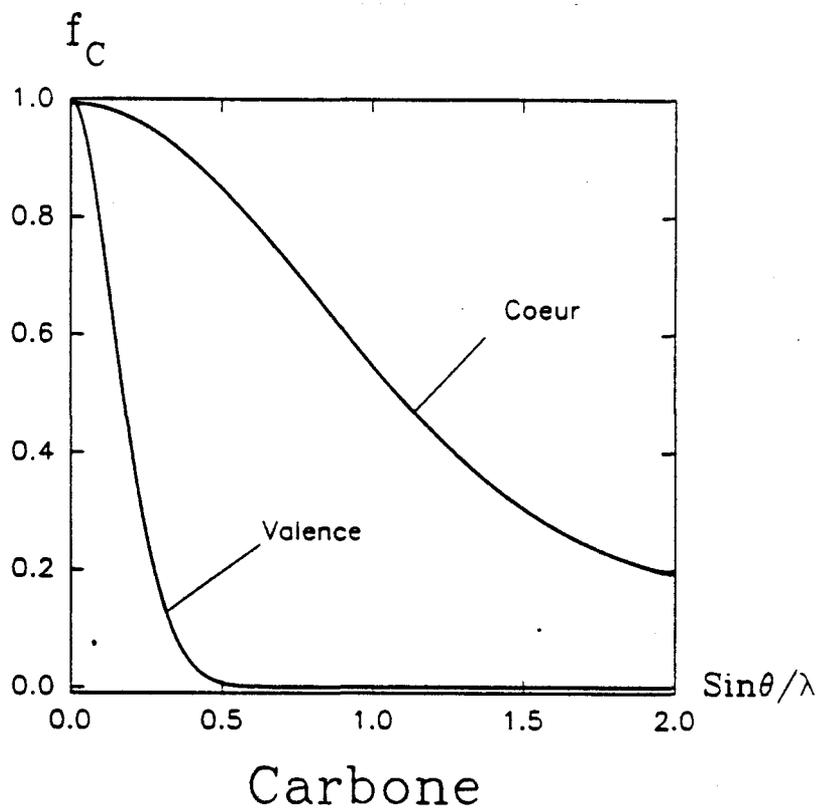


Figure II-2 :

Facteurs de diffusion normalisés des atomes de carbone et d'hydrogène.

## II-1) FACTEUR DE STRUCTURE :

A partir des facteurs de structure dont le module est déterminé expérimentalement, nous obtenons la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  en un point  $\vec{r}$  du cristal, moyennée par rapport à l'agitation thermique qui affecte les intensités observées. Une structure cristalline est décrite par cette fonction de répartition électronique dont les maxima repèrent les positions atomiques, elle est exprimée sous la forme d'une série de Fourier tridimensionnelle :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \cdot \exp[-i2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}] \quad (\text{II-1})$$

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

$$F(\vec{H}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \exp[i2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}] \cdot dV \quad (\text{II-2})$$

## II-2) FACTEUR DE DIFFUSION ATOMIQUE ET FACTEUR DE TEMPERATURE :

### II-2-1) Facteur de diffusion atomique :

Le modèle des atomes sphériques est le modèle de pseudo-atome le plus connu et utilisé, il permet de traiter aisément les résultats expérimentaux. L'idée consiste à décomposer la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  en une superposition de densités électroniques partielles relatives chacune à un noyau. Le pseudo-atome est alors défini comme étant composé d'un noyau et de son nuage électronique. Pour chaque pseudo-atome, la distribution électronique associée suit sans déformation le mouvement du noyau et elle est donnée, en un point  $\vec{r}$ , pour une position donnée des noyaux du système diffusant par :

$$\rho(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{k,l} \rho_k(\vec{r} - \vec{R}_{kl}) \quad (\text{II-3})$$

où  $\vec{R}$  représente l'ensemble des coordonnées instantanées des noyaux et  $\vec{R}_{kl}$  est le vecteur de position du noyau  $k$  dans la maille  $l$ .

Nous définissons alors, le facteur de diffusion relatif au pseudo-atome par :

$$f_k(\vec{H}) = \int_V \rho_k(\vec{r}_k) \exp[i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}] \cdot dV \quad (\text{II-4})$$

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

### II-2-2) Facteur de température :

Le facteur de température joue un rôle primordial dans la détermination de la densité électronique. En effet, tout cristal réel, présente à une température donnée un désordre dû à l'agitation thermique des atomes. Les vibrations de ces atomes autour de leurs positions d'équilibre font diminuer le facteur de structure.

Considérons l'hypothèse suivante :  $\vec{R}_{kl} = \vec{R}_k + \vec{R}_l + \vec{u}_{kl}$

Dans cette égalité  $\vec{R}_k$  est le vecteur de position moyenne du noyau  $k$  supposé le même dans toute la maille; le vecteur  $\vec{u}_{kl}$  définit le déplacement instantané du noyau  $k$  dans la maille  $l$  par rapport à sa position moyenne.

En tenant compte des équations II-2, II-3 et II-4, le facteur de structure devient :

$$F(\vec{H}) = \sum_k f_k(\vec{H}) \cdot \langle \exp(i2\pi\vec{H}\cdot\vec{u}_{kl}) \rangle \cdot \exp[i2\pi\vec{H}\cdot\vec{R}_k] \quad (\text{II-5})$$

En supposant le terme  $\langle \exp(i2\pi\vec{H}\cdot\vec{u}_{kl}) \rangle$  indépendant de la maille  $l$ , nous définissons le facteur de température  $T_k$  :

$$T_k = \langle \exp(i2\pi\vec{H}\cdot\vec{u}_{kl}) \rangle \quad (\text{II-6})$$

$$\text{Ainsi nous avons : } F(\vec{H}) = \sum_k f_k(\vec{H}) \cdot T_k \cdot \exp[i2\pi \vec{H} \cdot \vec{R}_k] \quad (\text{II-7})$$

Dans l'hypothèse harmonique du mouvement des noyaux ( mouvement de faibles amplitudes ), le facteur de température s'écrit :

$$T_k = \exp\left[-\frac{1}{2} \cdot \langle (2\pi \vec{H} \cdot \vec{u}_{kl})^2 \rangle\right] \quad (\text{II-8})$$

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

$$\vec{H} \cdot \vec{u}_{kl} = H_1 u_1 + H_2 u_2 + H_3 u_3 \quad (\text{II-9})$$

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

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

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

$$T_k = \exp\left(-2\pi^2 \vec{H}^t \cdot \vec{B}_k \cdot \vec{H}\right) \quad (\text{II-11})$$

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

$$\vec{B}_k = B_k \cdot \vec{I} \quad , \quad \text{où } \vec{I} \text{ est la matrice unité } 3 \times 3;$$

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

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

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

Exprimons maintenant  $\bar{H}$  et  $\bar{u}_{kl}$  respectivement dans les repères réciproque et direct :

$$\begin{aligned}\bar{H} &= H'_1 \bar{a}_1^* + H'_2 \bar{a}_2^* + H'_3 \bar{a}_3^* \\ \bar{u}_{kl} &= u'_1 \bar{a}_1 + u'_2 \bar{a}_2 + u'_3 \bar{a}_3\end{aligned}$$

où  $(H'_1, H'_2, H'_3)$  représentent les indices de Miller  $(h, k, l)$ .

Nous en déduisons :

$$\bar{H} \cdot \bar{u}_{kl} = H'_1 u'_1 + H'_2 u'_2 + H'_3 u'_3$$

$$\begin{aligned}\text{et } 2\pi^2 \cdot \langle (\bar{H} \cdot \bar{u}_{kl})^2 \rangle &= \sum_{ij} H'_i 2\pi^2 \langle u'_i \cdot u'_j \rangle H'_j \\ &= \sum_{ij} H'_i B'_{ij} H'_j\end{aligned}\quad (\text{II-13})$$

d'où l'expression du facteur de température

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

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

$$\begin{aligned}T_k &= \exp\left[-2\pi^2 (h^2 a_1^{*2} U_{11} + k^2 a_2^{*2} U_{22} + l^2 a_3^{*2} U_{33} \right. \\ &\quad \left. + 2hk a_1^* a_2^* U_{12} + 2kl a_2^* a_3^* U_{23} + 2hl a_1^* a_3^* U_{13})\right]\end{aligned}\quad (\text{II-15})$$

$$\text{avec } U_{ij} = \frac{\langle u'_i \cdot u'_j \rangle}{\bar{a}_i^* \cdot \bar{a}_j^*}$$

## II-3) DENSITE DE DEFORMATION EXPERIMENTALE :

### II-3-1) Méthode de la série différence X-N ou X-X<sub>HO</sub> :

La méthode de la série différence de Fourier permet de déterminer la densité  $\Delta\rho(\vec{r})$  à partir du modèle des atomes isolés ( modèle sphérique ), à condition de disposer des paramètres de position et de température non biaisés, provenant des mesures de diffraction neutronique ou de diffraction des rayons X à des angles élevés ( X<sub>HO</sub> : *high order data* ).

Le facteur de structure vrai de la diffraction est :

$$F_X = |F_X| \cdot \exp(i\phi_X) = |F_{obs}| \cdot \exp(i\phi_{obs}) \quad (\text{II-16})$$

où  $|F_{obs}|$  est déterminé à partir des intensités diffractées ( avec une certaine erreur ) et  $\phi_{obs}$  la phase correspondante non mesurable expérimentalement et qui pose donc le problème de sa détermination.

La densité de déformation  $\Delta\rho(\vec{r})$  s'écrit :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{pro}(\vec{r}) \quad (\text{II-17})$$

$\rho_{obs}(\vec{r})$  étant la densité dans le cristal et  $\rho_{pro}(\vec{r})$  est la densité de référence pour le procrystal.

La variation  $\Delta\rho(\vec{r})$  introduite par la liaison chimique des atomes dans la molécule s'exprime en fonction des facteurs de structure par :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left[ |F_{obs}(\vec{H})| \cdot e^{i\phi_{obs}} - |F_{pro}(\vec{H})| \cdot e^{i\phi_{pro}} \right] \cdot \exp(-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}) \quad (\text{II-18})$$

$$\text{où } F_{pro} = |F_{pro}| \cdot e^{i\phi_{pro}} = \sum_k f_k T_k \cdot \exp(-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r})$$

avec  $f_k$  : facteur de diffusion de l'atome isolé  $k$ .

$T_k$  : facteur de température du noyau  $k$ .

$\bar{r}_k$  : vecteur de position moyenne du noyau  $k$ .

$F_{pro}$  sera facilement calculé si les paramètres atomiques sont bien déterminés. La seule grandeur qui reste inconnue est la phase  $\phi_{obs}$ . Dans l'hypothèse de Coppens [7] où  $\phi_{obs}$  est égale à  $\phi_{pro}$ , l'équation ( II-18 ) devient :

$$\Delta\rho(\bar{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\bar{H}} \left[ |F_{obs}(\bar{H})| - |F_{pro}(\bar{H})| \right] \cdot e^{i\phi_{pro}} \cdot \exp(-i2\pi\bar{H}\cdot\bar{r}) \quad (\text{II-19})$$

### II-3-2) Problème de la phase :

L'exactitude de l'équation ( II-19 ) repose sur l'hypothèse de Coppens. Pour les structures centrosymétriques où les phases  $\phi_{obs}$  et  $\phi_{pro}$  prennent les valeurs 0 ou  $\pi$ , le cas est relativement favorable surtout pour les facteurs de structure de module élevé ( fig-II-3-a et fig-II-3-b ).

Le cas des facteurs de structure de module faible ( fig-II-3-c et fig-II-3-d ) est plus délicat car il est possible que les quantités  $F_{obs}$  et  $F_{pro}$  soient de signes opposés ( fig-II-3-c ), infirmant ainsi l'hypothèse précédente. Ces facteurs de structure faibles de signes opposés sont généralement situés dans la zone à  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  élevé et contiennent heureusement peu d'informations sur la densité de déformation  $\Delta\rho(\bar{r})$  car non seulement la phase mais aussi le module de ces facteurs de structure sont mal déterminés.

L'approximation  $\phi_{obs} = \phi_{pro}$  est moins valable pour les structures non centrosymétriques, sachant que dans ce cas la phase peut prendre des valeurs comprise entre 0 et  $2\pi$ , son estimation demeure difficile. Ainsi, comme nous l'avons schématisé ( fig. II-4 ), on doit remplacer dans l'équation II-19 le vecteur  $\vec{AC}$  qui représente la quantité  $\left[ |F_{obs}(\bar{H})| - |F_{pro}(\bar{H})| \right] \cdot e^{i\phi_{pro}}$  par le vecteur  $\vec{AB}$  qui tient compte de la "vraie" différence de facteur de structure  $\vec{\Delta F}$ .

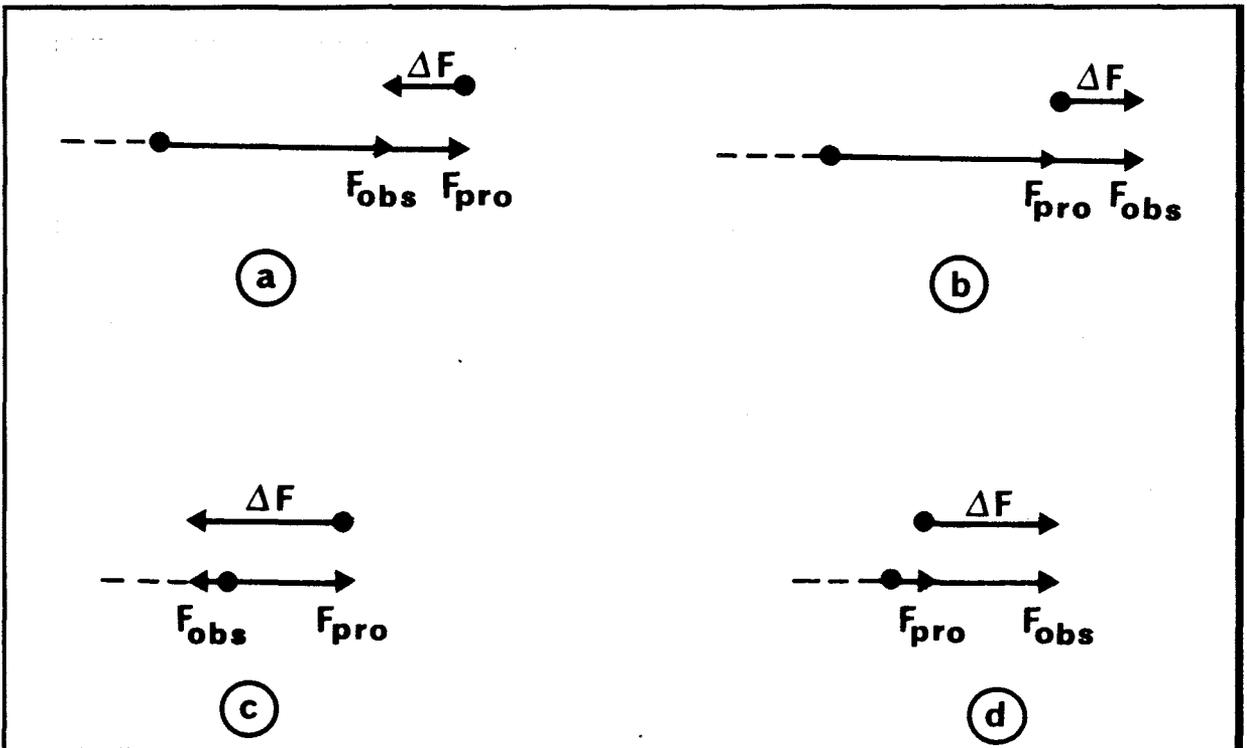


Figure II-3 :

Cas des structures centrosymétriques.

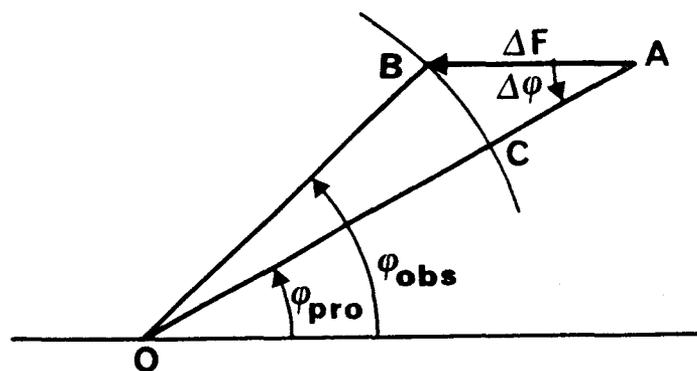


Figure II-4 :

Cas des structures non centrosymétriques.

L'estimation de la phase des facteurs de structure dépend essentiellement du modèle utilisé lors des affinements. Le modèle sphérique reste valable pour les structures centrosymétriques mais il l'est moins pour celles non centrosymétriques, d'où la nécessité d'un modèle plus performant. Un tel modèle doit prendre en considération la déformation du nuage électronique lors de la formation de la liaison chimique.

## **II-4) FORMALISME KAPPA :**

Le formalisme kappa [5] apporte une première amélioration au modèle des atomes isolés puisqu'il tient compte du changement des charges nettes des atomes et de l'extension ou de la contraction radiale de la distribution électronique de valence. La variation des charges nettes atomiques est due au transfert d'électrons entre couches de valence des atomes liés, affectant en même temps la dépendance radiale de la distribution électronique qui s'exprime par :

$$\rho_{\text{atome}}(\vec{r}) = \rho_{\text{coeur}}(r) + P_v \cdot \kappa^3 \rho_{\text{valence}}(\kappa \cdot r) \quad (\text{II-20})$$

où  $\rho_{\text{coeur}}(r)$  est la densité des électrons du coeur qui n'est pas très affectée par l'interaction entre atomes; et  $\rho_{\text{valence}}(\kappa \cdot r)$  est la densité des électrons de la couche de valence, laquelle est modifiée par le paramètre de contraction-dilatation  $\kappa$ . La couche de valence est dite contractée si le coefficient  $\kappa$  est supérieur à 1, elle est dite dilatée si ce coefficient est inférieur à 1. Le facteur  $\kappa^3$  est une conséquence de la normalisation de  $\rho_{\text{valence}}(\kappa \cdot r)$ , et  $P_v$  représente la population de la couche de valence. Ce dernier paramètre permet de déduire la valeur de la charge nette atomique qui est donnée par :

$$q = n - P_v \quad (\text{II-21})$$

$n$  étant le nombre d'électrons de valence de l'atome isolé

Le facteur de structure est dans ce cas :

$$F(\vec{H}) = \sum_j \left\{ f_{j,coeur}(H) + P_{j,valence} f_{j,valence} \left( \frac{H}{\kappa} \right) \right\} \cdot T_j(H) \cdot \exp[i2\pi H \cdot r_j] \quad (\text{II-22})$$

Les facteurs de diffusion, des électrons du coeur  $f_{j,coeur}$  et des électrons de la couche de valence  $f_{j,valence}$ , sont pris dans les Tables Internationales de Cristallographie [8] ou calculés à partir des coefficients donnés par les tables de fonctions d'onde de Clementi [9].

## **II-5) MODELE MULTIPOLAIRE DE HANSEN-COPPENS :**

Ce modèle encore plus performant, tient compte de l'asphéricité des électrons de valence s'approchant ainsi de la réalité, puisque l'environnement des atomes engagés dans un cristal n'est pas sphérique. La densité électronique d'un pseudo-atome centré sur le noyau  $j$  s'écrit dans ce formalisme :

$$\begin{aligned} \rho_{j,atome}(\vec{r}) = & \rho_{j,coeur}(r) + P_{j,v} \cdot \kappa_j^3 \rho_{j,valence}(\kappa_j \cdot r_j) \\ & + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l \kappa_j'^3 \cdot R_{j,l}(\kappa_j' \cdot r_j) \cdot P_{j,lm} \cdot Y_{j,lm} \left( \frac{\vec{r}_j}{|r_j|} \right) \end{aligned} \quad (\text{II-23})$$

Le coefficient de dilatation-contraction  $\kappa_j$  permet de faire varier radialement la densité  $\rho_{j,valence}$  pour rendre compte de la nouvelle redistribution des électrons de valence. Le dernier terme de l'équation ( II-23 ) décrit la déviation à la sphéricité de la distribution de la densité; les fonctions radiales  $R_{j,l}$  sont définies par une fonction de type Slater :

$$R_{j,l} = \frac{\xi^{(n_l+1)}}{(n_l+2)!} \cdot r_j^{n_l} \cdot \exp(-\xi_{j,l} \cdot r_j) \quad (\text{II-24})$$

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

$$\int_0^{\infty} R_{j,l}(r_j) \cdot r_j^2 \cdot dr_j = 1 \quad (\text{II-25})$$

Le coefficient  $\kappa'_j$  rend compte de la dilatation-contraction de la fonction radiale  $R_{j,l}$  à laquelle il est associé. Il est à noter que  $\kappa$  et  $\kappa'$  peuvent être communs à des atomes de même type, ayant le même environnement électronique.

Le facteur de structure en terme de développement multipolaire se met sous la forme suivante :

$$F(\vec{H}) = \sum_j \left\{ \left[ f_{j,\text{coeur}}(H) + P_{j,\text{val}} \cdot f_{j,\text{valence}} \left( \frac{H}{\kappa} \right) + \sum_{m=-l}^{+l} \phi_{j,l} \left( \frac{H}{\kappa'} \right) \cdot Y_{j,lm} \left( \frac{\vec{H}}{|\vec{H}|} \right) \right] \cdot T_j(H) \cdot \exp(i2\pi H \cdot r_j) \right\} \quad (\text{II-26})$$

où  $f_{\text{coeur}}$  et  $f_{\text{valence}}$  sont les transformées de Fourier des fonctions  $\rho_{\text{coeur}}$  et  $\rho_{\text{valence}}$  ; et  $\phi_{j,l}$  est la transformée de Fourier-Bessel de la fonction  $R_{j,l}$ , donnée par :

$$\phi_{j,l} \left( \frac{H}{\kappa'} \right) = 4\pi i^l \int_0^{\infty} R_{j,l}(r) \cdot J_l(2\pi H \cdot r_j) \cdot r_j^2 \cdot dr_j \quad (\text{II-27})$$

où  $J_l$  est la fonction de Bessel d'ordre  $l$ .



*Références bibliographiques  
du deuxième chapitre*

- [1] H. Hope et T. Ottersen  
Acta Cryst., B34, 3623-3626 (1978)
- [2] R.F. Stewart  
Acta Cryst., A32, 565-574 (1976).
- [3] F.L. Hirshfeld  
Teor. Chim Acta, 44, 129 (1977)
- [4] F.L. Hirshfeld  
Isr. J. Chem., 16, 226-229 (1977)
- [5] P. Coppens, G.T.N. Row, P. Leung, E.D. Stevens, P.J. Becker et Y.W. Yang,  
Acta Cryst., A35, 63 (1979)
- [6] N.K. Hansen et P. Coppens  
Acta Cryst., A34, 909-921 (1978)
- [7] P. Coppens  
Acta Cryst., B30, 255-261 (1974).
- [8] Tables Internationales X-Ray n° IV Cryst., Vol. III  
Kynoch Press, Birmingham (1962)

[9] E. Clementi

Tables of Atomic Functions IBM J. Res. Develop. Suppl. 9, 2 (1965).

# ***CHAPITRE TROISIEME***

***AFFINEMENTS***

***ANALYSES THERMIQUE ET STRUCTURALE***  
***DENSITE ELECTRONIQUE EXPERIMENTALE***



### III-1) AFFINEMENT DE LA STRUCTURE A PARTIR DES DONNEES NEUTRONIQUES :

Les données provenant de l'expérience de diffraction des neutrons ont été corrigées au préalable du phénomène d'absorption. Cette correction a été effectuée par la méthode de la grille de Gauss décrite dans le paragraphe ( § I-A-5-6 ). Le facteur de transmission est resté compris entre 0.62 et 0.87.

L'affinement des positions et des paramètres thermiques anisotropes des 31 atomes, du facteur d'échelle ainsi que du paramètre d'extinction isotrope a été réalisé sur toutes les réflexions dont  $I \geq 3\sigma(I)$  ( programme LINEX [1] ). La quantité minimisée est :

$$\sum w. | F_o^2 - k^2 F_c^2 | \quad (\text{II-1})$$

avec  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2)$

$F_o$  : facteur de structure observé

$F_c$  : facteur de structure calculé.

Les longueurs de diffusion [2] utilisées sont les suivantes :

$$b_C = 6.646 (12) \text{ fm}$$

$$b_N = 9.360 (20) \text{ fm}$$

$$b_O = 5.803 (04) \text{ fm}$$

$$b_H = -3.739 (11) \text{ fm}$$

Le tableau III-1 donne les valeurs des différents facteurs de confiance obtenus à la fin des affinements des données neutroniques, ainsi que l'écart-type  $s$  d'une observation de poids unité ( GOF : *goodness of fit* ).

$R_1 = \sum [  F_o  - k \cdot  F_c  ] / \sum  F_o $	0.050
$R_2 = \left\{ \sum w \cdot [  F_o  - k \cdot  F_c  ]^2 / \sum w \cdot  F_o ^2 \right\}^{1/2}$	0.039
$R_3 = \sum [  F_o ^2 - k \cdot  F_c ^2 ] / \sum  F_o ^2$	0.073
$R_4 = \left\{ \sum w' \cdot [  F_o ^2 - k \cdot  F_c ^2 ]^2 / \sum  F_o ^4 \right\}^{1/2}$	0.075
$s = \left\{ \sum w' \cdot [  F_o ^2 - k \cdot  F_c ^2 ]^2 / (N_o - N_v) \right\}^{1/2}$	1.54
$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o)}$ $w' = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2)}$	
$N_o = 2282$ : nombre de réflexions présentes dans l'affinement $N_v = 279$ : nombre de paramètres affinés $k = 0.1893$ : facteur d'échelle.	

Tableau III-1 :

Facteurs de confiance obtenus avec les données de diffraction neutronique.

Nous avons procédé à une correction d'extinction isotrope ( type I, distribution lorentzienne ) sur 804 réflexions dont  $\left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) < 0.55 \text{ \AA}^{-1}$ . Le paramètre d'extinction obtenu est  $g = 0.116 \cdot 10^{-4}$  correspondant à une dispersion de mosaïcité de 28.5 ".

Dans le tableau III-2 nous avons reporté la valeur des facteurs d'extinction  $\left( y = \frac{(F_o^2)_e}{(F_o^2)_{s.e.}} \right)^*$  inférieurs à 0.80 correspondant aux réflexions les plus affectées par ce phénomène.

\*  $(F_o^2)_e$  = carré du facteur de structure en tenant compte de l'extinction ( e. : avec extinction )  
et  $(F_o^2)_{s.e.}$  = carré du facteur de structure qu'on obtiendrait en absence d'extinction ( s.e. : sans extinction ).



$(h \ k \ l)$	$y$
1 0 0	0.76
1 1 -1	0.62
1 1 1	0.78
2 0 0	0.42
0 2 1	0.79
0 0 2	0.61
1 0 -2	0.63
1 0 2	0.47
0 3 1	0.79
2 0 2	0.71
0 0 3	0.75
3 2 0	0.75
0 4 0	0.79
3 1 -2	0.77
3 0 2	0.61
0 0 4	0.75
4 2 -1	0.76
1 2 -4	0.79
2 0 4	0.77
2 5 1	0.74
4 2 2	0.77
3 2 -4	0.75
3 4 2	0.78
3 0 4	0.67
5 0 -3	0.73
5 1 2	0.78
6 0 -1	0.69
3 6 -1	0.76
4 0 -5	0.76
6 0 -3	0.71
2 7 -1	0.72
3 6 -3	0.77
5 0 -5	0.77
7 0 -1	0.73
4 7 0	0.79
3 7 -3	0.74
6 6 0	0.79

**Tableau III-2 :**

Principaux facteurs d'extinction ( neutrons ).

## III-2) AFFINEMENTS A PARTIR DES MESURES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X :

### III-2-1) Détermination des paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ( programme LSEXP ) :

Les paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène d'une molécule ne peuvent être déterminés avec les données de diffraction des rayons X. L'analyse thermique montre qu'une molécule contenant des atomes lourds se comporte comme un ensemble de blocs rigides, et l'on peut estimer le tenseur d'agitation thermique de chaque atome d'hydrogène à partir de deux contributions : la première est due aux vibrations externes des fragments de la molécule auxquels les atomes d'hydrogène sont liés, la seconde est en relation avec les vibrations propres de ces atomes [3-4].

Initialement, nous avons placé les atomes d'hydrogène théoriquement et fixé leurs positions à 1.08 Å, 1.03 Å et 0.972 Å des atomes porteurs C, N et O respectivement.

Des travaux antérieurs [5-6], basés sur l'étude par spectroscopie infrarouge et Raman de composés contenant des groupes tels que : CH, NH, NH<sub>2</sub> et OH nous ont permis de calculer les déplacements quadratiques moyens longitudinaux  $V_l$  (*stretching*), tangentiels  $V_t$  (*in-plane bending*) et normaux  $V_n$  (*out-of-plane bending*) relatifs aux modes internes de ces groupes.

Ces déplacements quadratiques sont calculés pour un oscillateur harmonique [7] en appliquant l'expression suivante :

$$\langle V^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2 c \mu \nu} \cdot \coth\left(\frac{hc\nu}{2kT}\right) \quad (\text{III-2})$$

avec  $h$  : constante de Planck

$c$  : vitesse de la lumière

$k$  : constante de Boltzman

$\nu$  : fréquence de vibration en cm<sup>-1</sup>

$T$  : température ambiante

$\mu$  : masse réduite de l'oscillateur.

Les valeurs des déplacements quadratiques moyens que nous avons utilisées sont :

♦  $V_l = 0.0056 \text{ \AA}^2$ ,  $V_t = 0.014 \text{ \AA}^2$ ,  $V_n = 0.025 \text{ \AA}^2$  pour les atomes d'hydrogène du cycle aromatique.

♦  $V_l = 0.0051 \text{ \AA}^2$ ,  $V_t = 0.001 \text{ \AA}^2$ ,  $V_n = 0.017 \text{ \AA}^2$  pour ceux du groupe  $\text{NH}_2$

♦  $V_l = 0.0057 \text{ \AA}^2$ ,  $V_t = 0.015 \text{ \AA}^2$ ,  $V_n = 0.0224 \text{ \AA}^2$  pour ceux de type CH

♦  $V_l = 0.0045 \text{ \AA}^2$ ,  $V_t = 0.025 \text{ \AA}^2$ ,  $V_n = 0.012 \text{ \AA}^2$  pour ceux des groupes OH.

### III-2-2) Affinement de la structure :

Dans le cadre du modèle sphérique et en utilisant le programme LINEX [1], nous avons procédé à différents types d'affinement :

♦ Des affinements portant sur les réflexions d'ordres élevés ( *High Order* : HO ) caractérisé par un seuil en  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$  et avec  $I \geq 2\sigma(I)$ .

♦ Un affinement prenant en compte toutes les réflexions telles que  $I \geq 2\sigma(I)$ .

Nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique de Doyle et Turner et de type Hartree-Fock [8] pour les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote. Pour les atomes d'hydrogène, nous avons pris les facteurs de diffusion proposés par Stewart, Davidson et Simpson [9].

Les paramètres de position et d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont été maintenus à leurs valeurs obtenues par l'affinement des données neutroniques, tandis que les paramètres des atomes lourds ( C, N et O ) ont été tous affinés par la méthode des moindres carrés.

Comme pour les neutrons, nous avons procédé à une correction d'extinction sur les 834 réflexions dont  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) \leq 0.55 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous avons alterné des cycles d'affinements des paramètres  $X, Y, Z, U_{ij}$  et facteur d'échelle puis des cycles d'affinement du paramètre d'extinction  $g$ . Après convergence, nous avons obtenu la valeur  $g = 1.102 \cdot 10^{-4}$  correspondant à une dispersion de mosaïcité de  $3''$ . Les réflexions les plus affectées ( $y < 0.95$ ) sont reportées sur le tableau III-3.

$(h \ k \ l)$	$y$
-1 0 2	0.92
-1 1 1	0.86
-1 3 2	0.93
0 0 2	0.77
0 0 3	0.92
0 4 0	0.89
1 0 2	0.62
1 1 1	0.93
1 2 0	0.93
1 2 1	0.93
1 3 1	0.92
2 0 0	0.76
2 0 2	0.91
2 1 1	0.90
2 2 1	0.93
2 2 2	0.92
3 1 1	0.94

Tableau III-3 :

Principaux facteurs d'extinction ( rayons X ).

Les facteurs de confiance obtenus à la fin des différents affinements sont donnés par le tableau III-4; ils témoignent de la qualité du spectre de diffraction des rayons X enregistré.

	Affinement sur toutes les réflexions $I \geq 2\sigma(I)$	Affinement ( HO ) $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\min} = 0.85 \text{ \AA}^{-1}$ et $I \geq 2\sigma(I)$	Affinement ( HO ) $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\min} = 0.75 \text{ \AA}^{-1}$ et $I \geq 2\sigma(I)$
$N_o$	3957	983	1885
$N_v$	180	180	180
$R_1$	0.028	0.019	0.019
$R_2$	0.034	0.018	0.019
$R_3$	0.058	0.027	0.027
$R_4$	0.068	0.036	0.037
$s$	2.29	0.83	0.87
$k$	0.913 (1)	0.896 (7)	0.895 (3)

**Tableau III-4 :**

Caractéristiques des différents affinements.

Les expressions des différents facteurs, figurant dans le tableau III-4, ont été détaillées auparavant dans le tableau III-1.

Les valeurs des paramètres de position ( $X$ ,  $Y$  et  $Z$ ) et d'agitation thermique ( $U_{ij}$ ) des atomes de la molécule sont données dans les tableaux III-5-a, III-5-b, III-6-a et III-6-b.

Atome		X	Y	Z
C <sub>1</sub>	a	0.9595 (1)	0.5250 ♦	0.2576 (1)
	b	0.9599 (2)	0.5250 ♦	0.2576 (3)
C <sub>2</sub>	a	1.1034 (1)	0.3080 (1)	0.1995 (1)
	b	1.1026 (2)	0.3081 (3)	0.1988 (3)
C <sub>3</sub>	a	0.9787 (1)	0.2252 (1)	0.2511 (1)
	b	0.9791 (2)	0.2252 (2)	0.2507 (3)
C <sub>4</sub>	a	0.8371 (1)	0.2912 (1)	0.3044 (1)
	b	0.8370 (2)	0.2912 (3)	0.3044 (3)
C <sub>5</sub>	a	0.8256 (1)	0.4396 (1)	0.3036 (1)
	b	0.8257 (2)	0.4392 (2)	0.3032 (3)
N <sub>1</sub>	a	0.9603 (1)	0.6690 (1)	0.2647 (1)
	b	0.9603 (2)	0.6694 (2)	0.2648 (2)
N <sub>2</sub>	a	0.9932 (1)	0.0680 (1)	0.2508 (1)
	b	0.9936 (2)	0.0681 (2)	0.2509 (2)
N <sub>3</sub>	a	1.0910 (1)	0.4545 (1)	0.2045 (1)
	b	1.0908 (2)	0.4546 (2)	0.2047 (2)
O <sub>1</sub>	a	1.0919 (1)	0.0124 (1)	0.1611 (1)
	b	1.0924 (4)	0.0126 (3)	0.1622 (4)
O <sub>2</sub>	a	0.9051 (1)	-0.0015 (1)	0.3405 (1)
	b	0.9062 (4)	-0.0011 (3)	0.3401 (4)
HC <sub>2</sub>	b	1.2137 (6)	0.2638 (5)	0.1543 (7)
	c	1.2109	0.2558	0.1591
HC <sub>4</sub>	b	0.7371 (6)	0.2252 (6)	0.3431 (7)
	c	0.7361	0.2255	0.3391
HC <sub>5</sub>	b	0.7178 (6)	0.4953 (5)	0.3421 (8)
	c	0.7193	0.4929	0.3463
H <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	b	1.0676 (6)	0.7249 (5)	0.2591 (7)
	c	1.0702	0.7251	0.2786
H <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	b	0.8610 (6)	0.7193 (5)	0.3104 (7)
	c	0.8654	0.7233	0.3134
HN <sub>3</sub>	b	1.1878 (5)	0.5145 (5)	0.1612 (7)
	c	1.1866	0.5161	0.1648

Tableau III-5-a :

Coordonnées fractionnaires des atomes du fragment 2-Amino-5-Nitropyridinium  
avec leurs écarts-types.

a : Affinement rayons X en hauts indices ( RXHO )

b : Affinement neutronique

c : Positions théoriques des atomes d'hydrogène

♦ : Coordonnée réduite Y de l'atome C<sub>1</sub> fixe.

Atome		X	Y	Z
C <sub>6</sub>	a	0.5345 (1)	0.9804 (1)	0.4115 (1)
	b	0.5350 (2)	0.9804 (2)	0.4121 (2)
C <sub>7</sub>	a	0.5641 (1)	0.8535 (1)	0.2875 (1)
	b	0.5645 (2)	0.8532 (2)	0.2874 (2)
C <sub>8</sub>	a	0.4003 (1)	0.7953 (1)	0.1952 (1)
	b	0.3999 (2)	0.7952 (2)	0.1950 (2)
C <sub>9</sub>	a	0.4204 (1)	0.6846 (1)	0.0485 (1)
	b	0.4203 (2)	0.6845 (2)	0.0489 (2)
O <sub>3</sub>	a	0.4645 (1)	1.0943 (1)	0.3395 (1)
	b	0.4640 (3)	1.0939 (3)	0.3393 (3)
O <sub>4</sub>	a	0.5802 (1)	0.9686 (1)	0.5733 (1)
	b	0.5804 (3)	0.9686 (3)	0.5732 (3)
O <sub>5</sub>	a	0.6570 (1)	0.7410 (1)	0.3790 (1)
	b	0.6573 (3)	0.7414 (3)	0.3792 (3)
O <sub>6</sub>	a	0.3034 (1)	0.7359 (1)	0.3189 (1)
	b	0.3032 (3)	0.7360 (3)	0.3187 (3)
O <sub>7</sub>	a	0.3242 (1)	0.5822 (1)	0.0193 (1)
	b	0.3243 (3)	0.5826 (3)	0.0199 (3)
O <sub>8</sub>	a	0.5384 (1)	0.7132 (1)	-0.0458 (1)
	b	0.5379 (3)	0.7132 (3)	-0.0457 (3)
HC <sub>7</sub>	b	0.6342 (5)	0.8969 (5)	0.1842 (5)
	c	0.6280	0.8875	0.1782
HC <sub>8</sub>	b	0.3326 (5)	0.8884 (5)	0.1287 (5)
	c	0.3418	0.8893	0.1284
HO <sub>5</sub>	b	0.6093 (6)	0.7158 (5)	0.4878 (5)
	c	0.6434	0.7235	0.5027
HO <sub>6</sub>	b	0.3544 (5)	0.6425 (5)	0.3624 (5)
	c	0.3501	0.6450	0.3673
HO <sub>8</sub>	b	0.5323 (6)	0.6482 (5)	-0.1637 (6)
	c	0.5146	0.6630	-0.1588

Tableau III-5-b :

Coordonnées fractionnaires des atomes du fragment L-monohydrogentartrate  
avec leurs écarts-types.

a : Affinement rayons X en hauts indices ( RXHO )

b : Affinement neutronique

c : Positions théoriques des atomes d'hydrogène.

Atome		$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C <sub>1</sub>	a	79 (2)	87 (2)	143 (2)	-4 (1)	28 (1)	-6 (1)
	b	66 (8)	91 (8)	109 (8)	-12 (6)	23 (6)	-6 (6)
C <sub>2</sub>	a	88 (2)	105 (2)	165 (2)	9 (1)	31 (1)	-16 (1)
	b	63 (8)	108 (8)	138 (8)	22 (6)	32 (6)	-12 (6)
C <sub>3</sub>	a	99 (2)	85 (2)	139 (2)	0 (1)	12 (1)	-3 (1)
	b	97 (8)	58 (7)	130 (8)	-1 (6)	8 (6)	-1 (6)
C <sub>4</sub>	a	104 (2)	97 (2)	153 (2)	-17 (1)	41 (1)	-4 (1)
	b	101 (8)	83 (7)	138 (8)	-28 (7)	43 (6)	1 (7)
C <sub>5</sub>	a	90 (2)	100 (2)	183 (2)	-10 (1)	54 (1)	-17 (1)
	b	83 (8)	76 (8)	180 (9)	-17 (7)	63 (6)	-13 (7)
N <sub>1</sub>	a	111 (2)	87 (2)	242 (2)	-6 (1)	45 (1)	-13 (1)
	b	95 (6)	86 (6)	235 (7)	5 (5)	42 (5)	-5 (5)
N <sub>2</sub>	a	130 (2)	88 (2)	178 (2)	8 (1)	-21 (1)	-4 (1)
	b	129 (6)	84 (6)	165 (6)	4 (5)	-27 (5)	-7 (5)
N <sub>3</sub>	a	77 (2)	98 (2)	156 (2)	-6 (1)	39 (1)	-5 (1)
	b	69 (5)	85 (6)	157 (6)	-5 (5)	45 (4)	-4 (5)
O <sub>1</sub>	a	198 (2)	136 (2)	308 (2)	58 (1)	37 (1)	-43 (1)
	b	228 (13)	87 (10)	315 (14)	56 (9)	33 (10)	-41 (9)
O <sub>2</sub>	a	214 (2)	113 (2)	257 (2)	-35 (1)	8 (1)	38 (1)
	b	203 (12)	86 (10)	270 (12)	-13 (9)	22 (9)	29 (8)
HC <sub>2</sub>	b	189 (19)	322 (23)	478 (27)	24 (16)	142 (17)	-32 (18)
	c	203	363	413	893	-74	77
HC <sub>4</sub>	b	271 (21)	349 (23)	392 (25)	-107 (19)	111 (18)	-11 (19)
	c	262	325	365	-128	21	92
HC <sub>5</sub>	b	224 (21)	243 (20)	591 (32)	40 (17)	149 (20)	-74 (19)
	c	215	353	449	62	-76	126
H <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	b	283 (21)	201 (18)	434 (24)	-71 (17)	134 (17)	24 (17)
	c	201	238	368	-73	-9	10
H <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	b	237 (19)	229 (19)	465 (25)	27 (16)	141 (17)	-49 (17)
	c	211	244	424	53	-65	42
HN <sub>3</sub>	b	150 (17)	199 (17)	416 (24)	-20 (14)	99 (15)	-22 (16)
	c	218	334	374	-101	29	86

Tableau III-6-a :

Paramètres thermiques ( $10^4 \text{ \AA}^2$ ) des atomes du fragment 2-Amino-5-Nitropyridinium avec leurs écarts-types.

a : Affinement rayons X en hauts indices (RXHO)

b : Affinement neutronique ( $U_{ii}$  des atomes d'hydrogène corrigés de l'écart de température)

c : Modèle TLS + vibrations internes.

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	
C <sub>6</sub>	a	105 (2)	69 (1)	81 (2)	1 (1)	16 (1)	-4 (1)
	b	84 (7)	52 (7)	86 (7)	3 (6)	10 (5)	-3 (5)
C <sub>7</sub>	a	79 (1)	66 (1)	89 (1)	-2 (1)	18 (1)	-4 (1)
	b	69 (7)	51 (7)	62 (6)	-6 (6)	24 (5)	-10 (5)
C <sub>8</sub>	a	84 (1)	76 (1)	85 (1)	-2 (1)	17 (1)	-4 (1)
	b	80 (7)	67 (6)	65 (7)	-4 (6)	24 (5)	1 (6)
C <sub>9</sub>	a	96 (2)	97 (2)	85 (2)	-20 (1)	22 (1)	-14 (1)
	b	82 (7)	85 (7)	77 (7)	-22 (6)	30 (5)	-4 (5)
O <sub>3</sub>	a	162 (2)	74 (1)	93 (1)	29 (1)	25 (1)	9 (1)
	b	166 (10)	50 (8)	103 (8)	17 (7)	44 (7)	6 (7)
O <sub>4</sub>	a	199 (2)	111 (2)	80 (1)	28 (1)	-4 (1)	-9 (1)
	b	173 (10)	75 (9)	106 (8)	28 (8)	3 (7)	-12 (7)
O <sub>5</sub>	a	88 (1)	87 (1)	119 (1)	21 (1)	23 (1)	9 (1)
	b	64 (8)	72 (8)	109 (8)	8 (7)	22 (6)	3 (7)
O <sub>6</sub>	a	89 (1)	112 (1)	104 (1)	-8 (1)	39 (1)	2 (1)
	b	88 (8)	98 (8)	86 (8)	-9 (7)	46 (6)	-11 (6)
O <sub>7</sub>	a	146 (2)	115 (2)	130 (2)	-56 (1)	48 (1)	-39 (1)
	b	134 (9)	106 (9)	118 (9)	-56 (8)	60 (7)	-46 (7)
O <sub>8</sub>	a	154 (2)	205 (2)	133 (2)	-90 (1)	81 (1)	-78 (1)
	b	159 (11)	185 (11)	128 (10)	-94 (9)	77 (8)	-57 (8)
HC <sub>7</sub>	b	210 (17)	232 (17)	215 (16)	-16 (14)	70 (13)	33 (13)
	c	265	257	226	-23	16	113
HC <sub>8</sub>	b	249 (18)	189 (17)	250 (17)	27 (15)	-2 (13)	47 (14)
	c	226	204	283	44	59	-8
HO <sub>5</sub>	b	265 (19)	382 (22)	171 (16)	74 (17)	74 (14)	37 (15)
	c	392	270	189	-46	17	-29
HO <sub>6</sub>	b	214 (17)	238 (16)	204 (16)	28 (15)	44 (13)	38 (14)
	c	353	214	277	-20	68	85
HO <sub>8</sub>	b	267 (20)	302 (19)	266 (19)	-59 (17)	70 (15)	-23 (16)
	c	289	364	206	-112	-138	79

Tableau III-6-b :

Paramètres thermiques (  $10^4 \text{ \AA}^2$  ) des atomes du fragment L-monohydrogentartrate  
avec leurs écarts-types.

a : Affinement rayons X en hauts indices ( RXHO )

b : Affinement neutronique (  $U_{ii}$  des atomes d'hydrogène corrigés de l'écart de température )

c : Modèle TLS + vibrations internes.

Nous remarquons d'après les tableaux III-5-a et III-5-b que les coordonnées issues des affinements RXHO et neutronique sont très comparables. Par contre les paramètres d'agitation thermique RXHO  $(U_{ii})_{RXHO}$  sont systématiquement supérieurs à ceux des neutrons  $(U_{ii})_{neutrons}$ .

La valeur moyenne des rapports  $v_i = \frac{(U_{ii})_{RXHO}}{(U_{ii})_{neutrons}}$  pour les 20 atomes lourds donne :

$$\langle v_1 \rangle = 1.109 \quad (2)$$

$$\langle v_2 \rangle = 1.219 \quad (6)$$

$$\langle v_3 \rangle = 1.080 \quad (4)$$

La valeur moyenne  $\langle v \rangle$  sur l'ensemble des  $U_{ii}$  est égale à 1.14 (1).

où les écarts-types sont calculés à partir de l'expression suivante :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \text{tous les écarts à } 1.14}{n-1}}$$

avec  $n$  le nombre de paramètres  $U_{ii}$ .

Une telle situation a déjà été rencontrée dans la littérature [10-11-12-13]. L'explication la plus simple de ce désaccord serait l'existence d'une différence de température entre l'expérience aux neutrons et celle aux rayons X. Dans l'hypothèse d'une variation linéaire des  $U_{ii}$  avec la température et sachant que l'expérience de diffraction des rayons X a été effectuée à 122 K, la température du cristal aurait été de 107 K pour la diffraction neutronique. Dans notre cas, cette hypothèse reste valable pour les  $U_{11}$  et  $U_{33}$ , pour lesquelles les rapports sont du même ordre ( 1.109 et 1.080 respectivement ). Cependant pour  $U_{22}$ , le rapport est nettement différent des deux autres ( 1.219 ) et l'explication dans des cas similaires ne peut pas être trouvée dans le non ajustement des températures. Une cause possible serait une différence dans le TDS ( *Thermal Diffuse Scattering* ) pour les rayons X et les neutrons, due probablement aux structures différentes des deux faisceaux [14].

Malgré cette différence entre les paramètres d'agitation thermique, les résultats obtenus à partir des données des deux expériences ( rayons X et neutrons ) sont en très bon accord étant donné les petits écarts sur les coordonnées.

Les ellipsoïdes d'agitation thermique, obtenus avec le programme ORTEP [15], sont représentées sur la figure III-1. Nous constatons que l'agitation des atomes d'hydrogène est nettement plus importante que celle des autres atomes. Ce fait, très souvent observé dans les molécules organiques, est dû aux vibrations internes.

### III-3) ANALYSE DE L'AGITATION THERMIQUE :

#### III-3-1) Modèle des groupes rigides ( TLS ) :

Dans un cristal contenant des groupes moléculaires, les vibrations peuvent être séparées en modes internes et modes externes. Les modes externes correspondent aux oscillations des molécules comme des unités rigides; par contre, les modes internes impliquent une variation au cours du temps des distances entre les noyaux. Le modèle des groupes rigides suppose que les vibrations internes sont de très haute fréquence et que seules les vibrations des réseaux participent aux facteurs d'agitation thermique.

Le déplacement d'une molécule rigide par rapport à une position moyenne peut se décomposer en une simple rotation  $\bar{\lambda}$  suivie d'une translation  $\bar{r}$ . Si  $\bar{r}$  est la position d'un atome, définie dans le repère moléculaire, le déplacement de cet atome peut s'exprimer par [16]:

$$\bar{u} = \bar{r} + D \cdot \bar{\lambda} \quad (\text{III-3})$$

où  $D = \begin{pmatrix} 0 & r_3 & -r_2 \\ -r_3 & 0 & r_1 \\ r_2 & -r_1 & 0 \end{pmatrix}$  : est un tenseur dépendant de la rotation  $\bar{\lambda}$ .

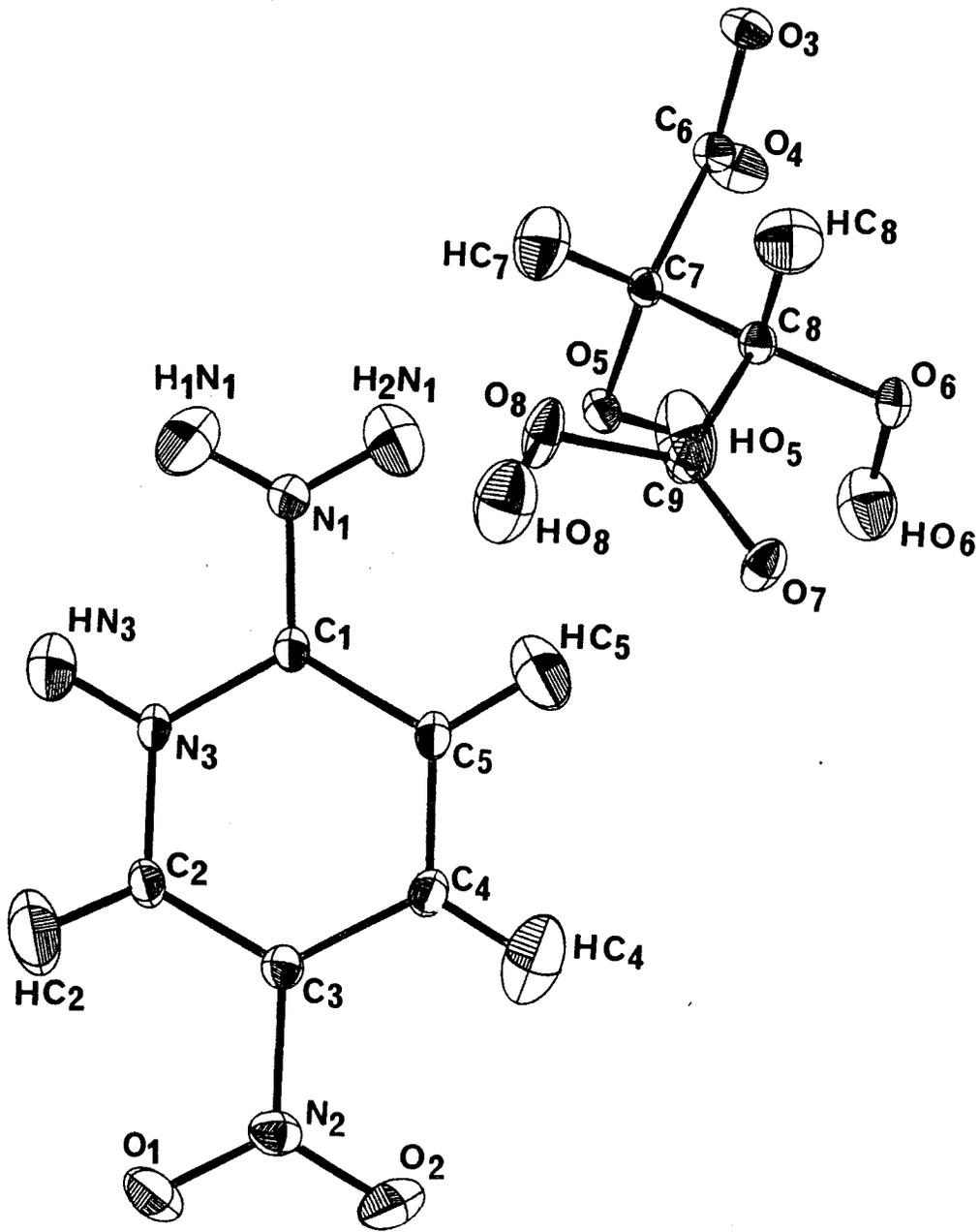


Figure III-1 :

Ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes de la molécule 2A5NPLT.

Le déplacement quadratique moyen de l'atome s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 U_{ij} &= \langle \bar{u}_i \cdot \bar{u}_j \rangle \\
 &= \langle \bar{t}_i \cdot \bar{t}_j \rangle + D^t \cdot \langle \bar{t}_i \cdot \bar{\lambda}_j \rangle + D \cdot \langle \bar{\lambda}_i \cdot \bar{t}_j \rangle + D \cdot \langle \bar{\lambda}_i \cdot \bar{\lambda}_j \rangle \cdot D^t \quad (\text{III-4}) \\
 &= T_{ij} + D^t \cdot S_{ij} + D \cdot S_{ji} + D \cdot L_{ij} \cdot D^t
 \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}
 T_{ij} &= \langle \bar{t}_i \cdot \bar{t}_j \rangle \\
 L_{ij} &= \langle \bar{\lambda}_i \cdot \bar{\lambda}_j \rangle \\
 S_{ij} &= \langle \bar{t}_i \cdot \bar{\lambda}_j \rangle \neq S_{ji} = \langle \bar{\lambda}_i \cdot \bar{t}_j \rangle
 \end{aligned}$$

Les tenseurs de translation T et de libration L, sont symétriques et possèdent donc six composantes indépendantes tandis que le tenseur S ( corrélation entre les vecteurs rotation et translation ) sera décrit par neuf composantes indépendantes.

Finalement le tenseur d'agitation thermique sera donné par :

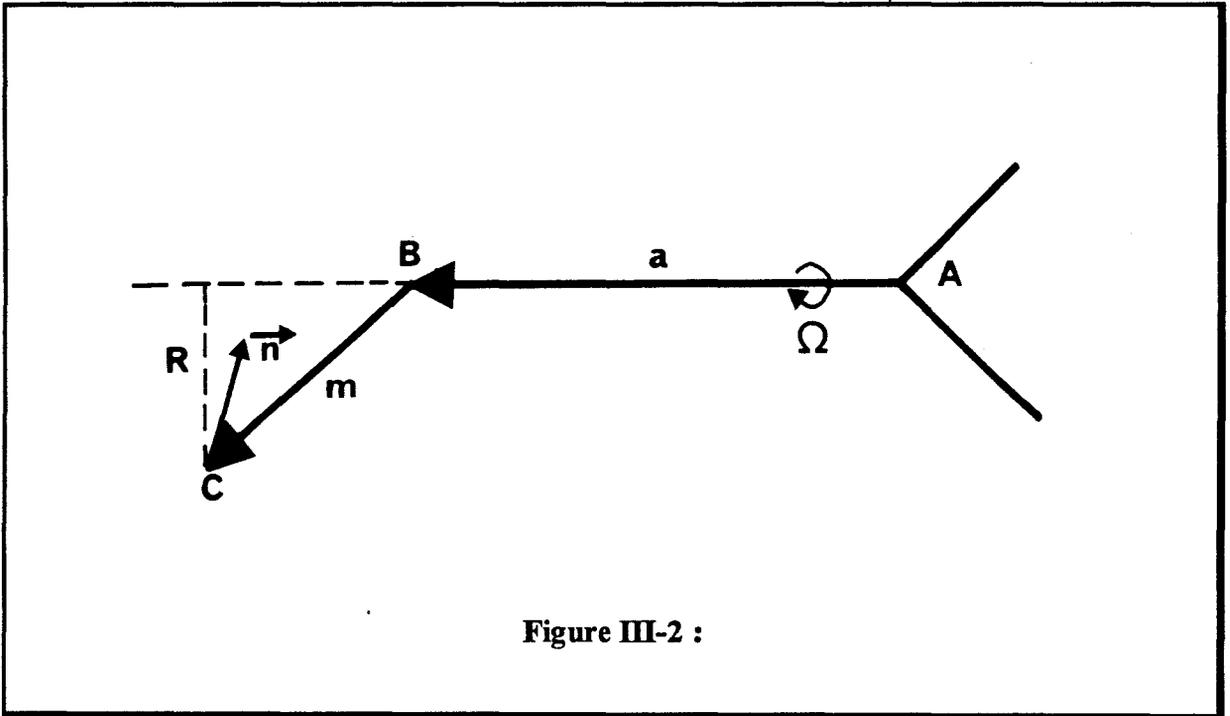
$$U_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl} \cdot L_{kl} + H_{ijkl} \cdot S_{kl} \quad (\text{III-5})$$

où  $D \cdot L_{ij} \cdot D^t = G_{ijkl} \cdot L_{kl}$

$$D^t \cdot S_{ij} + D \cdot S_{ji} = H_{ijkl} \cdot S_{kl}$$

En utilisant l'équation ( III-5 ) et en prenant comme observations l'ensemble des valeurs des vibrations atomiques obtenues lors de l'affinement des données de diffraction des rayons X, il est possible de déterminer les coefficients des tenseurs T, L et S. Le facteur de confiance entre les  $U_{ij}^c(k)$  ( tenseur des déplacements quadratiques moyens du noyau k déterminés par l'équation III-5 ) et les  $U_{ij}^o(k)$  ( tenseur issu de l'affinement de la structure ) permet de mettre en évidence le bien-fondé de l'hypothèse de la rigidité de la molécule.

Afin d'améliorer le concept des groupes rigides, un certain nombre de modèles a été proposé où il faut considérer des mouvements de libration entre les différents groupes rigides de la molécule [17]. Un exemple simple est présenté sur la figure III-2, illustrant une rotation du groupe C autour de la liaison AB.



Si l'amplitude de libration est faible, le mouvement se fera le long du vecteur  $\vec{n} = \frac{\vec{m} \wedge \vec{a}}{|\vec{m} \wedge \vec{a}|}$ ,

et son module s'exprimera comme le produit de la racine carré du déplacement quadratique moyen  $\Omega$  par la distance  $R$  du point C à l'axe de libration  $\left( \bar{R} = \frac{|\vec{m} \wedge \vec{a}|}{|\vec{a}|} \right)$ .

Le tenseur d'agitation thermique de l'atome C devient alors :

$$U_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl} \cdot L_{kl} + H_{ijkl} \cdot S_{kl} + \Omega^2 \cdot R^2 \cdot n_i n_j \quad (\text{III-6})$$

Ainsi, aux déplacements moléculaires T, L et S, viennent s'ajouter d'autres termes correspondant au mouvement de libration interne de la molécule.

III-3-2) Application de l'analyse thermique :

Une analyse de molécule rigide, utilisant le programme THMA11 [18], a été effectuée à partir des tenseurs d'agitation thermique  $U_{ij}$  déterminés lors de l'affinement structural ( sans faire intervenir les atomes d'hydrogène ). Il s'agit de minimiser les quantités suivantes :

$$Rw = \left[ \frac{\sum w |U_{obs} - U_{cal}|^2}{\sum w U_{obs}^2} \right]^{1/2} \quad (\text{III-7-a})$$

$$E.S.D. = \left[ \frac{\sum (w (U_{obs} - U_{cal}))^2}{(N_{obs} - N_{par}) (6N / \sum w^2)} \right]^{1/2} \quad (\text{III-7-b})$$

où  $N$  est le nombre d'atomes inclus dans l'affinement et  $E.S.D.$  est l'écart quadratique moyen.

$N_{obs}$  est le nombre d'observations indépendantes,  $N_{par}$  est le nombre de paramètres pour les tenseurs T, L et S.

$U_{obs}$  et  $U_{cal}$  sont respectivement, les coefficients d'agitation thermique déterminés par les rayons X et calculés à partir des tenseurs T, L et S.

Pour la molécule 2A5NPLT, nous avons traité les deux fragments cation et anion séparément.

L'examen de leur stéréochimie nous permet de soupçonner l'existence de librations autour de certaines liaisons en plus du mouvement global de la molécule. Nous avons donc considéré une libration autour de la liaison  $C_3 - N_2$  dans le groupe cationique (  $2A5NP^+$  ), et trois librations autour des liaisons  $C_6 - C_7$ ,  $C_7 - C_8$  et  $C_8 - C_9$  pour le groupe anionique (  $LT^-$  ).

L'introduction de ces mouvements internes dans le calcul améliore nettement les facteurs résiduels que nous reportons dans le tableau III-7.

	Sans libérations		Avec libérations	
	2A5NP <sup>+</sup>	LT <sup>-</sup>	2A5NP <sup>+</sup>	LT <sup>-</sup>
Rw	0.068	0.139	0.054	0.051
E.S.D.	0.0009	0.0014	0.0008	0.0007

Tableau III-7 :

Facteurs d'accord de l'affinement des tenseurs T, L et S.

Les composantes des tenseurs T, L et S, exprimées dans le système cristallin, sont reportées dans les tableaux III-8-a et III-8-b pour les deux fragments de la molécule. L'écart maximum entre les coefficients d'agitation thermique observés et calculés ( tableaux III-9-a et III-9-b ) est de  $0.0021 \text{ \AA}^2$  pour 2A5NP<sup>+</sup> et  $0.0011 \text{ \AA}^2$  pour LT<sup>-</sup>.

Les tableaux III-10-a et III-10-b présentent les différences entre les déplacements quadratiques moyens ( MSDA ) de toutes les paires d'atomes; ces différences permettent de tester le critère des liaisons rigides selon Hirshfeld [2]. En effet, pour des structures soigneusement affinées et basées sur des données précises, les différences résultantes entre les déplacements quadratiques moyens projetés sur l'axe de la liaison ne doivent pas excéder  $10 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ . Dans notre cas, le critère de Hirshfeld est bien vérifié puisque la valeur moyenne des déplacements quadratiques moyens pour toutes les paires d'atomes ( cases hachurées ) est de  $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$  et  $5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$  pour 2A5NP<sup>+</sup> et LT<sup>-</sup> respectivement. Nous remarquerons aussi qu'aux projections sur une liaison fictive correspondent des valeurs importantes, ce qui confirme le choix des libérations introduites dans notre calcul.

Groupe	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	L (deg <sup>2</sup> )	$\sqrt{L}$
C <sub>3</sub> —N <sub>2</sub>	0.08211	-0.99662	-0.00119	10.404	3.226

Cosinus directeurs des axes de libration liés aux groupes rigides  
exprimés dans le système cristallin

	Valeur	Ecart-type	Valeur	Ecart-type
	Rad <sup>2</sup>		Deg <sup>2</sup>	
L11 =	0.00121	0.00012	3.958	0.393
L12 =	0.00049	0.00024	1.606	0.793
L13 =	0.00037	0.00008	1.204	0.271
L22 =	0.00326	0.00057	10.710	1.862
L23 =	0.00033	0.00029	1.076	0.937
L33 =	0.00068	0.00007	2.243	0.238
	Å <sup>2</sup>			
T11 =	0.00836	0.00036		
T12 =	-0.00002	0.00028		
T13 =	0.00012	0.00040		
T22 =	0.00909	0.00025		
T23 =	-0.00046	0.00033		
T33 =	0.01151	0.00066		
	RadxÅ			
S11 =	0.00077	0.00015		
S12 =	-0.00006	0.00015		
S13 =	-0.00046	0.00011		
S21 =	0.00083	0.00036		
S22 =	-0.00012	0.00022		
S23 =	-0.00057	0.00026		
S31 =	0.00089	0.00008		
S32 =	0.00023	0.00011		
S33 =	-0.00065	0.00013		

Tenseurs de vibration T, L et S exprimés dans le système cristallin cartésien

Tableau III-8-a :

Paramètres de l'unité rigide 2-Amino-5-Nitropyridinium.

Groupe	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	L (deg <sup>2</sup> )	$\sqrt{L}$
C <sub>6</sub> —C <sub>7</sub>	0.23544	-0.75896	-0.60708	6.659	2.581
C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub>	-0.81971	-0.35001	-0.45340	6.038	2.457
C <sub>8</sub> —C <sub>9</sub>	0.19968	-0.66419	-0.72040	7.064	2.658

Cosinus directeurs des axes de libration liés aux groupes rigides  
exprimés dans le système cristallin

	Valeur	Ecart-type	Valeur	Ecart-type
	Rad <sup>2</sup>		Deg <sup>2</sup>	
L11 =	0.00083	0.00015	2.737	0.504
L12 =	0.00052	0.00057	1.704	1.866
L13 =	0.00025	0.00066	0.826	2.150
L22 =	0.00143	0.00059	4.696	1.945
L23 =	0.00087	0.00075	2.852	2.458
L33 =	0.00167	0.00081	5.479	2.672
	Å <sup>2</sup>			
T11 =	0.00734	0.00043		
T12 =	0.00000	0.00035		
T13 =	0.00111	0.00031		
T22 =	0.00677	0.00039		
T23 =	0.00044	0.00037		
T33 =	0.00798	0.00042		
	RadxÅ			
S11 =	-0.00025	0.00043		
S12 =	0.00041	0.00020		
S13 =	-0.00071	0.00021		
S21 =	-0.00009	0.00036		
S22 =	0.00028	0.00030		
S23 =	-0.00041	0.00027		
S31 =	-0.00024	0.00039		
S32 =	-0.00031	0.00033		
S33 =	-0.00003	0.00020		

Tenseurs de vibration T, L et S exprimés dans le système cristallin cartésien

Tableau III-8-b :

Paramètres de l'unité rigide L-monohydrogentartrate.

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	
C <sub>1</sub>	0.0079	0.0087	0.0143	-0.0004	0.0028	-0.0006	observé
	0.0082	0.0090	0.0155	-0.0005	0.0035	-0.0007	calculé
	-0.0004	-0.0003	-0.0012	0.0001	-0.0007	0.0001	différence
C <sub>2</sub>	0.0086	0.0105	0.0166	0.0009	0.0030	-0.0016	observé
	0.0084	0.0109	0.0162	0.0006	0.0032	-0.0016	calculé
	0.0003	-0.0004	0.0004	0.0002	-0.0002	0.0000	différence
C <sub>3</sub>	0.0100	0.0086	0.0138	0.0000	0.0013	-0.0003	observé
	0.0094	0.0091	0.0124	0.0001	0.0008	-0.0004	calculé
	0.0006	-0.0005	0.0014	-0.0001	0.0005	0.0002	différence
C <sub>4</sub>	0.0103	0.0097	0.0152	-0.0017	0.0040	-0.0005	observé
	0.0101	0.0101	0.0149	-0.0017	0.0043	-0.0004	calculé
	0.0002	-0.0003	0.0004	0.0000	-0.0003	-0.0001	différence
C <sub>5</sub>	0.0092	0.0100	0.0182	-0.0009	0.0055	-0.0017	observé
	0.0090	0.0102	0.0184	-0.0009	0.0058	-0.0018	calculé
	0.0002	-0.0002	-0.0002	-0.0001	-0.0004	0.0001	différence
N <sub>1</sub>	0.0111	0.0086	0.0242	-0.0006	0.0045	-0.0014	observé
	0.0109	0.0091	0.0236	-0.0007	0.0037	-0.0011	calculé
	0.0002	-0.0005	0.0006	0.0001	0.0008	-0.0003	différence
N <sub>2</sub>	0.0131	0.0088	0.0178	0.0008	-0.0021	-0.0003	observé
	0.0136	0.0092	0.0186	0.0007	-0.0020	-0.0005	calculé
	-0.0005	-0.0003	-0.0008	0.0001	-0.0002	0.0002	différence
N <sub>3</sub>	0.0077	0.0097	0.0154	-0.0006	0.0039	-0.0005	observé
	0.0081	0.0106	0.0157	-0.0007	0.0042	-0.0005	calculé
	-0.0004	-0.0008	-0.0003	0.0000	-0.0003	0.0000	différence
O <sub>1</sub>	0.0199	0.0136	0.0308	0.0058	0.0039	-0.0042	observé
	0.0201	0.0115	-0.0311	0.0050	0.0033	-0.0032	calculé
	-0.0002	0.0021	-0.0002	0.0008	0.0005	-0.0010	différence
O <sub>2</sub>	0.0214	0.0113	0.0256	-0.0035	0.0008	0.0038	observé
	0.0214	0.0100	0.0257	-0.0023	0.0006	0.0030	calculé
	0.0000	0.0013	-0.0002	-0.0012	0.0002	0.0008	différence

Tableau III-9-a :

Tenseurs de vibrations  $U_{\text{obs}}$  et  $U_{\text{calc}}$  ( 2-Amino-5-Nitropyridinium ).

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	
C <sub>6</sub>	0.0104	0.0068	0.0081	0.0001	0.0016	-0.0004	observé
	0.0107	0.0073	0.0084	0.0004	0.0015	-0.0001	calculé
	-0.0003	-0.0005	-0.0003	-0.0003	0.0001	-0.0003	différence
C <sub>7</sub>	0.0080	0.0066	0.0089	-0.0002	0.0018	-0.0004	observé
	0.0079	0.0069	0.0085	-0.0002	0.0020	0.0002	calculé
	0.0001	-0.0002	0.0004	0.0000	-0.0002	-0.0006	différence
C <sub>8</sub>	0.0083	0.0076	0.0085	-0.0002	0.0017	-0.0003	observé
	0.0078	0.0081	0.0081	-0.0002	0.0020	0.0000	calculé
	0.0005	-0.0005	0.0003	0.0000	-0.0004	-0.0004	différence
C <sub>9</sub>	0.0095	0.0096	0.0085	-0.0020	0.0022	-0.0014	observé
	0.0102	0.0092	0.0096	-0.0019	0.0031	-0.0015	calculé
	-0.0006	0.0005	-0.0011	-0.0001	-0.0010	0.0001	différence
O <sub>3</sub>	0.0161	0.0074	0.0093	0.0030	0.0025	0.0009	observé
	0.0162	0.0076	0.0098	0.0029	0.0025	0.0011	calculé
	0.0000	-0.0002	-0.0005	0.0001	-0.0001	-0.0003	différence
O <sub>4</sub>	0.0199	0.0111	0.0079	0.0028	-0.0005	-0.0009	observé
	0.0198	0.0110	0.0080	0.0030	-0.0006	-0.0005	calculé
	0.0001	0.0001	-0.0001	-0.0002	0.0001	-0.0004	différence
O <sub>5</sub>	0.0089	0.0087	0.0118	0.0021	0.0023	0.0010	observé
	0.0086	0.0087	0.0111	0.0016	0.0013	0.0003	calculé
	0.0002	0.0000	0.0007	0.0004	0.0009	0.0007	différence
O <sub>6</sub>	0.0089	0.0111	0.0106	-0.0008	0.0040	0.0002	observé
	0.0086	0.0106	0.0104	-0.0012	0.0037	-0.0004	calculé
	0.0003	0.0005	0.0002	0.0004	0.0003	0.0005	différence
O <sub>7</sub>	0.0146	0.0115	0.0129	-0.0056	0.0048	-0.0039	observé
	0.0147	0.0119	0.0130	-0.0053	0.0050	-0.0036	calculé
	-0.0001	-0.0003	-0.0001	-0.0003	-0.0002	-0.0003	différence
O <sub>8</sub>	0.0155	0.0206	0.0131	-0.0090	0.0082	-0.0078	observé
	0.0156	0.0200	0.0128	-0.0090	0.0078	-0.0088	calculé
	-0.0001	0.0006	0.0003	0.000	0.0003	0.0011	différence

Tableau III-9-b :

Tenseurs de vibrations  $U_{\text{obs}}$  et  $U_{\text{calc}}$  ( L-monohydrogentartrate ).

Atome	O <sub>2</sub>	O <sub>1</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>1</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>
C <sub>1</sub>	11	15	-3	0	-1	2	1	-2	0
C <sub>2</sub>	-9	29	-4	-3	-2	3	0	-4	
C <sub>3</sub>	3	1	-2	2	0	3	0		
C <sub>4</sub>	20	-7	-6	-3	0	2			
C <sub>5</sub>	17	-2	-6	-4	-1				
N <sub>1</sub>	13	20	0	1					
N <sub>2</sub>	-7	-10	-4						
N <sub>3</sub>	4	32							
O <sub>1</sub>	2								

Tableau III-10-a :

Différences entre les déplacements quadratiques moyens ( 10000 MSDA ) de toutes les paires d'atomes du fragment 2-Amino-5-Nitropyridinium.

Atome	O <sub>8</sub>	O <sub>7</sub>	O <sub>6</sub>	O <sub>5</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>3</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>7</sub>
C <sub>6</sub>	11	2	17	1	-5	-9	3	2	2
C <sub>7</sub>	2	3	3	-4	-1	0	-3	3	
C <sub>8</sub>	-1	-1	-9	6	10	16	2		
C <sub>9</sub>	-7	-4	3	31	10	6			
O <sub>3</sub>	29	-18	-4	4	6				
O <sub>4</sub>	3	-13	-26	-2					
O <sub>5</sub>	19	-8	0						
O <sub>6</sub>	-2	-11							
O <sub>7</sub>	-1								

Tableau III-10-b :

Différences entre les déplacements quadratiques moyens ( 10000 MSDA ) de toutes les paires d'atomes du fragment L-monohydrogentartrate.

### III-4) ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE :

#### III-4-1) Conformation moléculaire :

La figure III-3 montre une vue en perspective de la molécule 2A5NPLT. Les longueurs des liaisons et les angles de valence ainsi que les écarts-types sont reportés dans les tableaux III-11 et III-12.

Un calcul de plan moyen, faisant intervenir les atomes du cycle aromatique et les deux atomes d'azote  $N_1$  et  $N_2$  qui y sont liés, montre que cette partie de la molécule est plane; l'écart maximum des atomes avec le plan moyen est de 0.049 Å pour l'atome  $N_1$ . Les atomes d'oxygène  $O_1$  et  $O_2$  liés à l'atome d'azote  $N_2$  sont situés de part et d'autre du plan moyen et s'en écartent de 0.317 Å et -0.419 Å respectivement. Nous avons aussi effectué un calcul de plans moyens du fragment anionique de la molécule et de toute la molécule. Ces résultats sont illustrés dans le tableau III-13.

Pour mettre en évidence l'effet de la protonation ( formation du groupe  $NH^+$  ) sur les distances interatomiques  $C - NH_2$  et  $C - NO_2$  , nous les avons comparées avec celles de la molécule p-Nitroaniline [19]. En effet, nous pouvons remarquer dans la molécule 2A5NPLT une contraction de 0.033 Å de la liaison  $C - NH_2$  et un allongement de 0.013 Å de la liaison  $C - NO_2$  . Ce qui expliquerait le comportement accepteur du groupe  $NH^+$  et donc compétiteur du groupe  $NO_2$  .

Les angles entre le plan du cycle pyridinium et les plans formés par les groupes  $-NH_2$  et  $-NO_2$  sont égaux respectivement à 8° et 19°.

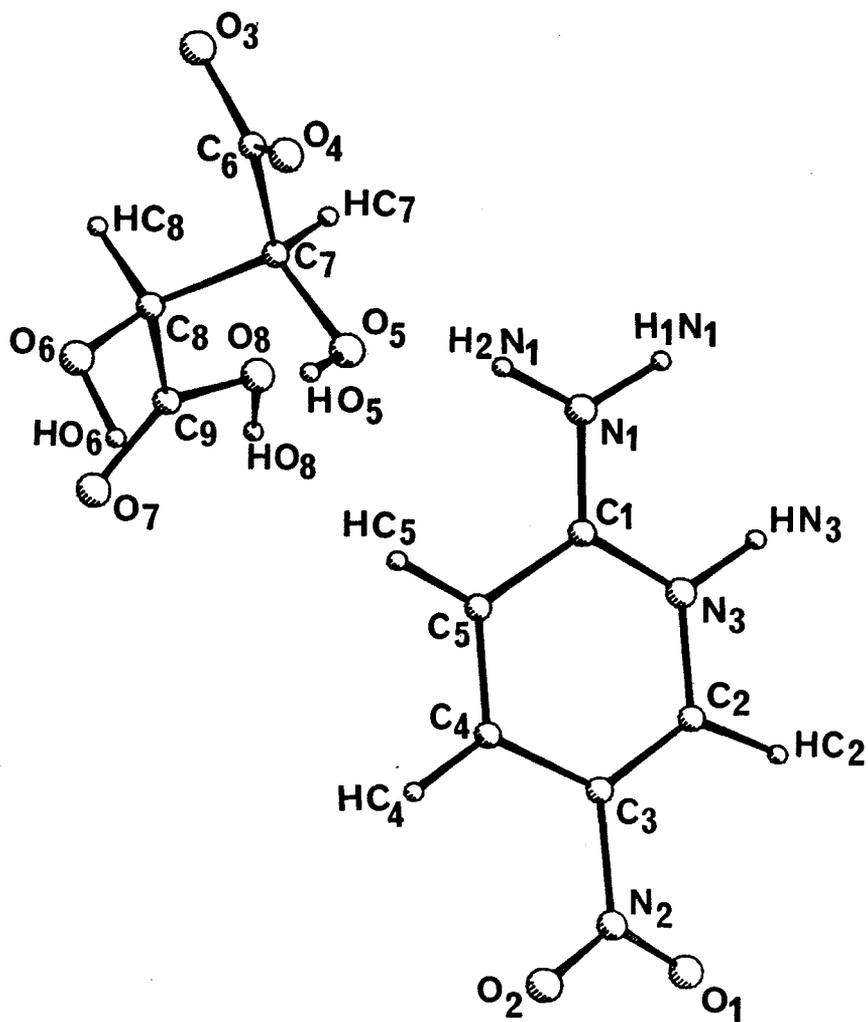


Figure III-3 :

Vue en perspective de la molécule 2A5NPLT.

Atome1-Atome2	Distance (Å)	Atome1-Atome2	Distance (Å)
C <sub>1</sub> —C <sub>5</sub>	1.426 (1)	C <sub>2</sub> —HC <sub>2</sub>	1.084 (5)
C <sub>1</sub> —N <sub>1</sub>	1.322 (1)	C <sub>4</sub> —HC <sub>4</sub>	1.088 (5)
C <sub>1</sub> —N <sub>3</sub>	1.360 (1)	C <sub>5</sub> —HC <sub>5</sub>	1.091 (5)
C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	1.369 (1)	N <sub>1</sub> —H <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	1.023 (5)
C <sub>2</sub> —N <sub>3</sub>	1.349 (1)	N <sub>1</sub> —H <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	1.032 (5)
C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	1.412 (1)	N <sub>3</sub> —HN <sub>3</sub>	1.051 (5)
C <sub>3</sub> —N <sub>2</sub>	1.447 (1)		
C <sub>4</sub> —C <sub>5</sub>	1.365 (1)		
N <sub>2</sub> —O <sub>1</sub>	1.230 (1)		
N <sub>2</sub> —O <sub>2</sub>	1.230 (1)		

Tableau III-11-a :

Distances entre les atomes du fragment 2-Amino-5-Nitropyridinium.

Atome1-Atome2	Distance (Å)	Atome1-Atome2	Distance (Å)
C <sub>6</sub> —C <sub>7</sub>	1.534 (1)	C <sub>7</sub> —HC <sub>7</sub>	1.101 (4)
C <sub>6</sub> —O <sub>3</sub>	1.280 (1)	C <sub>8</sub> —HC <sub>8</sub>	1.104 (4)
C <sub>6</sub> —O <sub>4</sub>	1.239 (1)	O <sub>5</sub> —HO <sub>5</sub>	0.983 (4)
C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub>	1.528 (1)	O <sub>6</sub> —HO <sub>6</sub>	0.991 (4)
C <sub>7</sub> —O <sub>5</sub>	1.411 (1)	O <sub>8</sub> —HO <sub>8</sub>	1.069 (5)
C <sub>8</sub> —C <sub>9</sub>	1.529 (1)		
C <sub>8</sub> —O <sub>6</sub>	1.411 (1)		
C <sub>9</sub> —O <sub>7</sub>	1.227 (1)		
C <sub>9</sub> —O <sub>8</sub>	1.300 (1)		

Tableau III-11-b :

Distances entre les atomes du fragment L-monohydrogentartrate.

Atome1-Atome2-Atome3	Angle (°)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle (°)
C <sub>5</sub> —C <sub>1</sub> —N <sub>1</sub>	122.6 ( 1)	C <sub>3</sub> —C <sub>2</sub> —HC <sub>2</sub>	124.3 ( 3)
C <sub>5</sub> —C <sub>1</sub> —N <sub>3</sub>	118.2 ( 1)	N <sub>3</sub> —C <sub>2</sub> —HC <sub>2</sub>	116.8 ( 3)
N <sub>1</sub> —C <sub>1</sub> —N <sub>3</sub>	119.2 ( 1)	C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub> —HC <sub>4</sub>	120.8 ( 3)
C <sub>3</sub> —C <sub>2</sub> —N <sub>3</sub>	118.9 ( 1)	C <sub>5</sub> —C <sub>4</sub> —HC <sub>4</sub>	120.2 ( 3)
C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	120.9 ( 1)	C <sub>1</sub> —C <sub>5</sub> —HC <sub>5</sub>	118.8 ( 3)
C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub> —N <sub>2</sub>	119.2 ( 1)	C <sub>4</sub> —C <sub>5</sub> —HC <sub>5</sub>	121.6 ( 3)
C <sub>4</sub> —C <sub>3</sub> —N <sub>2</sub>	119.9 ( 1)	C <sub>1</sub> —N <sub>1</sub> —H <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	119.9 ( 3)
C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub> —C <sub>5</sub>	119.0 ( 1)	C <sub>1</sub> —N <sub>1</sub> —H <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	117.4 ( 3)
C <sub>1</sub> —C <sub>5</sub> —C <sub>4</sub>	119.6 ( 1)	H <sub>1</sub> N <sub>1</sub> —N <sub>1</sub> —H <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	120.5 ( 4)
C <sub>3</sub> —N <sub>2</sub> —O <sub>1</sub>	118.3 ( 1)	C <sub>1</sub> —N <sub>3</sub> —HN <sub>3</sub>	120.0 ( 3)
C <sub>3</sub> —N <sub>2</sub> —O <sub>2</sub>	117.5 ( 1)	C <sub>2</sub> —N <sub>3</sub> —HN <sub>3</sub>	116.8 ( 3)
O <sub>1</sub> —N <sub>2</sub> —O <sub>2</sub>	124.2 ( 1)		
C <sub>1</sub> —N <sub>3</sub> —C <sub>2</sub>	123.2 ( 1)		

Tableau III-12-a :

Angles de valence du fragment 2-Amino-5-Nitropyridinium.

Atome1-Atome2-Atome3	Angle (°)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle (°)
C <sub>7</sub> —C <sub>6</sub> —O <sub>3</sub>	117.1 ( 1)	C <sub>6</sub> —C <sub>7</sub> —HC <sub>7</sub>	107.3 ( 2)
C <sub>7</sub> —C <sub>6</sub> —O <sub>4</sub>	119.2 ( 1)	C <sub>8</sub> —C <sub>7</sub> —HC <sub>7</sub>	107.9 ( 2)
O <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> —O <sub>4</sub>	123.7 ( 1)	O <sub>5</sub> —C <sub>7</sub> —HC <sub>7</sub>	108.4 ( 2)
C <sub>6</sub> —C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub>	110.3 ( 1)	C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub> —HC <sub>8</sub>	107.4 ( 2)
C <sub>6</sub> —C <sub>7</sub> —O <sub>5</sub>	111.8 ( 1)	C <sub>9</sub> —C <sub>8</sub> —HC <sub>8</sub>	106.0 ( 2)
C <sub>8</sub> —C <sub>7</sub> —O <sub>5</sub>	110.9 ( 1)	O <sub>6</sub> —C <sub>8</sub> —HC <sub>8</sub>	108.0 ( 2)
C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub> —C <sub>9</sub>	113.3 ( 1)	C <sub>7</sub> —O <sub>5</sub> —HO <sub>5</sub>	109.7 ( 3)
C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub> —O <sub>6</sub>	111.5 ( 1)	C <sub>8</sub> —O <sub>6</sub> —HO <sub>6</sub>	107.8 ( 3)
C <sub>9</sub> —C <sub>8</sub> —O <sub>6</sub>	110.3 ( 1)	C <sub>9</sub> —O <sub>8</sub> —HO <sub>8</sub>	112.7 ( 3)
C <sub>8</sub> —C <sub>9</sub> —O <sub>7</sub>	121.0 ( 1)		
C <sub>8</sub> —C <sub>9</sub> —O <sub>8</sub>	114.8 ( 1)		
O <sub>7</sub> —C <sub>9</sub> —O <sub>8</sub>	124.1 ( 1)		

Tableau III-12-b :

Angles de valence du fragment L-monohydrogentartrate.

◆ Plan moyen du cycle aromatique :

$$\text{Equation du plan : } -0.3179 X - 0.0005 Y - 0.9481 Z + 4.2574 = 0$$

Ecart des atomes par rapport au plan :

C1	0.002 (1)	C2	0.024 (1)	C3	-0.002 (1)
C4	0.003 (1)	C5	0.038 (1)	N1	-0.049 (1)
N2	-0.037 (1)	N3	0.022 (1)	O1	0.317 (1)
O2	-0.419 (1)				

◆ Plan moyen du fragment anionique :

$$\text{Equation du plan : } 0.0746 X + 0.6435 Y - 0.7618 Z - 3.6400 = 0$$

Ecart des atomes par rapport au plan :

C6	0.091 (1)	C7	0.079 (1)	C8	0.169 (1)
C9	0.378 (1)	O3	1.138 (1)	O4	-0.887 (1)
O5	-1.059 (1)	O6	-0.957 (1)	O7	-0.117 (1)
O8	1.165 (1)				

◆ Plan moyen de toute la molécule :

$$\text{Equation du plan : } 0.3931 X + 0.3236 Y - 0.8607 Z - 2.2606 = 0$$

Ecart des atomes par rapport au plan :

C1	0.625 (1)	C2	0.841 (1)	C3	-0.159 (1)
C4	-0.783 (1)	C5	-0.374 (1)	N1	1.006 (1)
N2	-0.577 (1)	N3	1.202 (1)	O1	0.189 (1)
O2	-1.680 (1)	C6	-0.444 (1)	C7	0.123 (1)
C8	0.054 (1)	C9	0.793 (1)	O3	0.161 (1)
O4	-1.439 (1)	O5	-0.538 (1)	O6	-1.281 (1)
O7	0.379 (1)	O8	1.903 (1)		

**Tableau III-13 :**

Equations des plans moyens et écarts des atomes par rapport à ces plans.

### III-4-2) Liaisons hydrogène :

La structure de 2A5NPLT développe un nombre très important de liaisons hydrogène. Pour mettre en évidence ces liaisons, nous nous sommes basés sur le critère de Taylor et Kennard [20]. Ce dernier est fondé sur une étude statistique des liaisons hydrogène, effectuée sur un très grand nombre de structures.

Ainsi, les interactions intramoléculaires et intermoléculaires par liaisons hydrogène mises en évidence dans la molécule 2A5NPLT sont au nombre de dix ( tableau III-14 ). Les liaisons dont les distances hydrogène-accepteur sont courtes, et donc dites très fortes, sont celles issues des fonctions  $\text{NH}_2$  et  $\text{NH}^+$  appartenant au groupe cationique et également celles issues des atomes  $\text{O}_5$ ,  $\text{O}_6$  et  $\text{O}_8$  du groupe anionique.

Liaison hydrogène	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N3 — HN3...O7 (2)	1.051	1.758	2.77	159.7
N1 — H1N1...O6 (2)	1.023	1.929	2.85	148.9
N1 — H2N1...O5 (1)	1.032	1.822	2.81	159.1
C2 — HC2...O8 (7)	1.084	2.331	3.40	169.5
C5 — HC5...O5 (1)	1.091	2.333	3.17	132.6
C7 — HC7...O7 (3)	1.101	2.348	3.34	149.3
C8 — HC8...O1 (6)	1.104	2.316	3.20	135.8
O5 — HO5...O3 (5)	0.983	1.875	2.81	157.1
O6 — HO6...O4 (5)	0.991	1.733	2.72	172.5
O8 — HO8...O3 (4)	1.069	1.423	2.47	165.9

Tableau III-14 :

Différentes liaisons hydrogène existant dans la molécule 2A5NPLT.

(1) : X, Y, Z

(2) : X + 1, Y, Z

(4) : 1 - X, Y - 0.5, -Z

(6) : X - 1, Y + 1, Z

(3) : 1 - X, Y + 0.5, -Z

(5) : 1 - X, Y + 0.5, 1 - Z

(7) : 2 - X, Y - 0.5, -Z

### III-4-3) Empilement moléculaire cristallin :

Les deux projections de la structure du 2A5NPLT, suivant  $\vec{c}$  et suivant  $\vec{b}$  représentées sur les figures III-4 et III-5 montrent la disposition des molécules dans la maille. Ces figures illustrent également les différentes liaisons hydrogène citées dans le paragraphe précédent. La caractéristique la plus remarquable de l'empilement moléculaire dans le cristal est la disposition des cations  $2A5NP^+$  dans un plan légèrement incliné (  $18.54^\circ$  ) par rapport au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ ; ainsi les cations sont orientés de façon purement polaire le long de l'axe  $2_1$ . L'angle d'inclinaison de l'axe de transfert de charge  $N_1 - N_2$  par rapport à l'axe polaire est égal à  $3.4^\circ$ .

### III-5) DENSITE ELECTRONIQUE EXPERIMENTALE :

La densité électronique de déformation expérimentale est calculée à partir des paramètres structuraux obtenus par l'affinement à grands angles (  $X - X_{HO}$  ) ou en utilisant ceux de l'expérience de diffraction neutronique faite à la même température (  $X - X_N$  ).

Ces paramètres ont permis de calculer les facteurs de structure des atomes sphériques, qui interviennent dans la série différence de Fourier ( équation II-16 ) et qui conduit à la densité de déformation s'exprimant par :

$$\Delta\rho_{\text{exp}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{\vec{H}} \left[ |F_{\text{obs}}(\vec{H})| - k |F_{\text{sph}}(\vec{H})| \right] \cdot \exp(i\varphi_{\text{sph}}) \cdot \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (\text{III-8})$$

où  $k$  est le facteur d'échelle qui permet de mettre les facteurs de structure calculés (  $F_{\text{sph}}$  ) et observés (  $F_{\text{obs}}$  ) à la même échelle.

Les programmes NIELS et PNIEL nous ont permis de calculer les grilles, puis de dessiner les cartes de déformation expérimentale. Ainsi, nous avons explorés les différents plans permettant de visualiser la répartition de la densité électronique.

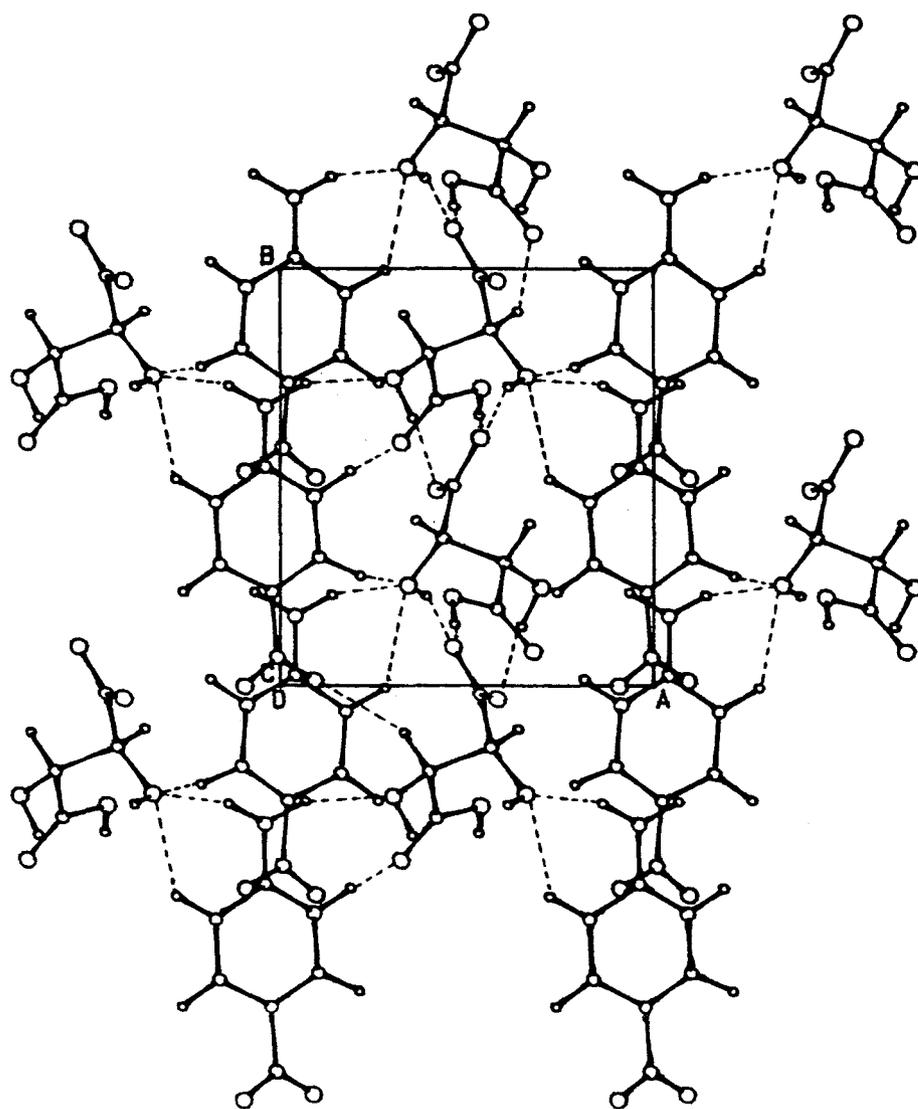


Figure III-4 :

Projection de l'empilement moléculaire le long de l'axe  $\bar{c}$ .

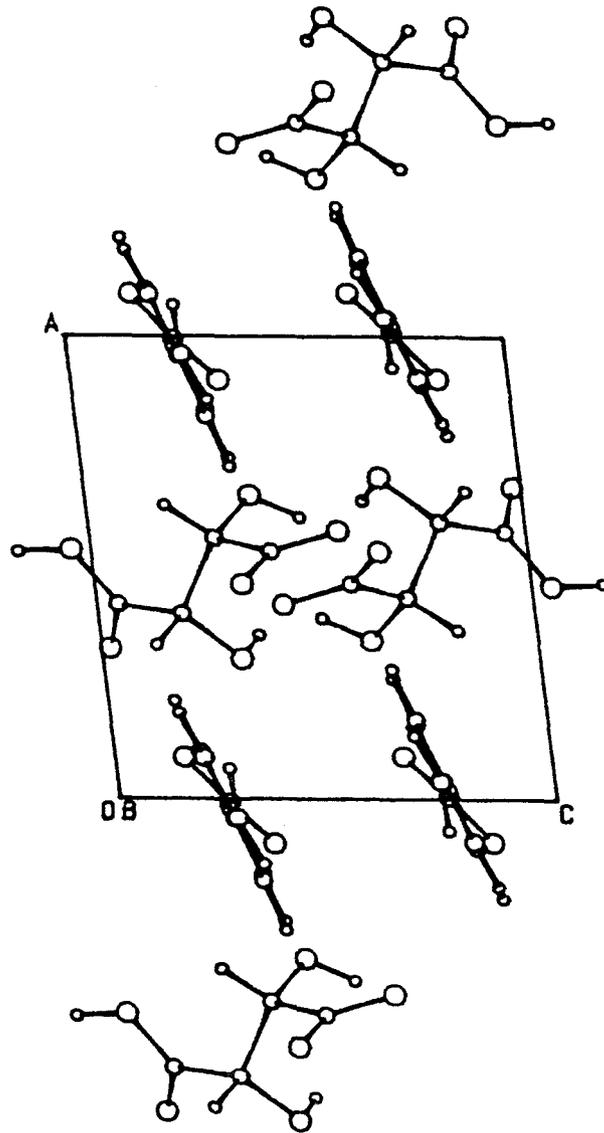


Figure III-5 :

Projection de l'empilement moléculaire le long de l'axe  $\bar{b}$ .

Le pas des contours est de  $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  pour toutes les cartes présentées; le "*cut-off*"  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\max}$  est spécifié pour chaque section. Les densités électroniques positive et négative sont représentées par des traits pleins et en pointillés, respectivement.

### III-5-1) Densité de déformation expérimentale dans le fragment 2-Amino-5-Nitropyridinium :

La figure III-6 représente la répartition de la densité électronique dans le plan défini par les atomes du cycle aromatique. Dans ce plan, nous remarquons l'accumulation de la densité électronique au milieu des liaisons. Nous observons aussi que les pics de densité sont quasiment centrés et ne présentent pas la même hauteur pour les liaisons équivalentes. Les pics des doublets libres des atomes d'oxygène  $O_1$  et  $O_2$  sont bien résolus; comme le montre la figure III-7 où nous avons représenté le plan défini par les atomes  $N_2$ ,  $O_1$  et  $O_2$ . Les pics des deux liaisons  $N_2 - O_1$  et  $N_2 - O_2$  ont pratiquement la même hauteur, soit de  $0.35 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  et  $0.30 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  respectivement.

### III-5-2) Densité de déformation expérimentale dans le fragment L-monohydrogentartrate :

Les figures III-8 ,III-9 et III-10 représentent différentes sections du fragment anionique. Les pics de densité des doublets libres des atomes d'oxygène sont relativement bien résolus. La densité électronique dans les différentes liaisons ne montre aucune anomalie. Les hauteurs différentes des pics sont en partie due à la non planéité de l'anion.

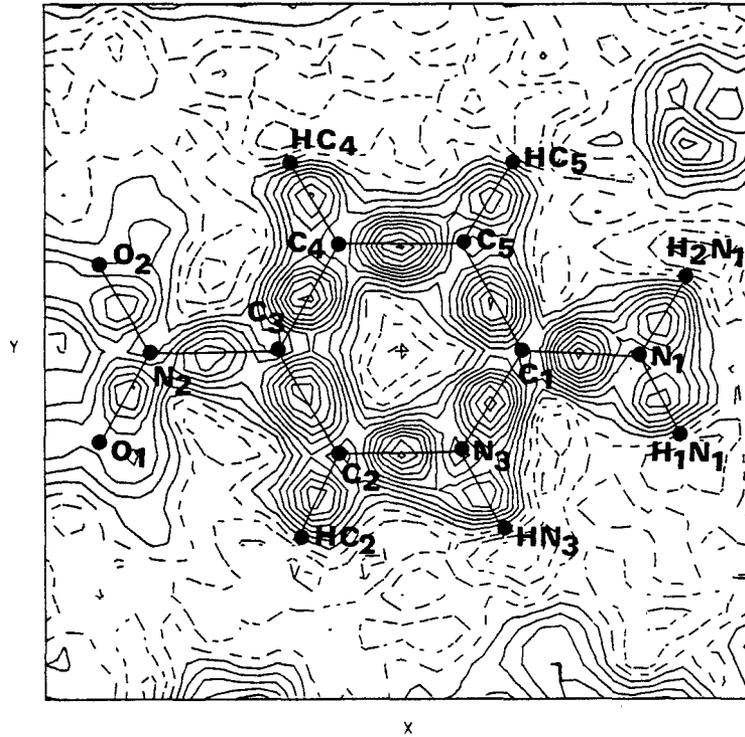


Figure III-6 :

Densité de déformation expérimentale dans le plan du cycle aromatique (cut-off =  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ ).

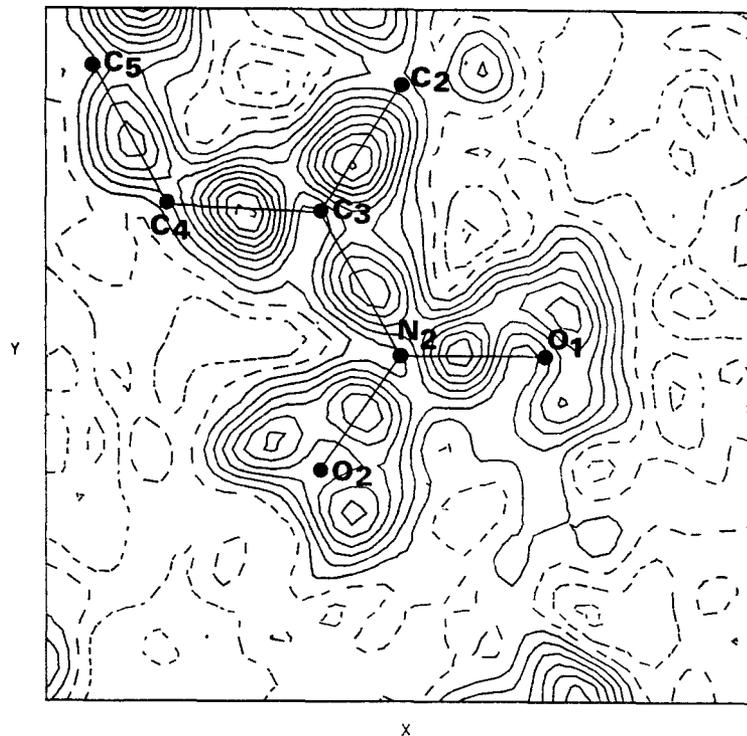


Figure III-7 :

Densité de déformation expérimentale dans le plan du dioxyde d'azote (cut-off =  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ ).

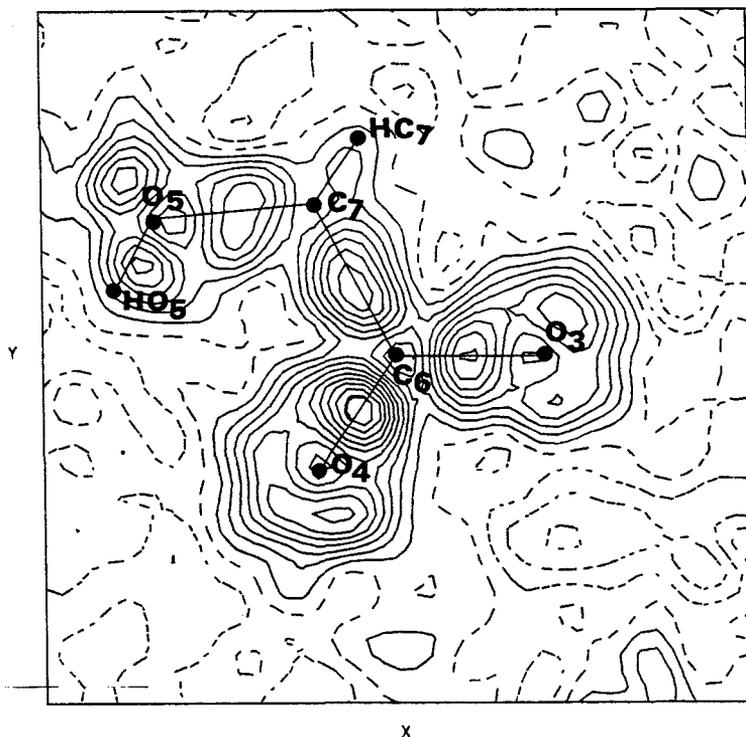


Figure III-8 :

Densité de déformation expérimentale dans le plan ( $C_6$ ,  $O_3$ ,  $O_4$ ) (cut-off =  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ ).

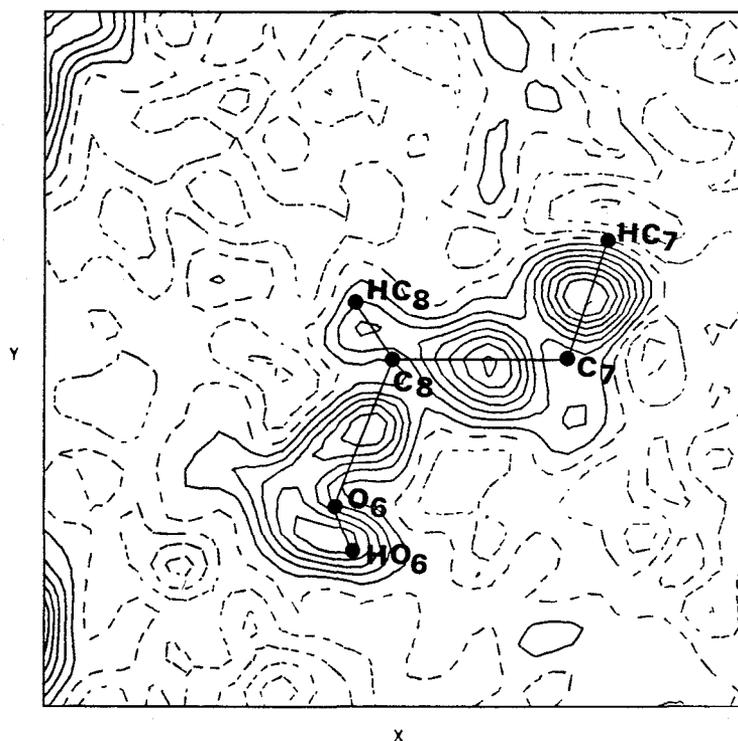


Figure III-9 :

Densité de déformation expérimentale dans le plan ( $C_7$ ,  $C_8$ ,  $O_6$ ) (cut-off =  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ ).

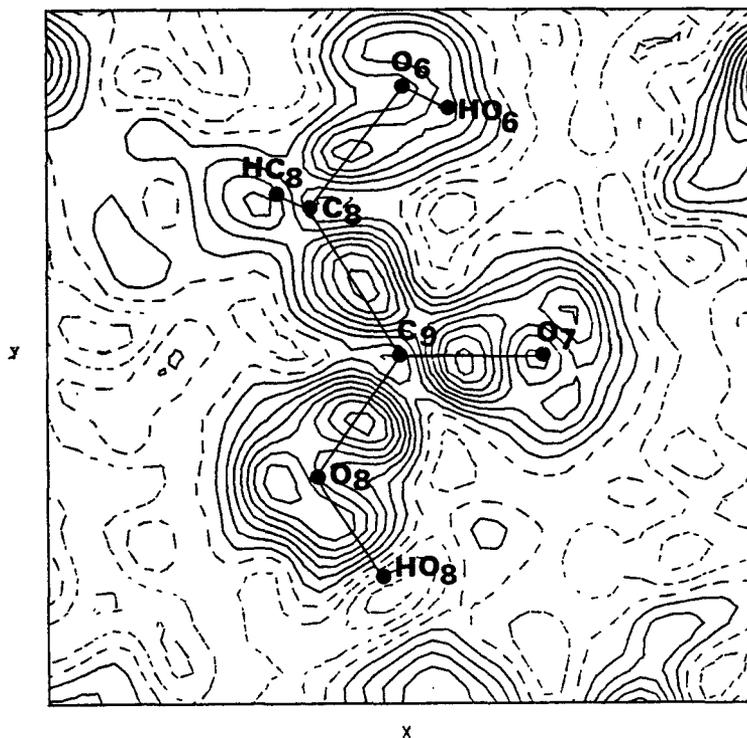


Figure III-10 :

Densité de déformation expérimentale dans le plan  $(C_9, O_7, O_8)$  (cut-off =  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ ).

*Références bibliographiques  
du troisième chapitre*

- [1] P.J. Becker et P. Coppens  
Acta Cryst., A30, 129 (1974).
- [2] Neutron News, Vol. 3, n° 3  
Gordon and Breach Science Publishers (1992).
- [3] F.L. Hirshfeld  
Acta Cryst., A32, 239-244 (1976).
- [4] F.L. Hirshfeld et H. Hope  
Acta Cryst., B36, 406-415 (1980).
- [5] F. Baert, P. Schweiss, G. Heger et M. More  
J. Mol. Struct., 178, 29-48 (1988).
- [6] M. Eisenstein  
Acta Cryst., B44, 412-426 (1988).
- [7] S.J. Gyvin  
Molecular Vibrations and Mean Squares Amplitudes of Vibrations  
Elsevier, Amsterdam (1968).
- [8] Tables Internationales X-Ray n° IV Cryst., Vol III  
Kynoch Press, Birmingham (1962).

- [9] R.F. Stewart, E. R. Davidson et W.T. Simpson  
J. Chem. Phys., 42, 3175-3187 (1965).
- [10] P. Coppens et A. Vos  
Acta Cryst., B27, 146-158 (1971).
- [11] J.W. Bats, P. Coppens et T.F. Koetzle  
Acta Cryst., B33, 37-45 (1977).
- [12] E.D. Stevens et P. Coppens  
Acta Cryst., B36, 1864-1876, (1980).
- [13] Å. Kwick, T.F. Koetzle et D. Stevens  
J. Chem. Phys., 71, 173-179 (1979).
- [14] P. Coppens  
Topics in Current Physics, Neutron Diffraction, Ed. H. Dachs  
Springer-Verlag N.Y. (1978).
- [15] C.K. Johnson  
Report O.R.N.L. 3794, Oak National Laboratory, Tennessee (1965).
- [16] V. Schomaker et K.N. Trueblood  
Acta Cryst., B24, 63-76 (1968).
- [17] J.D. Dunitz et D.N.J. White  
Acta Cryst., A29, 93-94 (1973).

- [18] K.N. Trueblood  
"Program THMA11", Departement of Chemistry and Biochemistry, University of California, Los Angeles (1990).
- [19] M. Colapierto, A. Domenicano, C. Marciante et G. Portalone  
Z. Naturforsch., 37 b, 1309-1311 (1982).
- [20] R. Taylor et O. Kennard  
J. Am. Chem. Soc., 104, 5063-5070 (1982).



# *CHAPITRE QUATRIEME*

*AFFINEMENTS KAPPA ET MULTIPOLAIRE  
DENSITES ELECTRONIQUES DYNAMIQUE ET  
STATIQUE*



## IV-1) AFFINEMENTS KAPPA ET MULTIPOLAIRE :

### IV-1-1) Réduction des populations $P_{lm}$ :

Dans les modèles utilisant un développement multipolaire, les harmoniques sphériques sont décrites en fonction des coordonnées dans des systèmes d'axes locaux orthogonaux. Ces derniers sont centrés sur les atomes et restent invariants par une rotation. Ainsi, nous pouvons réduire le nombre de coefficients de population  $P_{lm}$  à affiner en orientant judicieusement ces systèmes en fonction des symétries moléculaires.

Nous avons donc contraint les atomes ayant le même environnement chimique à avoir les mêmes paramètres de contraction-dilatation  $\kappa$  et  $\kappa'$ . Les symétries locales et les types de déformation imposés aux différents atomes de la molécule 2A5NPLT sont reportés dans le tableau IV-1.

Les fonctions radiales  $R_l$  de tous les atomes ont été choisies de type Slater ( § II-5 ). Pour chaque valeur de  $l$ , Hansen et Coppens [1] indiquent les valeurs des paramètres  $n$  et  $\xi$  à utiliser pour ces fonctions ( tableau IV-2 ).

Les repères locaux choisis, relatifs à chacun des atomes de la molécule 2A5NPLT sont représentés sur la figure IV-1. Les contraintes ont été appliquées en fonction des analogies chimiques décrites dans le tableau IV-1.

### IV-1-2) Affinement kappa :

L'affinement kappa [2] a été réalisé en prenant toutes les réflexions dont l'intensité vérifie  $I \geq 2\sigma(I)$ . Au terme de quelques cycles d'affinement des coefficients de contraction-dilatation  $\kappa$  et des coefficients de population de valence en appliquant la méthode des moindres carrés, les facteurs de confiance se sont réduits aux valeurs données dans le IV-3.

Les coefficients de population de valence ainsi que les coefficients de contraction-dilatation  $\kappa$  à l'issu de cet affinement sont représentés dans le tableau IV-4.

Atomes	Type de déformation	Symétrie locale
O <sub>1</sub> , O <sub>2</sub>	1	m
N <sub>1</sub>	2	m
N <sub>2</sub>	3	m
N <sub>3</sub>	4	m
C <sub>1</sub>	5	m
C <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub>	6	m
C <sub>3</sub>	7	m
C <sub>7</sub> , C <sub>8</sub>	8	m
O <sub>5</sub> , O <sub>6</sub>	9	m
O <sub>3</sub>	10	m
O <sub>4</sub>	11	m
O <sub>7</sub>	12	m
O <sub>8</sub>	13	m
C <sub>6</sub>	14	m
C <sub>9</sub>	15	m
HC <sub>2</sub> , HC <sub>4</sub> , HC <sub>5</sub> , H <sub>1</sub> N <sub>1</sub> , H <sub>2</sub> N <sub>1</sub> , HN <sub>3</sub> HC <sub>7</sub> , HC <sub>8</sub> , HO <sub>5</sub> , HO <sub>6</sub> , HO <sub>8</sub>	16	mm

Tableau IV-1 :

Symétries locales et types de déformation imposés aux atomes.

<i>l</i>	0 monopole 2	1 dipole	2 quadripole	3 octupole	4 hexadécapole
$\eta_l(C, O, N)$	2	2	2	3	4
$\xi_l(C)$ en Å	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
$\xi_l(O)$ en Å	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
$\xi_l(N)$ en Å	5.06	5.06	5.06	5.06	5.06
$\eta_l(H)$	2	2	0	0	0
$\xi_l(H)$ en Å	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tableau IV-2 :

Valeurs des paramètres intervenant dans l'expression de la fonction radiale.

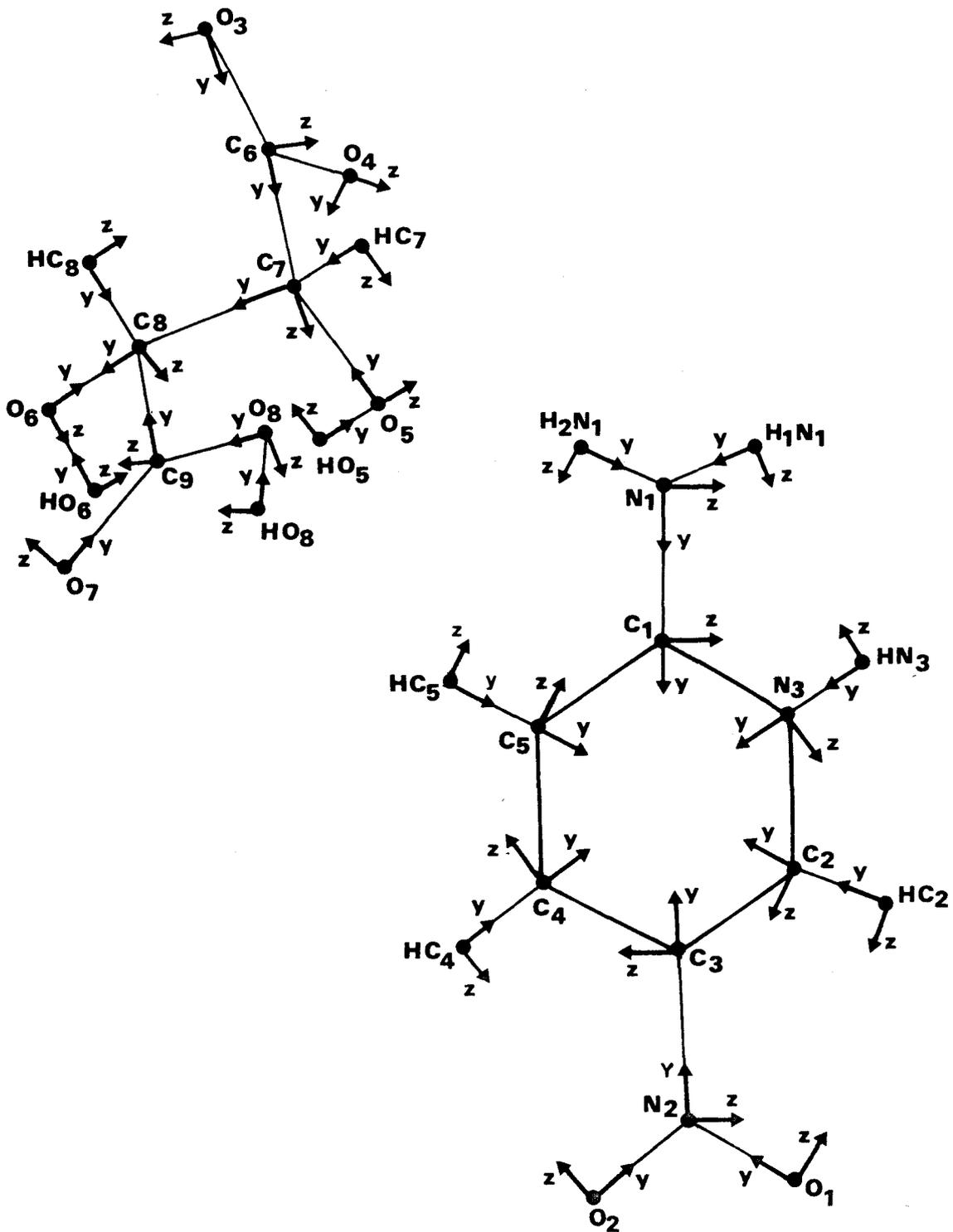


Figure IV-1 :

Systèmes d'axes locaux relatifs aux atomes.

$N_o$	$N_v$	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	$s$	$k$
3957	227	0.0251	0.0305	0.0455	0.0609	2.04	0.8984 (8)

Tableau IV-3 :

Facteurs de confiance de l'affinement kappa.

Atome	$\kappa$	$Pv(e^-)$
C <sub>1</sub>	1.069 (9)	3.46 (9)
C <sub>2</sub>	1.020 (6)	4.09 (8)
C <sub>3</sub>	1.027 (9)	4.16 (9)
C <sub>4</sub>	1.020 (6)	4.14 (7)
C <sub>5</sub>	1.020 (6)	4.34 (7)
N <sub>1</sub>	0.968 (9)	5.79 (9)
N <sub>2</sub>	1.036 (9)	4.56 (9)
N <sub>3</sub>	0.997 (7)	5.33 (8)
O <sub>1</sub>	0.985 (4)	6.33 (5)
O <sub>2</sub>	0.985 (4)	6.38 (5)
C <sub>6</sub>	1.045 (9)	3.76 (9)
C <sub>7</sub>	1.016 (7)	4.10 (6)
C <sub>8</sub>	1.016 (7)	4.30 (7)
C <sub>9</sub>	1.040 (9)	3.63 (9)
O <sub>3</sub>	0.975 (6)	6.55 (7)
O <sub>4</sub>	0.980 (5)	6.47 (6)
O <sub>5</sub>	0.991 (4)	6.20 (4)
O <sub>6</sub>	0.991 (4)	6.35 (4)
O <sub>7</sub>	0.984 (6)	6.42 (6)
O <sub>8</sub>	0.981 (6)	6.49 (7)
HC <sub>2</sub>	1.216 (9)	0.77 (3)
HC <sub>4</sub>	1.216 (9)	0.92 (3)
HC <sub>5</sub>	1.216 (9)	0.75 (3)
H <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	1.216 (9)	0.52 (3)
H <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	1.216 (9)	0.55 (3)
HN <sub>3</sub>	1.216 (9)	0.59 (3)
HC <sub>7</sub>	1.216 (9)	0.68 (2)
HC <sub>8</sub>	1.216 (9)	0.74 (3)
HO <sub>5</sub>	1.216 (9)	0.61 (3)
HO <sub>6</sub>	1.216 (9)	0.54 (3)
HO <sub>8</sub>	1.216 (9)	0.47 (3)

Tableau IV-4 :

Coefficients de contraction-dilatation et de population de valence par affinement kappa.

### IV-1-3) Affinement multipolaire :

Nous avons développé la densité de valence jusqu'au niveau des hexadécapoles ( $l = 4$ ) pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène; et jusqu'au niveau des dipôles pour les atomes d'hydrogène. Les populations  $P_{lm}$  à affiner figurent dans le tableau IV-6.

Etant donné le grand nombre de paramètres à affiner ( 534 paramètres ), nous avons alterné les cycles avec affinement des paramètres du fragment cationique et les cycles avec affinement des paramètres du fragment anionique.

Après convergence de tous les paramètres, nous avons obtenus les facteurs de confiance donnés par le tableau IV-5. Nous remarquons que ces facteurs ont diminué par rapport à ceux obtenus avec l'affinement à grands angles. Ces résultats confirment le choix de notre modèle et prouvent sa capacité à décrire la densité électronique dans ce type de composé.

Les paramètres de position et d'agitation thermique des atomes, après l'affinement multipolaire, sont présentés dans le tableau IV-7.

	Affinement multipolaire	Affinement HO
$N_o$	3957	1885
$N_v$	534	180
$R_1$	0.0144	0.019
$R_2$	0.0147	0.019
$R_3$	0.0217	0.027
$R_4$	0.0287	0.037
$s$	0.96	0.87
$k$	0.9017 (3)	0.895 (3)

**Tableau IV-5 :**

Facteurs de confiance de l'affinement multipolaire.

Les coefficients de population de valence et les coefficients de contraction-dilatation  $\kappa$  et  $\kappa'$  sont donnés dans le tableau IV-8. Le tableau IV-9 rassemble les valeurs des paramètres multipolaires à la fin de l'affinement.

**Tableau IV-6 :**  
 Paramètres  $P_{lm}$  affinaibles ( 1 : paramètre affiné  
 0 : paramètre non affiné )

Atomes	Monopoles		Dipoles			Quadripoles					Octupoles						Hexadécapoles									
	M1	M2	11 <sup>+</sup>	11 <sup>-</sup>	10	20	21 <sup>+</sup>	21 <sup>-</sup>	22 <sup>+</sup>	22 <sup>-</sup>	30	31 <sup>+</sup>	31 <sup>-</sup>	32 <sup>+</sup>	32 <sup>-</sup>	33 <sup>+</sup>	33 <sup>-</sup>	40	41 <sup>+</sup>	41 <sup>-</sup>	42 <sup>+</sup>	42 <sup>-</sup>	43 <sup>+</sup>	43 <sup>-</sup>	44 <sup>+</sup>	44 <sup>-</sup>
O <sub>1</sub> , O <sub>2</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
N <sub>1</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
N <sub>2</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
N <sub>3</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
C <sub>1</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
C <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
C <sub>3</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
C <sub>7</sub> , C <sub>8</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
O <sub>5</sub> , O <sub>6</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
O <sub>3</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
O <sub>4</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
O <sub>7</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
O <sub>8</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
C <sub>6</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
C <sub>9</sub>	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0
Hydrogènes	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau IV-7 :

Coordonnées fractionnaires et paramètres d'agitation thermique (  $10^4 \text{ \AA}^2$  ) à l'issu de l'affinement multipolaire.

Atome	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>
C <sub>1</sub>	0.9594 (1)	0.5250 ♦	0.2575 (1)	81 (1)	86 (2)	151 (2)	-5 (1)	32 (1)	-5 (1)
C <sub>2</sub>	1.1033 (1)	0.3080 (1)	0.1994 (1)	87 (1)	106 (2)	173 (2)	9 (1)	33 (1)	-15 (1)
C <sub>3</sub>	0.9787 (1)	0.2252 (1)	0.2511 (1)	100 (1)	87 (1)	143 (2)	-1 (1)	15 (1)	-3 (1)
C <sub>4</sub>	0.8371 (1)	0.2912 (1)	0.3045 (1)	103 (1)	95 (2)	158 (2)	-17 (1)	43 (1)	-5 (1)
C <sub>5</sub>	0.8256 (1)	0.4396 (1)	0.3035 (1)	93 (1)	101 (2)	187 (2)	-10 (1)	57 (1)	-17 (1)
N <sub>1</sub>	0.9602 (1)	0.6691 (1)	0.2646 (1)	113 (1)	87 (2)	245 (2)	-7 (1)	44 (1)	-13 (1)
N <sub>2</sub>	0.9934 (1)	0.0680 (1)	0.2510 (1)	134 (2)	88 (1)	187 (2)	9 (1)	-23 (1)	-5 (1)
N <sub>3</sub>	1.0910 (1)	0.4545 (1)	0.2044 (1)	77 (1)	99 (2)	160 (2)	-6 (1)	41 (1)	-5 (1)
O <sub>1</sub>	1.0922 (1)	0.0122 (1)	0.1611 (1)	198 (2)	138 (2)	313 (2)	57 (2)	36 (2)	-45 (2)
O <sub>2</sub>	0.9051 (1)	-0.0016 (1)	0.3408 (1)	214 (2)	112 (2)	264 (2)	-34 (1)	11 (2)	40 (1)
C <sub>6</sub>	0.5345 (1)	0.9804 (1)	0.4114 (1)	104 (1)	71 (1)	87 (1)	2 (1)	18 (1)	-11 (1)
C <sub>7</sub>	0.5641 (1)	0.8536 (1)	0.2875 (1)	84 (1)	68 (1)	89 (1)	-2 (1)	20 (1)	-5 (1)
C <sub>8</sub>	0.4003 (1)	0.7954 (1)	0.1952 (1)	85 (1)	78 (1)	85 (1)	-3 (1)	17 (1)	-4 (1)
C <sub>9</sub>	0.4203 (1)	0.6846 (1)	0.0486 (1)	96 (1)	101 (1)	85 (1)	-20 (1)	23 (1)	-18 (1)
O <sub>3</sub>	0.4643 (1)	1.0945 (1)	0.3395 (1)	159 (1)	74 (1)	97 (1)	31 (1)	27 (1)	10 (1)
O <sub>4</sub>	0.5803 (1)	0.9686 (1)	0.5736 (1)	196 (1)	118 (1)	76 (1)	29 (1)	-7 (1)	-12 (1)
O <sub>5</sub>	0.6570 (1)	0.7410 (1)	0.3788 (1)	91 (1)	88 (1)	119 (1)	18 (1)	22 (1)	7 (1)
O <sub>6</sub>	0.3034 (1)	0.7359 (1)	0.3189 (1)	90 (1)	115 (1)	107 (1)	-9 (1)	38 (1)	1 (1)
O <sub>7</sub>	0.3241 (1)	0.5820 (1)	0.0194 (1)	148 (1)	117 (1)	132 (1)	-59 (1)	49 (1)	-41 (1)
O <sub>8</sub>	0.5385 (1)	0.7134 (1)	-0.0458 (1)	156 (1)	209 (2)	132 (1)	-92 (1)	82 (1)	-81 (1)

Atome	$\kappa$	$\kappa'$	$P_V (e^-)$
C <sub>1</sub>	1.023 (3)	1.27 (3)	3.69 (8)
C <sub>2</sub>	0.994 (2)	1.14 (1)	4.22 (6)
C <sub>3</sub>	1.026 (3)	1.13 (3)	3.77 (9)
C <sub>4</sub>	0.994 (2)	1.14 (1)	4.24 (6)
C <sub>5</sub>	0.994 (2)	1.14 (1)	4.29 (5)
N <sub>1</sub>	0.988 (2)	0.69 (2)	5.45 (8)
N <sub>2</sub>	1.001 (2)	0.67 (1)	4.72 (8)
N <sub>3</sub>	0.987 (2)	0.70 (2)	5.27 (7)
O <sub>1</sub>	0.976 (1)	0.96 (3)	6.35 (4)
O <sub>2</sub>	0.976 (1)	0.96 (3)	6.47 (4)
C <sub>6</sub>	1.047 (3)	1.27 (3)	3.35 (6)
C <sub>7</sub>	0.989 (2)	1.04 (1)	4.34 (5)
C <sub>8</sub>	0.989 (2)	1.04 (1)	4.28 (5)
C <sub>9</sub>	1.041 (3)	1.20 (2)	3.41 (8)
O <sub>3</sub>	0.950 (1)	0.82 (3)	6.89 (4)
O <sub>4</sub>	0.965 (1)	0.82 (2)	6.66 (3)
O <sub>5</sub>	0.997 (1)	1.08 (2)	6.05 (3)
O <sub>6</sub>	0.997 (1)	1.08 (2)	6.15 (3)
O <sub>7</sub>	0.978 (1)	0.76 (2)	6.48 (4)
O <sub>8</sub>	0.979 (1)	1.01 (4)	6.49 (4)
HC <sub>2</sub>	1.098 (5)	2.42 (4)	0.78 (2)
HC <sub>4</sub>	1.098 (5)	2.42 (4)	0.87 (2)
HC <sub>5</sub>	1.098 (5)	2.42 (4)	0.79 (2)
H <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	1.098 (5)	2.42 (4)	0.64 (2)
H <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	1.098 (5)	2.42 (4)	0.56 (3)
HN <sub>3</sub>	1.098 (5)	2.42 (4)	0.57 (2)
HC <sub>7</sub>	1.098 (5)	2.42 (4)	0.70 (2)
HC <sub>8</sub>	1.098 (5)	2.42 (4)	0.75 (2)
HO <sub>5</sub>	1.098 (5)	2.42 (4)	0.64 (2)
HO <sub>6</sub>	1.098 (5)	2.42 (4)	0.62 (2)
HO <sub>8</sub>	1.098 (5)	2.42 (4)	0.49 (2)

Tableau IV-8 :

Coefficients de contraction-dilatation et de population de valence par affinement multipolaire.

**Tableau IV-9 :**  
Valeurs des paramètres multipolaires affinés pour chaque atome.

Atome	11 <sup>-</sup>	10	20	21 <sup>-</sup>	22 <sup>+</sup>	30	31 <sup>-</sup>	32 <sup>+</sup>	33 <sup>-</sup>	40	41 <sup>-</sup>	42 <sup>+</sup>	43 <sup>-</sup>	44 <sup>+</sup>
C1	-0.036	-0.017	0.090	-0.041	-0.125	-0.174	0.015	-0.117	0.016	-0.015	-0.023	-0.009	-0.001	0.032
C2	0.055	-0.042	0.139	0.053	-0.169	-0.240	-0.009	-0.174	0.005	-0.026	0.023	-0.060	-0.037	-0.017
C3	-0.018	0.059	-0.056	-0.040	-0.107	-0.177	-0.006	-0.128	0.019	0.067	-0.023	0.018	-0.010	0.001
C4	0.013	-0.009	0.136	0.012	-0.206	-0.252	-0.027	-0.174	-0.027	-0.078	-0.011	-0.009	-0.006	0.038
C5	0.020	-0.060	0.057	-0.005	-0.116	-0.225	-0.008	-0.152	0.008	-0.025	-0.025	-0.032	-0.004	-0.037
N1	-0.040	-0.014	0.001	-0.018	-0.007	0.154	-0.024	0.113	-0.035	0.021	0.001	-0.002	0.033	0.016
N2	0.061	0.057	0.081	-0.012	-0.059	0.227	0.056	0.161	0.012	0.089	0.040	-0.016	0.002	-0.017
N3	-0.035	-0.040	0.072	-0.014	-0.061	-0.170	0.001	-0.105	0.030	0.008	0.003	-0.056	0.012	0.051
O1	0.045	0.004	-0.053	0.004	-0.069	-0.015	-0.005	0.078	0.020	0.024	0.012	-0.024	0.026	0.035
O2	-0.008	0.050	-0.003	-0.006	-0.118	0.074	-0.044	0.048	0.020	0.031	-0.013	-0.005	-0.019	-0.006
C6	-0.031	-0.031	0.111	0.038	0.072	0.180	0.033	-0.071	-0.022	-0.001	-0.021	0.023	0.008	0.007
C7	-0.138	-0.031	-0.050	0.033	0.043	0.335	-0.029	0.089	0.315	0.055	0.006	-0.040	-0.170	0.029
C8	0.021	-0.105	-0.048	-0.011	-0.017	0.375	0.018	0.029	0.205	0.113	0.055	-0.007	-0.089	0.007
C9	-0.008	0.016	0.137	-0.030	0.139	0.213	-0.003	-0.139	-0.024	0.004	0.024	0.006	0.022	0.011
O3	0.002	0.052	0.039	-0.036	0.005	0.017	-0.110	-0.050	-0.077	0.037	-0.034	-0.039	0.020	0.023
O4	0.082	0.066	0.134	0.018	0.087	0.028	0.044	0.089	-0.035	0.013	0.024	0.039	0.002	0.006
O5	0.006	-0.088	-0.077	-0.004	0.042	0.062	0.034	0.034	-0.005	-0.023	-0.020	0.025	-0.014	0.013
O6	-0.034	-0.080	-0.040	0.015	0.049	0.048	-0.027	0.025	0.022	0.029	0.005	-0.009	-0.019	0.007
O7	-0.001	0.092	0.037	0.008	-0.141	0.036	0.047	0.056	-0.017	-0.043	-0.014	0.043	-0.002	0.015
O8	-0.004	0.001	0.013	0.003	-0.082	0.075	0.022	0.090	-0.005	0.035	-0.022	0.009	0.036	0.006

Atome	HC2	HC4	HC5	H1N1	H2N1	HN3	HC7	HC8	HO5	HO6	HO8
10	0.048	0.054	0.053	0.095	0.097	0.082	0.065	0.066	0.106	0.095	0.079

#### IV-1-4) Discussion :

Les paramètres de position et d'agitation thermique provenant de l'affinement multipolaire ( tableau IV-7 ) ne diffèrent pratiquement pas de ceux issus des affinements aux grands angles ( tableaux III-5 et III-6 ). L'écart maximum sur les positions atomiques est de 0.0003 Å pour la coordonnée  $X$  de l'atome  $O_1$  et pour la coordonnée  $Z$  des atomes  $O_2$  et  $O_4$ . Pour les facteurs d'agitation thermique nous relevons un écart maximum de 0.0009 Å<sup>2</sup> pour le paramètre  $U_{33}$  de l'atome  $N_2$ . Nous rappelons que les paramètres des atomes d'hydrogène ont été fixés à la valeur des neutrons.

Le tableau IV-10 regroupe les charges nettes atomiques obtenues par les modèles kappa et multipolaire. Nous constatons que les valeurs des charges sont peu différentes pour les atomes d'hydrogène, alors que pour les atomes lourds, les écarts s'avèrent plus importants. A l'exception de l'atome  $C_3$  les charges atomiques obtenues en utilisant les deux modèles sont toutes du même signe.

Les valeurs de  $\kappa'$  des atomes  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_3$  égales à 0.69, 0.67 et 0.70 respectivement reflètent une forte délocalisation des électrons de ces atomes.

Le fait de tenir compte de l'asphéricité des atomes engagés dans des liaisons améliore nettement les facteurs de confiance, d'où l'efficacité du modèle multipolaire pour les études de densité électronique précise.

Ces résultats montrent qu'il y a un transfert de charge de 0.33 e<sup>-</sup> entre les fragments cationique et anionique, pour les deux modèles utilisés.

Atome	Charge : $q$ ( Affinement kappa )	Charge : $q$ ( Affinement multipolaire )
C <sub>1</sub>	0.54	0.31
C <sub>2</sub>	-0.09	-0.22
C <sub>3</sub>	-0.16	0.23
C <sub>4</sub>	-0.14	-0.24
C <sub>5</sub>	-0.34	-0.29
N <sub>1</sub>	-0.79	-0.45
N <sub>2</sub>	0.44	0.28
N <sub>3</sub>	-0.33	-0.27
O <sub>1</sub>	-0.33	-0.35
O <sub>2</sub>	-0.38	-0.47
C <sub>6</sub>	0.24	0.65
C <sub>7</sub>	-0.10	-0.34
C <sub>8</sub>	-0.30	-0.28
C <sub>9</sub>	0.37	0.59
O <sub>3</sub>	-0.55	-0.89
O <sub>4</sub>	-0.47	-0.66
O <sub>5</sub>	-0.20	-0.05
O <sub>6</sub>	-0.35	-0.15
O <sub>7</sub>	-0.42	-0.48
O <sub>8</sub>	-0.49	-0.49
HC <sub>2</sub>	0.23	0.22
HC <sub>4</sub>	0.08	0.13
HC <sub>5</sub>	0.25	0.21
H <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	0.48	0.36
H <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	0.45	0.44
HN <sub>3</sub>	0.41	0.43
HC <sub>7</sub>	0.32	0.30
HC <sub>8</sub>	0.26	0.25
HO <sub>5</sub>	0.39	0.36
HO <sub>6</sub>	0.46	0.38
HO <sub>8</sub>	0.53	0.51

Tableau IV-10 :

Charges nettes atomiques par les affinements kappa et multipolaire.

## **IV-2) DENSITE DE DEFORMATION DYNAMIQUE :**

### IV-2-1) Effets des phases obtenues par affinement multipolaire :

Nous rappelons que la structure de la molécule 2A5NPLT est non centrosymétrique, ce qui pose le problème de la détermination des phases des facteurs de structure, lesquelles interviennent dans le calcul de la densité de déformation [3-4].

Les cartes de densité de déformation obtenues à partir du modèle multipolaire sont déterminées par :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left[ |F_m(\vec{H})| \exp(i\phi_m(\vec{H})) - |F_s(\vec{H})| \exp(i\phi_s(\vec{H})) \right] \cdot \exp(-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}) \quad (\text{IV-1})$$

où  $m$  et  $s$  désignent les modèles multipolaire et sphérique respectivement.

Posons  $\Delta|F| = |F_m| - |F_s|$  et  $\Delta\phi = \phi_m - \phi_s$ , l'équation IV-1 devient alors :

$$\begin{aligned} \Delta\rho(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \sum \left[ (\Delta|F| + |F_s|) \cdot \exp(i\phi_m) - |F_s| \cdot \exp(i\phi_s) \right] \cdot \exp(-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}) \\ &= \frac{1}{V} \sum \Delta|F| \exp(i\phi_m) \cdot \exp(-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}) \\ &\quad + \frac{1}{V} \sum |F_s| (\exp(i\phi_m) - \exp(i\phi_s)) \cdot \exp(-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{IV-2})$$

que nous pouvons réécrire d'une manière plus condensée :

$$\Delta\rho = \Delta\rho(\Delta|F|) + \Delta\rho(\Delta\phi) \quad (\text{IV-3})$$

Le premier terme  $\Delta\rho(\Delta|F|)$  de l'équation IV-3 correspond à la densité de déformation obtenue pour  $\phi_m = \phi_s$ , le second terme  $\Delta\rho(\Delta\phi)$  découle de la différence de phase entre le modèle multipolaire et le modèle sphérique; ce terme n'intervient que dans le cas des structures non centrosymétriques.

En développant le calcul de  $\exp(i\phi_m) - \exp(i\phi_s)$  nous obtenons :

$$\exp(i\phi_m) - \exp(i\phi_s) = 2 \cdot \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) \cdot \exp\left[\frac{i(\phi_m + \phi_s + \pi)}{2}\right] \quad (\text{IV-4})$$

L'expression de  $\Delta\rho(\Delta\phi)$  devient alors :

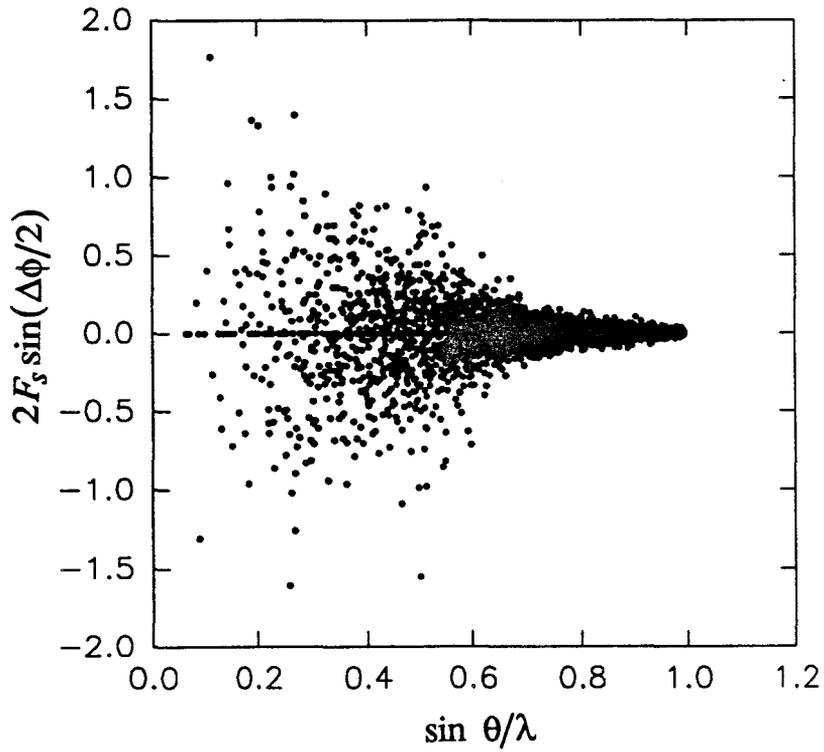
$$\Delta\rho(\Delta\phi) = \frac{1}{V} \sum 2 |F_s| \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) \exp\left[\frac{i(\phi_m + \phi_s + \pi)}{2}\right] \exp(-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}) \quad (\text{IV-5})$$

Les amplitudes des composantes de Fourier de  $\Delta\rho(\Delta\phi)$  sont  $2|F_s| \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right)$ . Ces dernières se réduisent à  $|F_s|\Delta\phi$  puisque  $\Delta\phi$  est toujours faible, et les phases correspondantes sont la moyenne de  $\phi_m$  et  $\phi_s$  plus une phase d'avance de  $\frac{\pi}{2}$  [5].

Dans le but de distinguer les réflexions qui interviennent dans la densité  $\Delta\rho(\Delta\phi)$ , nous avons représenté sur les figures IV-2 et IV-3 les distributions  $2|F_s| \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$  et en fonction du module des facteurs de structure  $|F_s|$  respectivement.

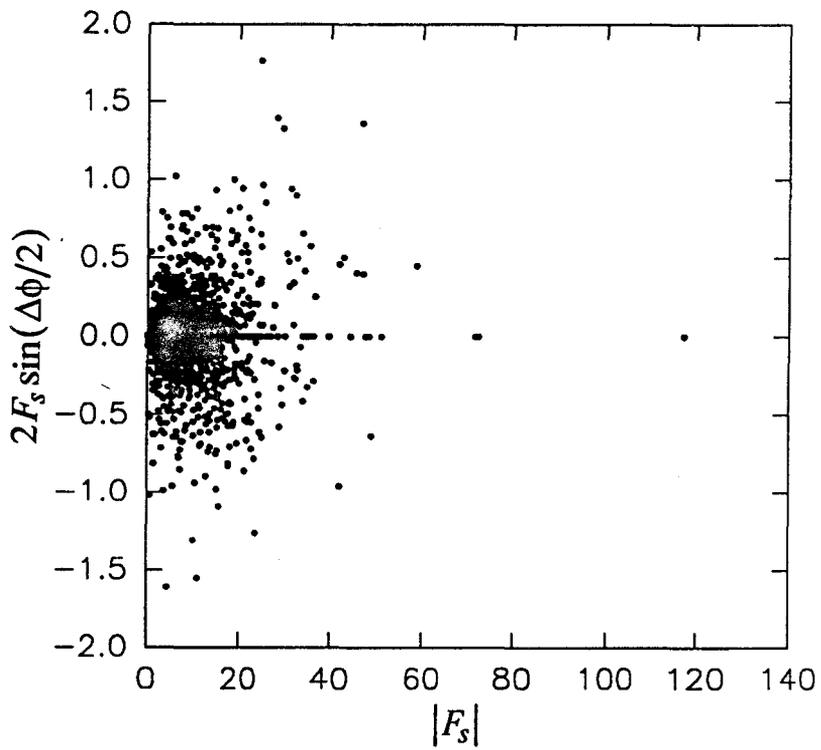
La distribution  $2|F_s| \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right)$  décroît dans l'ensemble lorsque  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$  augmente, ce qui est en accord avec le fait que la densité électronique de valence affecte principalement les facteurs de structure de bas  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ . En outre, l'évolution de  $2|F_s| \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right)$  en fonction de  $|F_s|$  paraît assez homogène, et les réflexions faibles contribuent autant que les réflexions fortes d'où l'importance de la collection et du traitement des réflexions faibles.

L'influence de la phase des facteurs de structure sera mise en évidence d'une manière plus nette en comparant les cartes de densité électronique corrigées ( $\Delta\rho_{corr}(\vec{r})$ ) et non corrigées ( $\Delta\rho_{noncorr}(\vec{r})$ ) de la phase.



**Figure IV-2 :**

Evolution de  $2|F_s| \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ .



**Figure IV-3 :**

Evolution de  $2|F_s| \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right)$  en fonction de  $|F_s|$ .

#### IV-2-2) Cartes de densité de déformation dynamique :

Les paramètres de déformation permettent de calculer les facteurs de diffusion des atomes déformés, et on peut ainsi obtenir les facteurs de structure  $F_{mul}$  calculés à partir du modèle utilisé.

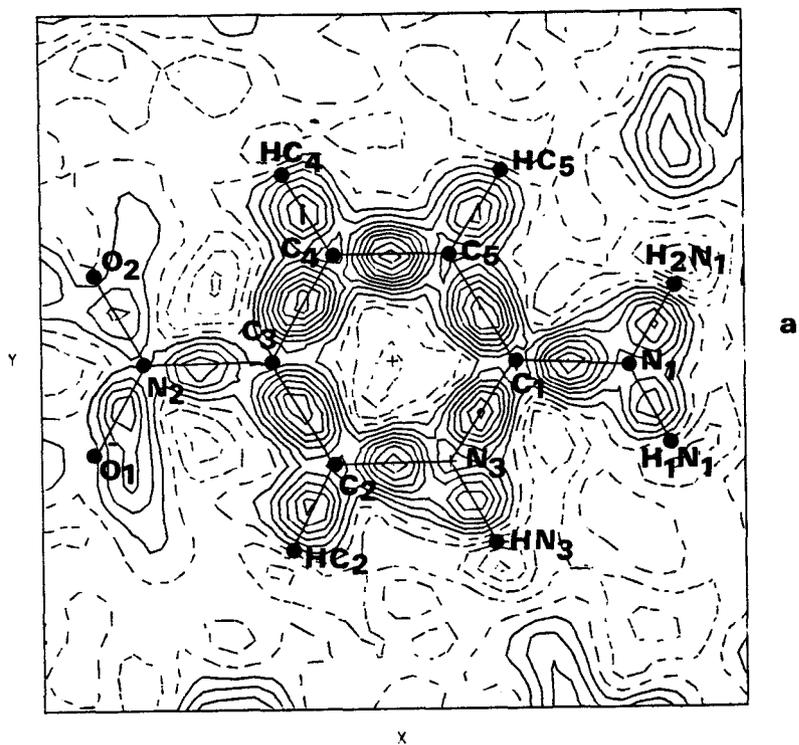
La densité de déformation dynamique est alors représentée par une série différence entre les facteurs de structure calculés par le modèle multipolaire et les facteurs de structure du modèle des atomes sphériques :

$$\Delta\rho_{dyn}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} [F_{mul}(\vec{H}) - F_{sph}(\vec{H})] \cdot \exp(-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}) \quad (\text{IV-6})$$

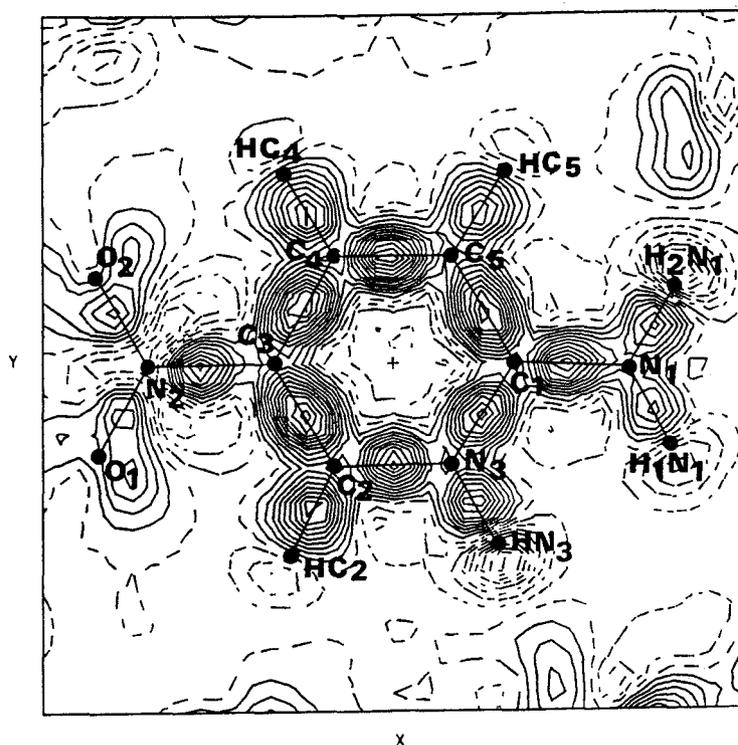
Dans cette définition, le modèle de déformation introduit la convolution de la densité électronique avec l'agitation thermique.

Les figures IV-4, IV-5, IV-6, IV-7 et IV-8 illustrent la densité de déformation dynamique dans les différentes sections de la molécule 2A5NPLT. Nous remarquons que l'introduction des phases multipolaires dans le calcul de la densité de déformation  $\Delta\rho(\vec{r})$ , a pour effet d'augmenter la hauteur des pics de densité ( tableau IV-11 ) et de centrer leur maxima sur les liaisons. La variation moyenne de la densité dans les liaisons, après la correction de la phase, est de  $0.13 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

Nous observons aussi une meilleure résolution des pics qui représentent les doublets libres des atomes d'oxygène. La densité de ces doublets est donc plus importante dans les cartes de densité corrigées de la phase comme le montrent les sections dans les plans des différents atomes d'oxygène de la molécule.



a

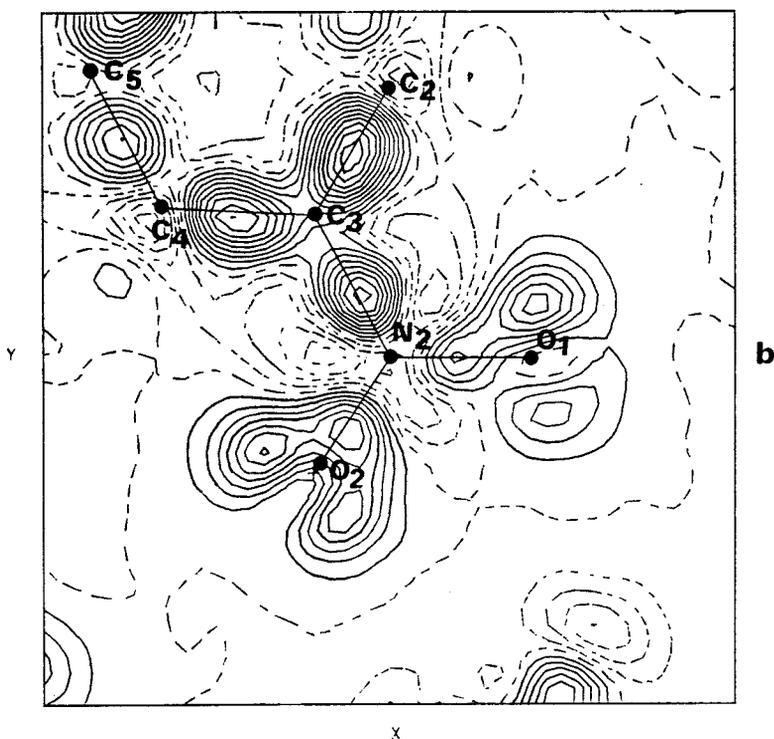
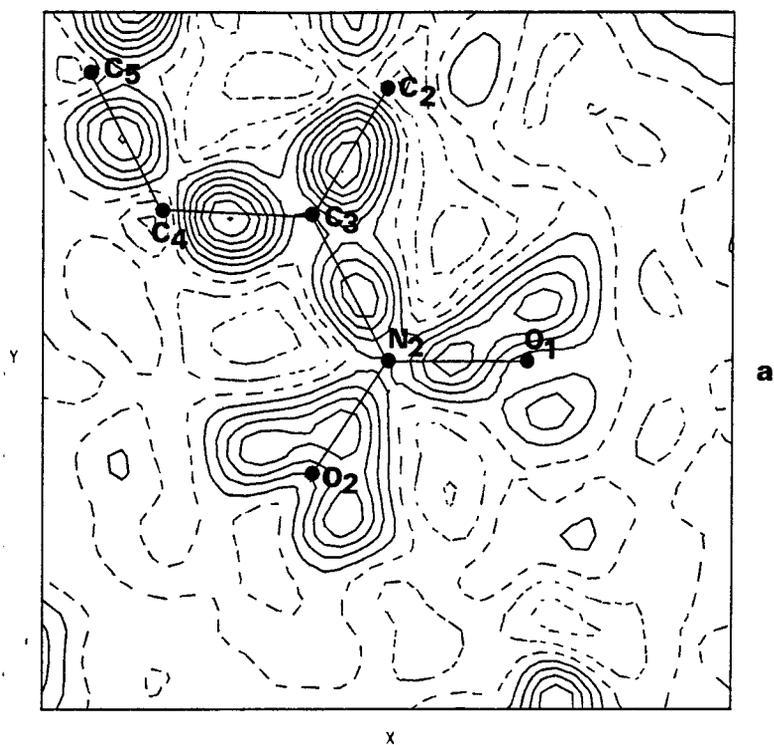


b

Figures IV-4 : Densité de déformation dynamique dans le plan du cycle aromatique.

a : phase non corrigée b : phase corrigée

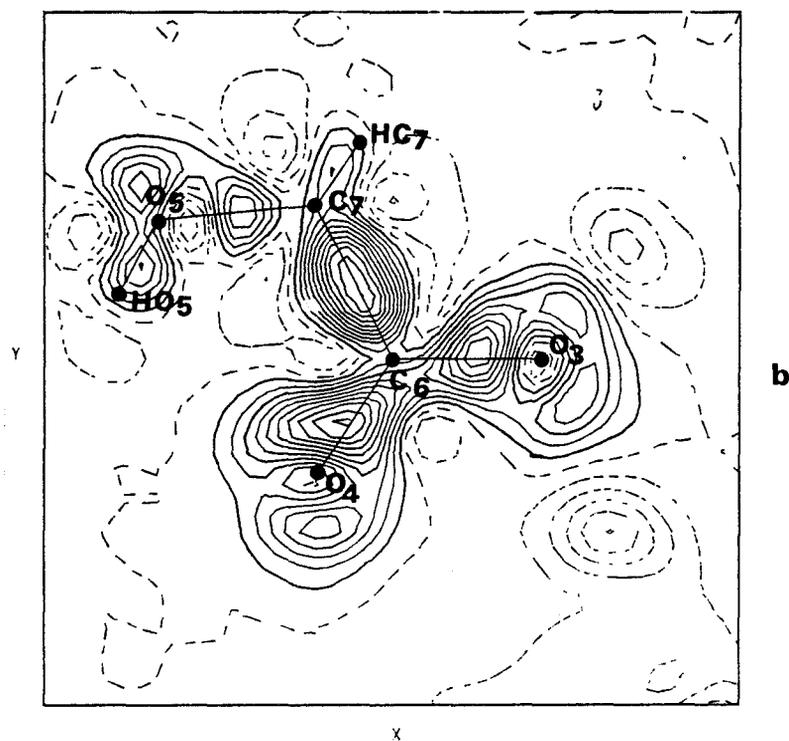
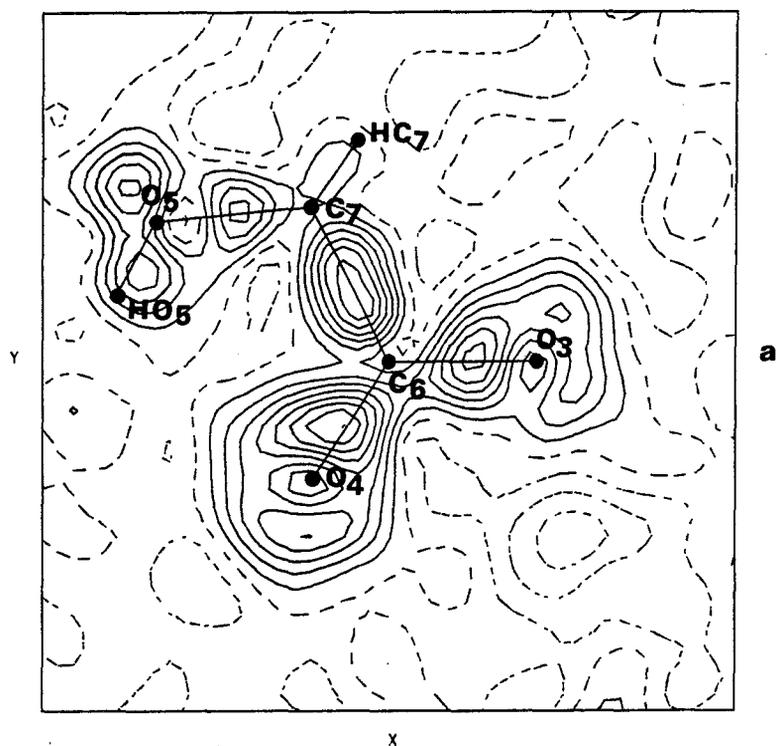
Pas de contours =  $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , cut-off =  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ .



Figures IV-5 : Densité de déformation dynamique dans le plan du dioxyde d'azote.

a : phase non corrigée    b : phase corrigée

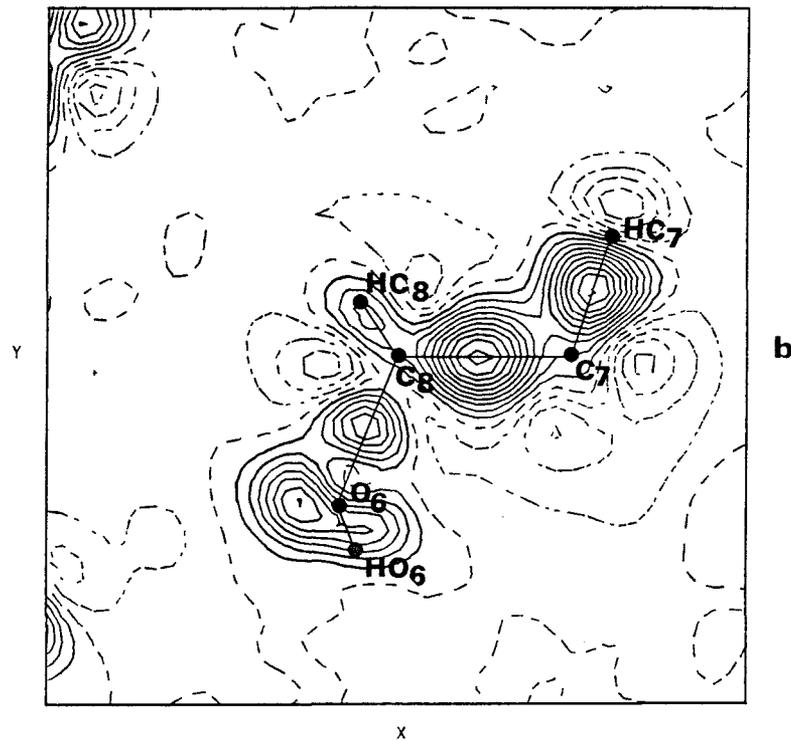
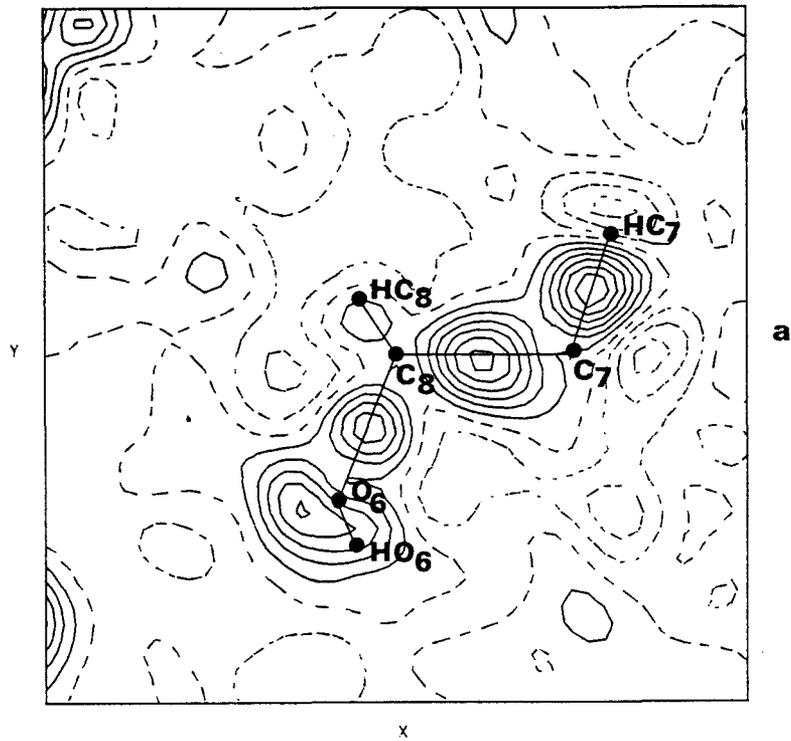
Pas de contours =  $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , cut-off =  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ .



Figures IV-6 : Densité de déformation dynamique dans le plan ( $C_6$ ,  $O_3$ ,  $O_4$ ).

a : phase non corrigée    b : phase corrigée

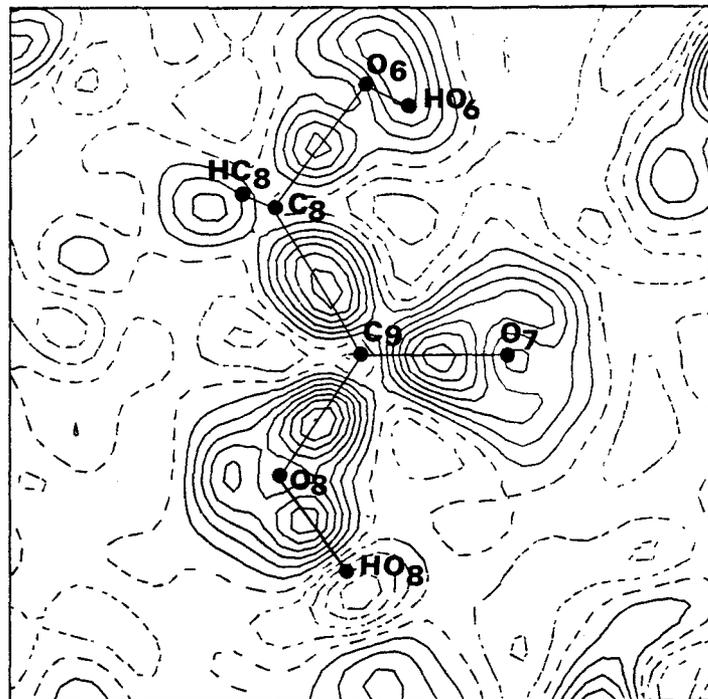
Pas de contours =  $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , cut-off =  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ .



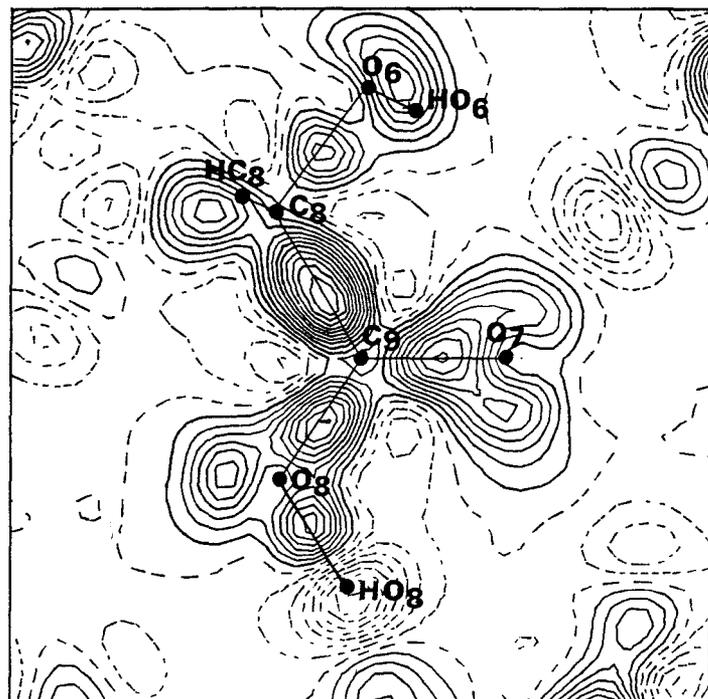
Figures IV-7 : Densité de déformation dynamique dans le plan ( $C_7$ ,  $C_8$ ,  $O_6$ ).

a : phase non corrigée    b : phase corrigée

Pas de contours =  $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , cut-off =  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ .



a



b

Figures IV-8 : Densité de déformation dynamique dans le plan ( $C_9$ ,  $O_7$ ,  $O_8$ ).

a : phase non corrigée    b : phase corrigée

Pas de contours =  $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , cut-off =  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ .

Liaison	$\Delta\rho_{noncorr}$ ( $e^-/\text{\AA}^3$ )	$\Delta\rho_{corr}$ ( $e^-/\text{\AA}^3$ )	$\Delta\rho_{corr} - \Delta\rho_{noncorr}$ ( $e^-/\text{\AA}^3$ )
C <sub>1</sub> —C <sub>5</sub>	0.35	0.50	0.15
C <sub>1</sub> —N <sub>1</sub>	0.35	0.50	0.15
C <sub>1</sub> —N <sub>3</sub>	0.35	0.45	0.10
C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	0.35	0.60	0.25
C <sub>2</sub> —N <sub>3</sub>	0.35	0.50	0.15
C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	0.40	0.50	0.10
C <sub>3</sub> —N <sub>2</sub>	0.20	0.40	0.20
N <sub>2</sub> —O <sub>1</sub>	0.20	0.20	0.00
N <sub>2</sub> —O <sub>2</sub>	0.20	0.30	0.10
C <sub>6</sub> —C <sub>7</sub>	0.30	0.50	0.20
C <sub>6</sub> —O <sub>3</sub>	0.30	0.40	0.10
C <sub>6</sub> —O <sub>4</sub>	0.35	0.50	0.15
C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub>	0.30	0.50	0.20
C <sub>7</sub> —O <sub>5</sub>	0.20	0.20	0.00
C <sub>8</sub> —C <sub>9</sub>	0.30	0.55	0.25
C <sub>8</sub> —O <sub>6</sub>	0.20	0.25	0.05
C <sub>9</sub> —O <sub>7</sub>	0.35	0.45	0.10
C <sub>9</sub> —O <sub>8</sub>	0.35	0.45	0.10

Tableau IV-11 :

Densités électroniques dans les liaisons avant et après correction de la phase.

### IV-2-3) Densité électronique dans les plans des liaisons hydrogène :

Les figures IV-9 et IV-10 représentent la densité électronique dans les plans des différentes liaisons hydrogène existant dans la molécule 2A5NPLT et dont les détails sont donnés dans le chapitre précédent ( tableau III-14 ). Nous avons représenté uniquement les cartes de densité de déformation dynamique avec la phase corrigée. Les liaisons hydrogène sont représentées sur les cartes par des traits discontinus.

La densité électronique dans les liaisons hydrogène présente une déficience de charge entre le donneur et l'accepteur. L'analyse de la hauteur des pics montre que cette déficience est plus importante pour les liaisons hydrogène que nous avons qualifié de fortes dans le paragraphe III-4-2. En effet, pour les liaisons issues des groupes  $\text{NH}_2$  ( figures IV-9-e et IV-10-f ) et  $\text{NH}^+$  ( fig. IV-9-d ) ainsi que celles provenant des atomes d'oxygène  $\text{O}_5$ ,  $\text{O}_6$  et  $\text{O}_8$  ( figures IV-9-b, IV-9-c et IV-9-a respectivement ), dont les distances donneur-accepteur sont les plus courtes, la déficience de charge varie entre  $-0.35 e^-/\text{\AA}^3$  pour la liaison  $\text{N}_1 - \text{H}_1\text{N}_1 \cdots \text{O}_6$  et  $-0.45 e^-/\text{\AA}^3$  pour  $\text{O}_8 - \text{HO}_8 \cdots \text{O}_3$ . Alors que pour les autres liaisons hydrogène, nous notons que la déficience est nettement plus faible et prend des valeurs comprises entre  $-0.10 e^-/\text{\AA}^3$  et  $-0.20 e^-/\text{\AA}^3$  ( tableau IV-12).

Des cas similaires ont été observés dans plusieurs études concernant les liaisons hydrogène du même type que celles de notre composé [5-6-7].

Des travaux antérieurs basés sur des calculs théoriques de la distribution de la densité électronique [8-9] ont montré que la déficience de charge est principalement due à la contribution électrostatique, cette dernière étant le terme le plus important dans l'énergie de liaison.

Liaison Hydrogène	Déficiencie de charge ( $e^-/\text{Å}^3$ )
N3 — HN3...O7 (2)	-0.40
N1 — H1N1...O6 (2)	-0.35
N1 — H2N1...O5 (1)	-0.40
C2 — HC2...O8 (7)	-0.10
C5 — HC5...O5 (1)	-0.15
C7 — HC7...O7 (3)	-0.20
C8 — HC8...O1 (6)	-0.20
O5 — HO5...O3 (5)	-0.40
O6 — HO6...O4 (5)	-0.40
O8 — HO8...O3 (4)	-0.45

Tableau IV-12 :

Déficiencie de charge entre donneur-accepteur des différentes liaisons hydrogène.

(1) : X, Y, Z

(2) : X + 1, Y, Z

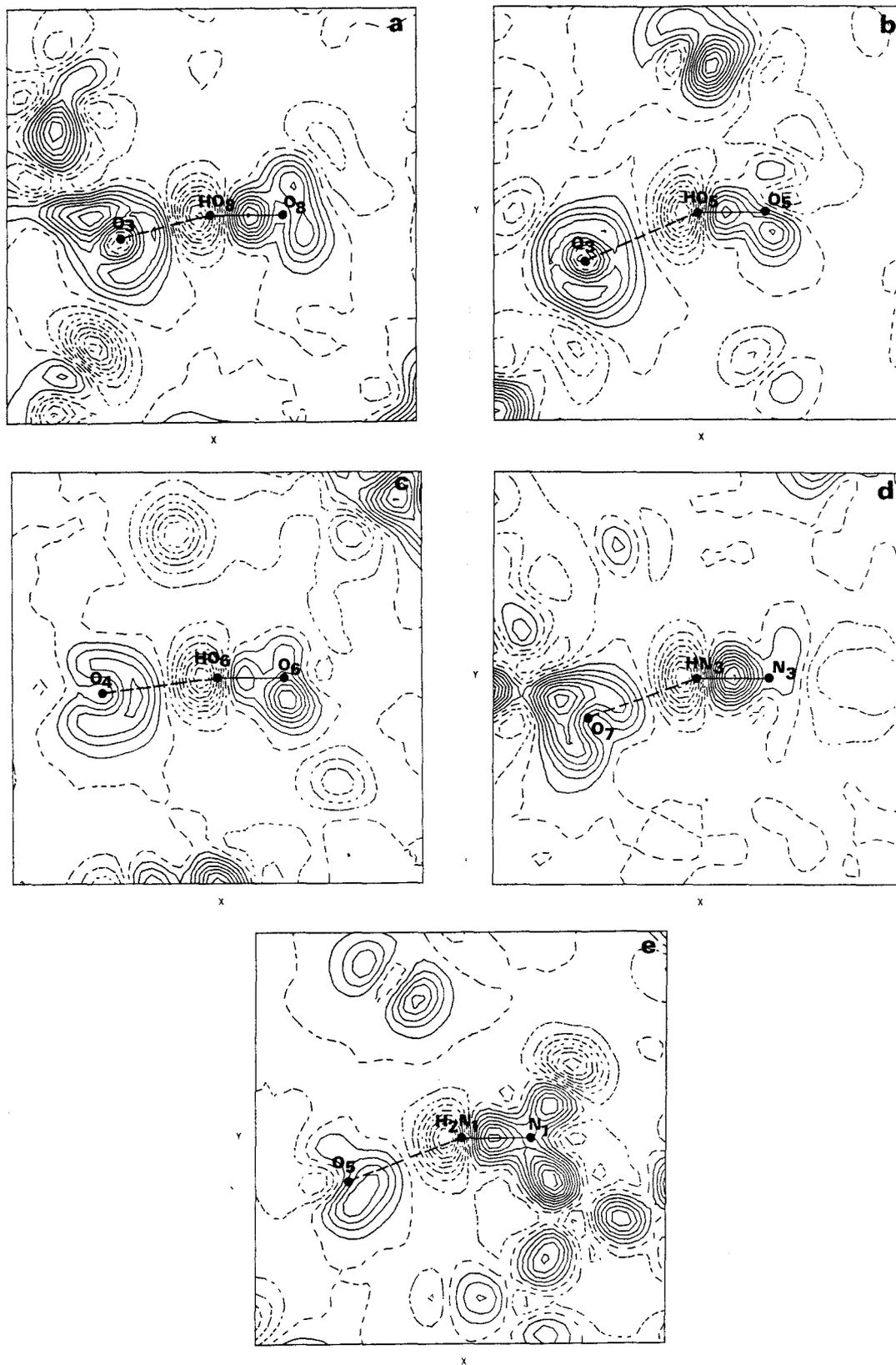
(3) : 1 - X, Y + 0.5, -Z

(4) : 1 - X, Y - 0.5, -Z

(5) : 1 - X, Y + 0.5, 1 - Z

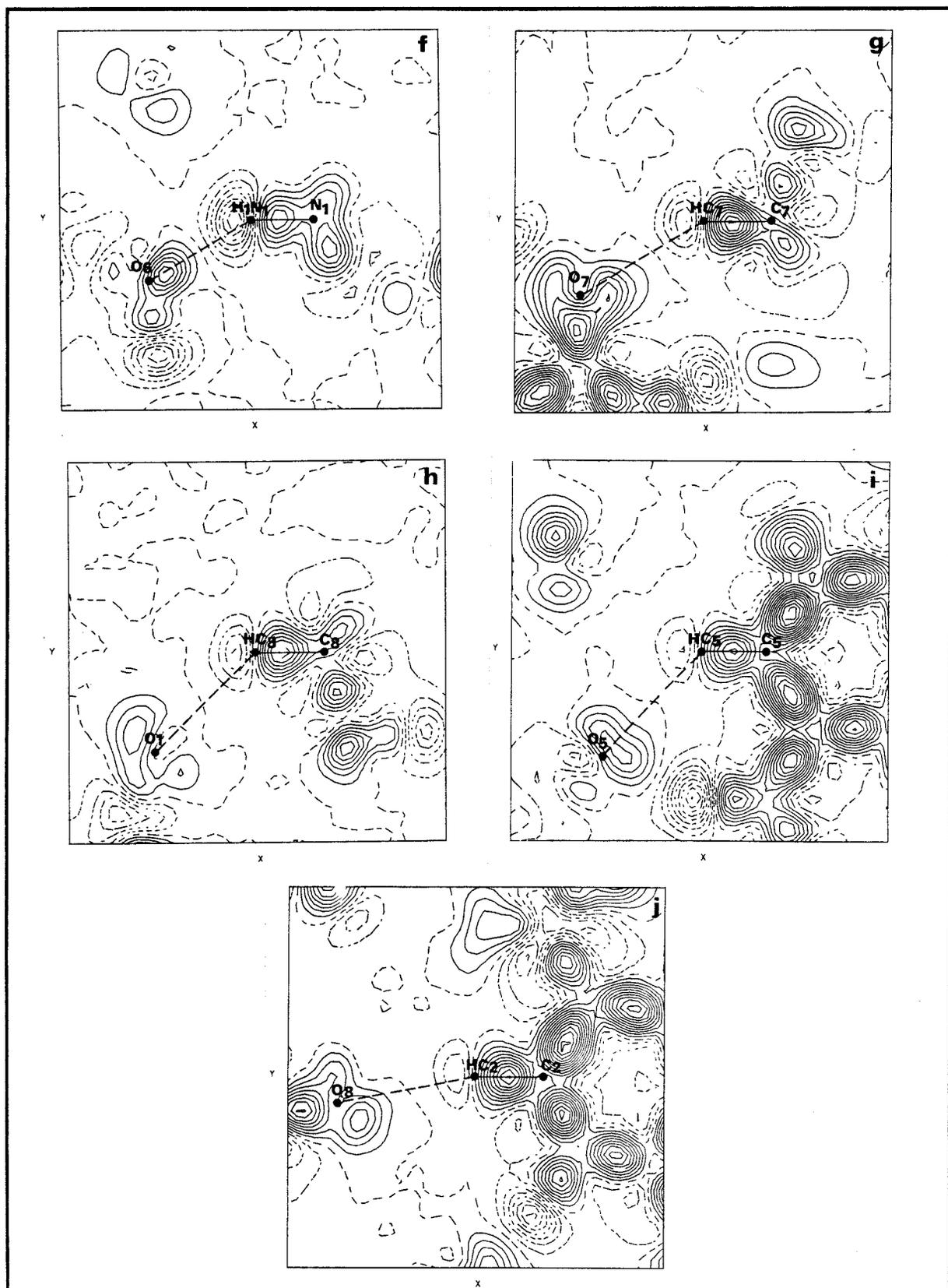
(6) : X - 1, Y + 1, Z

(7) : 2 - X, Y - 0.5, -Z



Figures IV-9 :

Densités de déformation dans les plans des liaisons hydrogène (pas de contours  $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ )



Figures IV-10 :

Densités de déformation dans les plans des liaisons hydrogène (pas de contours  $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ )

#### IV-2-4) Caractère donneur-accepteur dans la molécule 2A5NPLT :

Rappelons que le cation  $2A5NP^+$  de la molécule 2A5NPLT possède un groupement donneur ( $NH_2$ ) et deux groupements accepteurs en compétition ( $NO_2$  et  $NH^+$ ). Nous avons donc représenté différentes sections dans des plans perpendiculaires au cycle aromatique (figures IV-11 et IV-12) afin de mettre en évidence les effets donneurs et accepteurs.

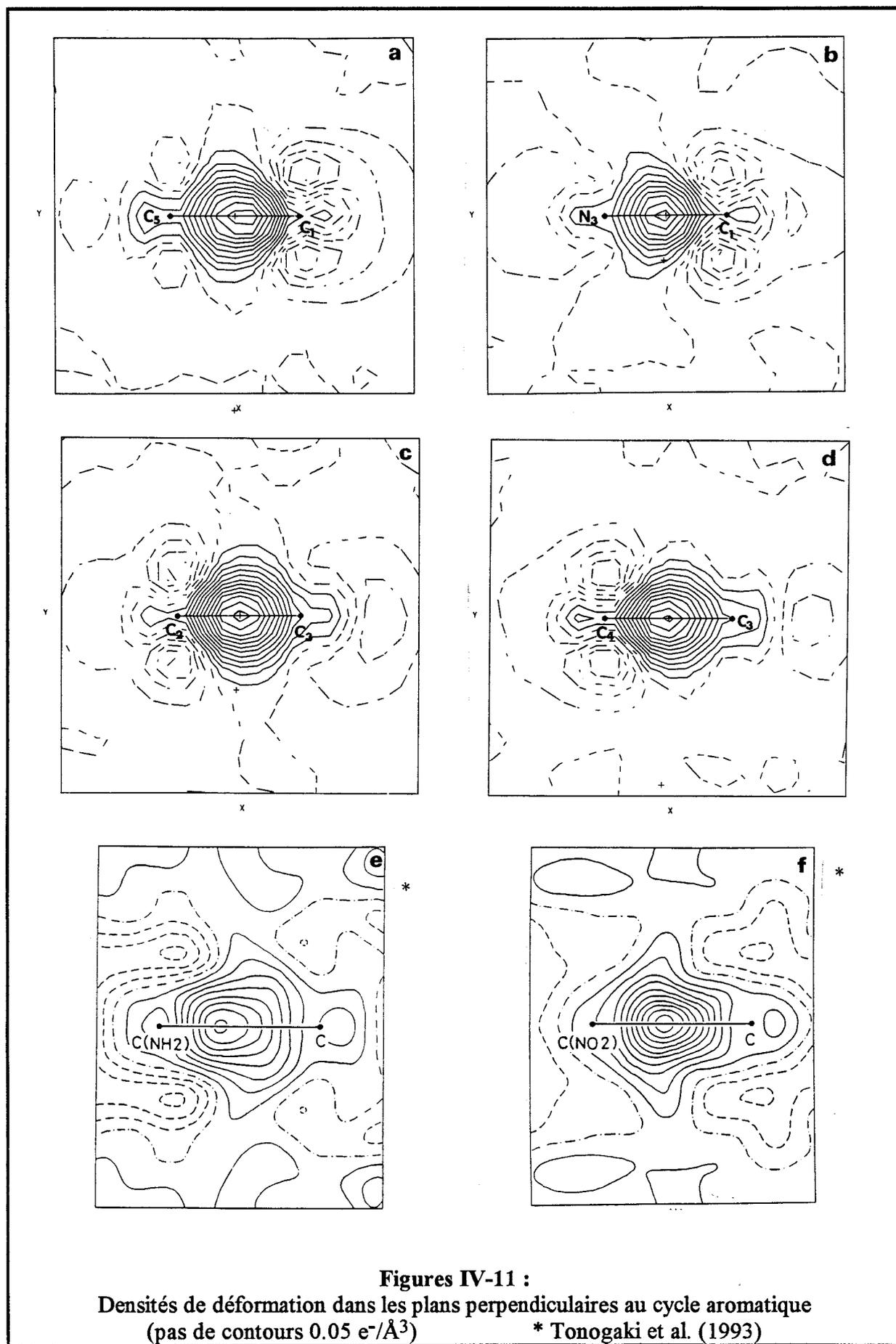
Dans les figures IV-11-a et IV-11-b on note une dissymétrie de la répartition de charge par rapport à l'axe perpendiculaire à la liaison ( $N_3 - C_1(NH_2)$  et  $C_5 - C_1(NH_2)$ ). Cette dissymétrie est plus accentuée pour la liaison  $N_3 - C_1(NH_2)$  ce qui illustre le comportement accepteur du groupe  $NH^+$ .

Les figures IV-11-c et IV-11-d présentent le même phénomène de dissymétrie, montrant ainsi le caractère du deuxième accepteur  $NO_2$ .

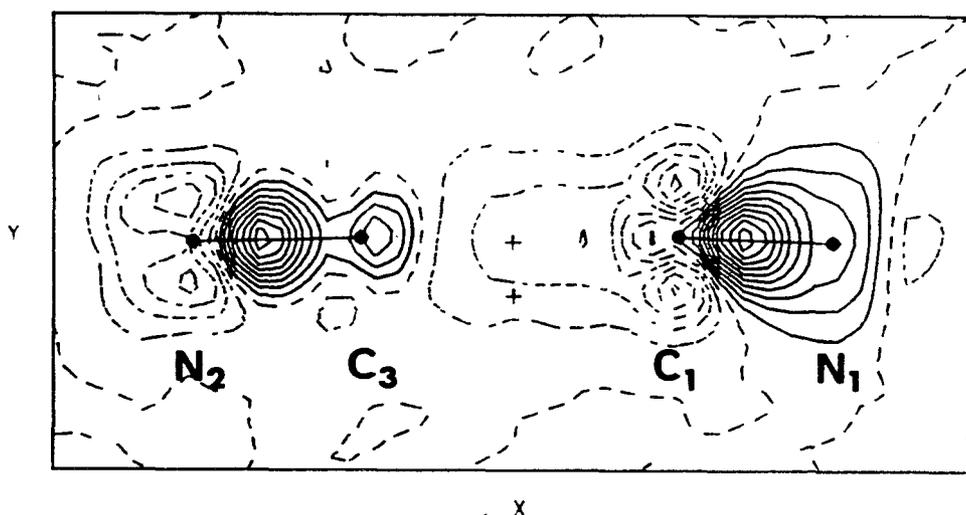
Les hauteurs des pics de ces liaisons ne présentent aucune différence significative et varient entre  $0.45 e^-/\text{Å}^3$  pour  $C_1 - N_3$  et  $0.60 e^-/\text{Å}^3$  pour  $C_2 - C_3$ .

Des résultats très similaires (figures IV-11-e et IV-11-f) ont été obtenus sur le composé 4-Nitroaniline par Tonogaki [10].

Le plan contenant les atomes  $N_1$  et  $N_2$ , des groupes amino et nitro respectivement, perpendiculaire au plan moyen du cycle aromatique (figure IV-12) illustre parfaitement l'extension de la densité électronique du groupe donneur vers le groupe accepteur.



**Figures IV-11 :**  
 Densités de déformation dans les plans perpendiculaires au cycle aromatique  
 (pas de contours  $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ) \* Tonogaki et al. (1993)



Figures IV-12 :

Densités de déformation dans le plan contenant les atomes N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub> et perpendiculaire au cycle aromatique (pas de contours 0.05 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>)

### IV-3) CARTES DE DENSITE DE DEFORMATION STATIQUE :

La densité de déformation statique représente la différence entre la densité électronique calculée à partir des fonctions de déformation et des paramètres de population du modèle utilisé, et la densité électronique calculée par le modèle des atomes sphériques, soit :

$$\Delta\rho_{stat}(\bar{r}) = \Delta\rho_{mul}(\bar{r}) - \Delta\rho_{sph}(\bar{r}) \quad (\text{IV-7})$$

Les pics de densité de la déformation statique sont nettement plus élevés que ceux obtenus à partir des cartes dynamiques ( figure IV-13 ), car cette densité est déconvoluée de l'agitation thermique.

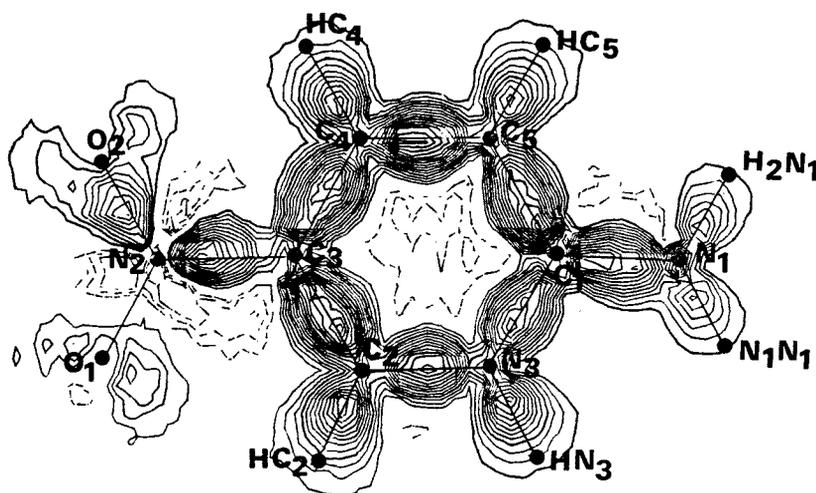


Figure IV-13 :

Densité déformation statique dans le plan du cycle aromatique

Pas de contours =  $0.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

#### IV-4) CARTES DE DENSITE DE DEFORMATION RESIDUELLE :

Un autre critère de validité du choix de notre modèle est établi par les cartes de densité résiduelle, lesquelles représentent la série différence entre les facteurs de structure observés et ceux calculés à partir du modèle multipolaire. La densité résiduelle  $\Delta\rho_{res}$  est donc définie par :

$$\Delta\rho_{rés}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} [F_{obs}(\vec{H}) - F_{mul}(\vec{H})] \cdot \exp(-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}) \quad (\text{IV-8})$$

Si la déformation est correctement représentée par le modèle, aucune densité ne doit apparaître sur les cartes résiduelles.

La figure IV-14 représente la déformation résiduelle dans le plan du cycle aromatique, ces densités sont de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale ( $< 0.1 e^-/\text{Å}^3$ ).

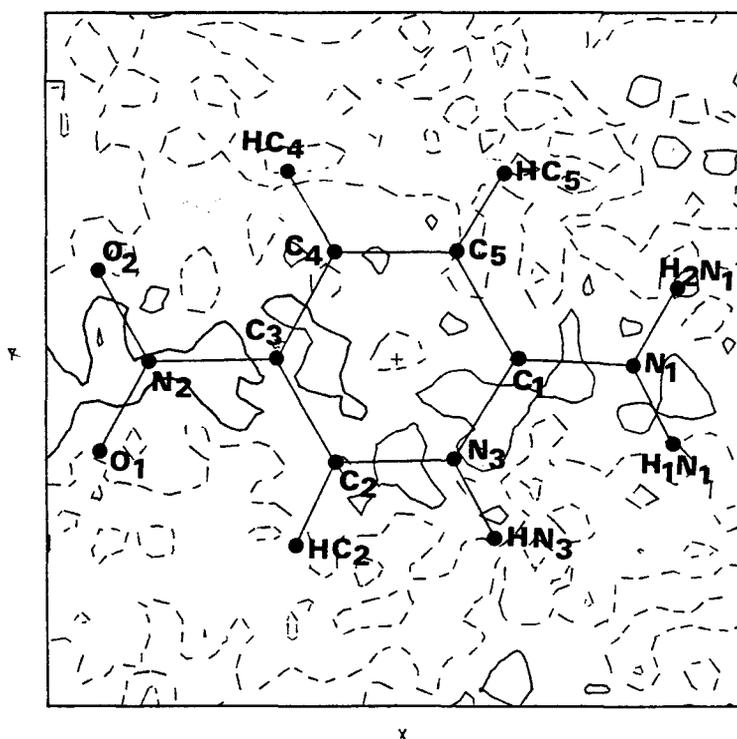


Figure IV-14 :

Densité déformation résiduelle dans le plan du cycle aromatique

(Pas de contours =  $0.05 e^-/\text{Å}^3$ ).

***Références bibliographiques  
du quatrième chapitre***

- [1] N.K. Hansen et P. Coppens  
Acta Cryst., A34, 909-921 (1978)
- [2] P. Coppens, G.T.N. Row, P. Leung, E.D. Stevens, P.J. Becker et Y.W. Yang,  
Acta Cryst., A35, 63 (1979)
- [3] J.M. Savariault et M.S. Lehmann  
Journal of the American Chemical Society, 102, 1298-1303 (1980).
- [4] C.L. Klein, R.J. Majeste et D. Stevens  
Journal of the American Chemical Society, 109, 6675-6681 (1987).
- [5] M. Souhassou, C. Lecomte, R.H. Blessing, A. Aubry, M.M. Rohmer, R. Wiest,  
M. Bénard et M. Marraud  
Acta Cryst., B47, 253-266 (1991).
- [6] Å. Kwick, T.F. Koetzle et E.D. Stevens  
J. Chem. Phys., 71, 173-179 (1979).
- [7] Y. Wei, R. Barton et B. Robertson  
Acta Cryst., B50, 161-174 (1994).
- [8] M. Dreyfus et A. Pullman  
Theor. Chim. Acta, 19, 20-37 (1970).

- [9] S. Yamade et K. Morokuma  
Journal of the American Chemical Society, 97, 4458-4465 (1975).
- [10] M. Tonogaki, T. Kawata, S. Ohba, Y. Iwata et I. Shibuya  
Acta Cryst., B49, 1031-1039 (1993).

# ***CHAPITRE CINQUIEME***

***PROPRIETES ELECTROSTATIQUES DE LA  
MOLECULE 2A5NPLT***



## INTRODUCTION :

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que l'analyse de la densité électronique précise fournit une quantité importante d'informations qualitatives représentées par les cartes de densité électronique. Cependant, ces informations ne peuvent être comparées avec les résultats issus d'autres mesures physiques tels les propriétés optiques de la molécule.

Dans ce chapitre, nous reportons les méthodes d'intégration directe de la densité de distribution de charges qui permettent d'évaluer les propriétés électrostatiques de la molécule.

Ces grandeurs peuvent être calculées à partir des données de diffraction des rayons X par deux méthodes différentes.

La propriété d'une distribution de charges  $\rho(\vec{r})$  peut s'écrire par :

$$\langle \hat{O} \rangle = \int_V \hat{O}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (\text{V-1})$$

où l'opérateur  $\hat{O}(\vec{r})$  représente l'observable considérée.

La première méthode consiste à remplacer, dans l'équation V-1, la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  par son développement multipolaire. Dans la seconde elle sera calculée directement dans la maille cristalline en utilisant les facteurs de structure.

## V-1) METHODE UTILISANT LE MODELE MULTIPOLAIRE [1]:

L'introduction du développement en harmoniques sphériques [2] de la densité  $\rho(\vec{r})$  mène à l'expression suivante :

$$\langle \hat{O} \rangle = \int_V \sum_j \left[ \rho_{\text{coeur},j}(\vec{r}) + P_{v,j} \cdot \kappa_j^3 \cdot \rho_{v,j}(\kappa_j \vec{r}) + \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} \kappa_j^l \cdot R_{l,j}(\kappa_j \vec{r}) \cdot P_{lm,j} \cdot Y_{lm,j} \left( \frac{\vec{r}_j}{r_j} \right) \right] \cdot \hat{O}(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (\text{V-2})$$

Pour simplifier le calcul des moments moléculaires de la distribution de charges, nous nous sommes limité au développement au premier ordre ( $l = 1$ ). Nous avons également effectué ce calcul à partir des résultats de l'affinement kappa ou seuls les termes relatifs aux monopoles interviennent.

### V-1-1) Charges atomiques :

Les charges nettes atomiques sont obtenues en remplaçant dans l'équation V-2 l'opérateur  $\hat{O}(\vec{r})$  par le scalaire 1, soit :

$$q = \langle 1 \rangle = \int_V \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{V-3})$$

La charge d'un atome  $j$  est alors donnée par :

$$q_j = P_{\text{coeur},j}(\vec{r}_j) + P_{\text{val},j} + P_{00,j} \quad (\text{V-4})$$

Les résultats de ce calcul ont déjà été présentés dans le chapitre précédent ( tableau IV-9 ).

### V-1-2) Moment dipolaire :

Dans le cas où  $\hat{O}(\vec{r}) = \vec{r}$ , nous obtenons le moment dipolaire dû au transfert de charge intramoléculaire, ce moment est donné par :

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \langle \vec{r} \rangle = \int_V \vec{r} \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \\ &= \int_V (\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{r}_j) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \\ &= \sum_j \int (\vec{r} - \vec{r}_j) \cdot \rho_j(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} + \sum_j \vec{r}_j \int \rho_j(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{V-5})$$

Le moment dipolaire correspond alors à la somme des dipôles atomiques et de la contribution des charges nettes atomiques, soit :

$$\bar{\mu} = \sum_j \bar{d}_j + \sum_j q_j \cdot \bar{r}_j \quad (\text{V-6})$$

avec  $d_j = \int (\bar{r} - \bar{r}_j) \cdot \rho_j(\bar{r}) \cdot d^3\bar{r}$

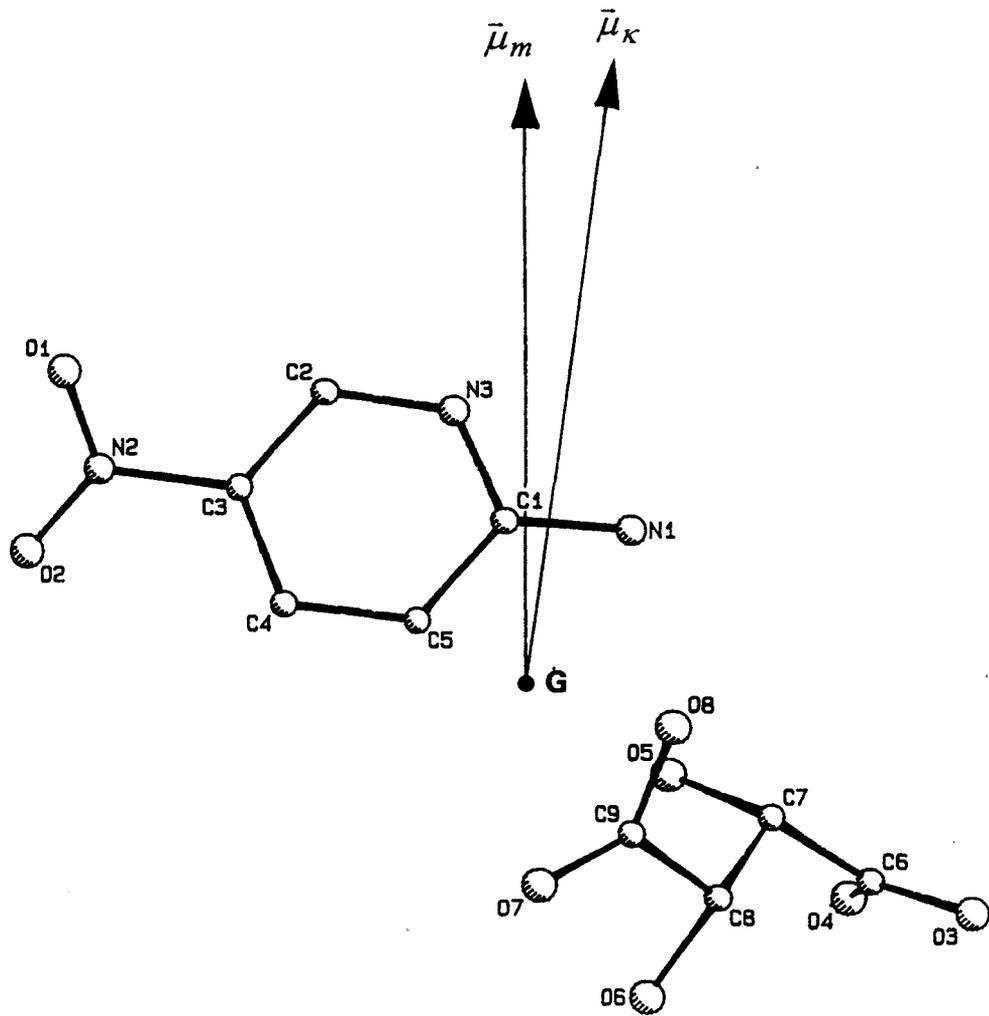
Les composantes du moment dipolaire ont été calculées en utilisant le programme DSIGMA [3]. Les charges  $q_j$  ainsi que les coefficients de population  $P_{xj}$ ,  $P_{yj}$  et  $P_{zj}$ , permettant de calculer  $d_j$ , sont issus des affinements kappa et multipolaire.

Les résultats de ce calcul sont reportés sur le tableau V-1. Pour des raisons de commodités de comparaison avec les résultats du calcul semi-empirique ( chapitre VI ), les composantes des moments moléculaires d'ordre 1, 2 et 3 ont toutes été données dans le repère ( G, x, y, z ) défini par  $x = -I_2$ ,  $y = I_1$  et  $z = -I_3$  où ( G,  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  ) est le système d'inertie, G étant le centre de masse.

La figure V-1 montre l'orientation du vecteur moment dipolaire moléculaire par rapport à la molécule.

	Affinement kappa	Affinement multipolaire
$\mu_x$ (e <sup>-</sup> .Å)	-1.444	-1.643
$\mu_y$ (e <sup>-</sup> .Å)	-1.305	-0.776
$\mu_z$ (e <sup>-</sup> .Å)	-2.051	-2.152
$\ \bar{\mu}\ $ (Debye)	13.584	13.526

**Tableau V-1 :**  
composantes et module du moment dipolaire.



$m$  : affinement multipolaire

$\kappa$  : affinement kappa

G : centre de masse

Figure V-1 :

Orientation du moment dipolaire.

V-1-3) Moment quadripolaire :

Le moment d'ordre deux ou moment quadripolaire de la distribution de charges possède six composantes  $Q_{\alpha\beta}$  définies en substituant l'opérateur  $\hat{O}(\vec{r})$  de l'équation V-2 par le produit  $\vec{r}_\alpha \cdot \vec{r}_\beta$ , soit :

$$Q_{\alpha\beta} = \langle \vec{r}_\alpha \cdot \vec{r}_\beta \rangle = \int_V \vec{r}_\alpha \cdot \vec{r}_\beta \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r}$$

$$= \int_V (\vec{r}_\alpha - \vec{r}_j + \vec{r}_j) \cdot (\vec{r}_\beta - \vec{r}_j + \vec{r}_j) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (\text{V-7})$$

avec  $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ .

En développant l'équation V-7, nous obtenons :

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_j Q_{\alpha\beta}^j + \sum_j (r_{j\beta} \cdot d_{j\alpha} + r_{j\alpha} \cdot d_{j\beta}) + \sum_j r_{j\alpha} \cdot r_{j\beta} \cdot q_j \quad (\text{V-8})$$

avec  $Q_{\alpha\beta}^j = \int (\vec{r}_\alpha - \vec{r}_j) \cdot (\vec{r}_\beta - \vec{r}_j) \cdot \rho_j(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r}$  étant le quadripôle de l'atome  $j$  donné par les coefficients de population du second ordre du développement de Hansen ( $l = 2$ ).

Nous rappelons que la contribution des quadripôles atomiques a été négligée pour simplifier le calcul. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau V-2.

	$Q_{xx} (e^- \cdot \text{Å}^2)$	$Q_{yy} (e^- \cdot \text{Å}^2)$	$Q_{zz} (e^- \cdot \text{Å}^2)$	$Q_{xy} (e^- \cdot \text{Å}^2)$	$Q_{yz} (e^- \cdot \text{Å}^2)$	$Q_{zx} (e^- \cdot \text{Å}^2)$
Affinement kappa	-25.25	8.21	1.48	2.02	2.50	4.03
Affinement multipolaire	-33.34	11.37	2.37	2.34	2.61	3.76

**Tableau V-2 :**

Composantes du moment quadripolaire.

V-1-4) Moment octupolaire :

Les composantes du moment octupolaire  $T_{\alpha\beta\gamma}$  sont obtenus en remplaçant dans l'équation V-2 l'opérateur  $\hat{O}(\vec{r})$  par le produit  $\vec{r}_\alpha \cdot \vec{r}_\beta \cdot \vec{r}_\gamma$ , on aboutit alors à :

$$\begin{aligned} T_{\alpha\beta\gamma} &= \langle \vec{r}_\alpha \cdot \vec{r}_\beta \cdot \vec{r}_\gamma \rangle = \int_V \vec{r}_\alpha \cdot \vec{r}_\beta \cdot \vec{r}_\gamma \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \\ &= \int_V (\vec{r}_\alpha - \vec{r}_j + \vec{r}_j) \cdot (\vec{r}_\beta - \vec{r}_j + \vec{r}_j) \cdot (\vec{r}_\gamma - \vec{r}_j + \vec{r}_j) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{V-9})$$

avec  $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$ .

En négligeant la contribution des octupoles ( $T_{\alpha\beta\gamma}^j$ ) et des quadripôles ( $Q_{\alpha\beta}^j$ ) atomiques, nous obtenons l'équation suivante :

$$T_{\alpha\beta\gamma} = \sum_j (r_{j\beta} \cdot r_{j\gamma} \cdot d_{j\alpha} + r_{j\alpha} \cdot r_{j\gamma} \cdot d_{j\beta} + r_{j\alpha} \cdot r_{j\beta} \cdot d_{j\gamma}) + \sum_j r_{j\alpha} \cdot r_{j\beta} \cdot r_{j\gamma} \cdot q_j \quad (\text{V-10})$$

Le tableau V-3 rassemble les valeurs des différentes composantes du moment octupolaire.

	Affinement kappa	Affinement multipolaire
$T_{xxx}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-31.99	-44.47
$T_{xxy}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	2.30	11.70
$T_{xxz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-27.74	-28.37
$T_{xyy}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-14.55	-13.99
$T_{xyz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	0.35	1.86
$T_{xzz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	1.11	1.46
$T_{yyy}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-16.54	-14.33
$T_{yyz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-12.46	-13.15
$T_{yzz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	1.07	1.62
$T_{zzz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-10.03	-10.78

Tableau V-3 :

Composantes du moment octupolaire.

## **V-2) METHODES D'INTEGRATION DIRECTE [4] :**

Par les méthodes d'intégration directe, les moments d'une distribution de charges sont obtenus en remplaçant, dans l'expression V-1,  $\rho(\vec{r})$  par son développement en série de Fourier, soit :

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \cdot \gamma[\hat{O}(\vec{r}), \vec{H}] \quad (\text{V-11})$$

$$\text{avec } \gamma[\hat{O}(\vec{r}), \vec{H}] = \int_V \hat{O}(\vec{r}) \cdot \exp(-i2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) \cdot d^3\vec{r}$$

L'intégration se fait soit sur le volume moléculaire et dans ce cas la propriété calculée est relative à la molécule; soit sur le volume de la maille, la propriété calculée sera alors relative au quasi-cristal.

Une évaluation pratique de  $\gamma[\hat{O}(\vec{r}), \vec{H}]$  est réalisée en divisant le volume d'intégration en un ensemble de sous-unités  $t_i$  identiques, de forme parallélépipédiques avec des côtés parallèles aux axes cristallographiques  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ . L'intégrale est indépendante de l'origine et identique pour chaque sous-unité  $t_i$  :

$$\gamma_i[\hat{O}(\vec{r}), \vec{H}] = \int_{-\delta_x}^{\delta_x} \int_{-\delta_y}^{\delta_y} \int_{-\delta_z}^{\delta_z} \vec{r}_\alpha \cdot \vec{r}_\beta \dots \vec{r}_\eta \cdot \exp(-i2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (\text{V-12})$$

où  $\delta_x$ ,  $\delta_y$  et  $\delta_z$  sont les demi-largeurs de la sous-unité  $t_i$ .

Cette intégrale peut être calculée à partir des fonctions de Bessel d'ordre 0 et d'ordre 1.

Deux techniques différentes d'intégration ont été utilisées :

- ◆ " *Discrete Boundary Partitioning* "
- ◆ " *Fuzzy Boundary Partitioning* ".

V-2-1) " Discrete Boundary Partitioning " :

Cette technique consiste à diviser le cristal en mailles élémentaires [5] lesquelles représentent des volumes polyédriques distincts contenant les molécules.

L'attribution d'une sous-unité de vecteur  $\vec{r}_i$  à l'atome  $A$  ou à l'atome  $B$  se fait selon le critère suivant :

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

où  $\vec{u}_{AB}$  est le vecteur unitaire dirigé de  $A$  vers  $B$  ( figure V-2 ),  $R_A$  et  $R_B$  sont les rayons de Van Der Waals des atomes  $A$  et  $B$ ,  $\vec{r}_A$  et  $\vec{r}_B$  sont les vecteurs de position des atomes  $A$  et  $B$  par rapport à la sous-unité  $i$  et  $\vec{r}_i$  est la distance de l'origine à la  $i^{\text{ème}}$  sous-unité.

Cette méthode de partition situe la frontière dans une région physiquement raisonnable de densité de charge très faible lorsque nous nous intéressons à la différence des densités et peut ainsi nous renseigner sur les moments moléculaires.

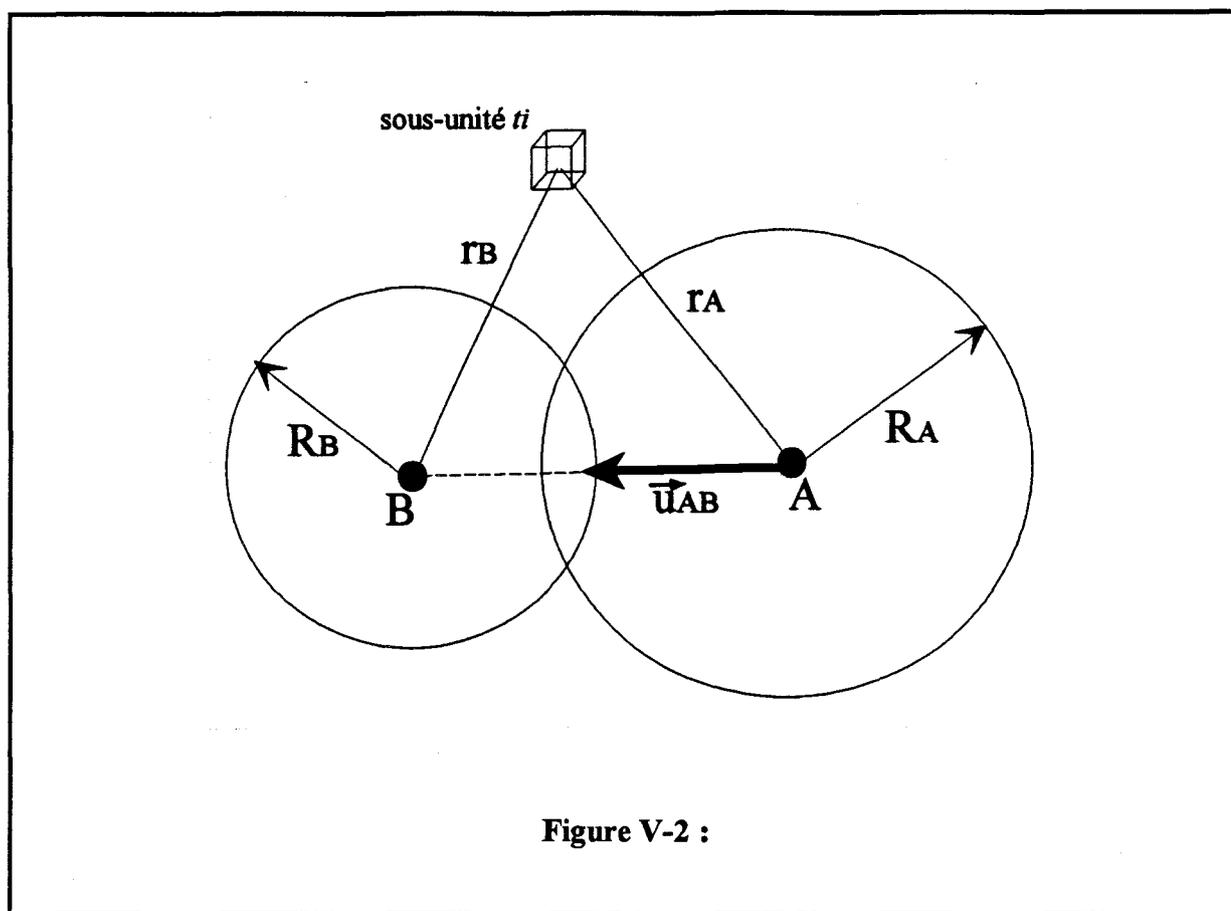
Pour les différents types d'atomes de la molécule 2A5NPLT, nous avons utilisé les rayons de Van Der Waals suivants :

- $R(O) = 1.40 \text{ \AA}$
- $R(N) = 1.55 \text{ \AA}$
- $R(C) = 1.60 \text{ \AA}$
- $R(H) = 1.20 \text{ \AA}$

Les conditions à satisfaire pour vérifier la validité du choix des rayons de Van Der Waals sont les suivantes :

$$\sum_i v_i = V : \text{volume de la maille.}$$

$$\sum_i q_i = 0 : \text{la molécule est neutre.}$$



V-2-2) " Fuzzy Boundary Partitioning " :

Cette méthode s'applique aussi bien aux densités électroniques totales qu'aux différences de densités. Elle est basée sur le chevauchement des volumes moléculaires décrits par le concept de "Stockholder" de Hirshfeld [6].

A chaque point de la grille d'intégration est attribué un poids  $W_i$  proportionnel à la contribution de la densité  $\rho_{pro,i}$  de la promolécule  $i$  par rapport à l'ensemble des promolécules du cristal, soit :

$$W_i = \frac{\rho_{pro,i}}{\sum_{cristal} \rho_{pro,i}}$$

Nous pouvons également définir un poids correspondant à une répartition atomique :

$$W_i = \frac{\rho_{sph,i}}{\sum_{\text{atomes}} \rho_{sph,i}}$$

Les densités atomiques  $\rho_{sph,i}$  de la promolécule peuvent être calculées par les fonctions d'onde de Clementi [7] ou gaussiennes [8].

### V-2-3) Les moments de distribution de charges :

#### V-2-3-1) Charge nette atomique :

Les charges nettes atomiques sont obtenues à partir de l'équation V-9 en remplaçant l'opérateur  $\hat{O}(\vec{r})$  par 1, soit :

$$\begin{aligned} q = \langle 1 \rangle &= \frac{1}{V} \cdot \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \cdot \int_V \exp(-i2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \\ &= \int_V \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{V-13})$$

La charge relative au volume d'intégration est alors la somme des charges des différentes sous-unités appartenant à ce volume.

La maille cristalline a été divisée en entités moléculaires identiques de  $0.0115 \text{ \AA}^3$ . Afin de montrer l'influence des phases des facteurs de structure sur les charges atomiques et sur les moments moléculaires, l'intégration directe a été effectuée sur  $\Delta F$  ( phase non corrigée ) et sur  $\Delta \bar{F}$  ( phase corrigée ).

Les charges atomiques obtenues par les deux types de fonctions utilisées dans ce calcul sont reportées sur le tableau V-4.

Atome	<i>Fuzzy Boundary</i> Clementi ( $\Delta F$ )	<i>Fuzzy Boundary</i> Clementi ( $\Delta \bar{F}$ )	<i>Fuzzy Boundary</i> Gaussiennes ( $\Delta F$ )	<i>Fuzzy Boundary</i> Gaussiennes ( $\Delta \bar{F}$ )
C <sub>1</sub>	0.035	0.055	0.038	0.058
C <sub>2</sub>	0.008	0.069	0.011	0.073
C <sub>3</sub>	-0.086	-0.122	-0.086	-0.122
C <sub>4</sub>	0.028	0.001	0.031	0.003
C <sub>5</sub>	0.034	-0.007	0.040	-0.003
N <sub>1</sub>	-0.189	-0.080	-0.187	-0.078
N <sub>2</sub>	0.033	0.017	0.034	0.019
N <sub>3</sub>	-0.066	-0.099	-0.065	-0.099
O <sub>1</sub>	-0.086	-0.221	-0.083	-0.220
O <sub>2</sub>	-0.114	-0.206	-0.113	-0.205
C <sub>6</sub>	0.013	0.007	0.015	0.008
C <sub>7</sub>	-0.096	-0.076	-0.096	-0.076
C <sub>8</sub>	-0.057	-0.061	-0.056	-0.061
C <sub>9</sub>	0.121	0.143	0.124	0.144
O <sub>3</sub>	-0.289	-0.434	-0.291	-0.435
O <sub>4</sub>	-0.255	-0.366	-0.254	-0.367
O <sub>5</sub>	-0.095	-0.087	-0.094	-0.087
O <sub>6</sub>	-0.093	-0.110	-0.091	-0.108
O <sub>7</sub>	-0.160	-0.220	-0.160	-0.220
O <sub>8</sub>	-0.098	-0.087	-0.094	-0.087
HC <sub>2</sub>	0.185	0.185	0.182	0.183
HC <sub>4</sub>	0.134	0.151	0.131	0.150
HC <sub>5</sub>	0.169	0.174	0.166	0.172
H <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	0.112	0.203	0.108	0.200
H <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	0.133	0.245	0.130	0.242
HN <sub>3</sub>	0.185	0.195	0.184	0.193
HC <sub>7</sub>	0.092	0.130	0.091	0.130
HC <sub>8</sub>	0.101	0.142	0.096	0.139
HO <sub>5</sub>	0.104	0.174	0.101	0.173
HO <sub>6</sub>	0.094	0.162	0.092	0.160
HO <sub>8</sub>	0.099	0.125	0.094	0.122

Tableau V-4 :

Charges nettes atomiques obtenues par intégration directe.

V-2-3-2) Moment dipolaire :

En substituant l'opérateur  $\hat{O}(\vec{r})$  par le vecteur  $\vec{r}$  nous aboutissons au moment dipolaire  $\bar{\mu}$  qui est exprimé par :

$$\bar{\mu} = \langle \vec{r} \rangle = \int_V \vec{r} \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (\text{V-14})$$

ou encore :

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \sum_i d_i(\vec{H}) \cdot \exp(-i2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_i) \\ &\quad + \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \sum_i \vec{r}_i \int_{t_i} \exp(-i2\pi\vec{H} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i)) \cdot \exp(-i2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_i) \cdot d^3\vec{r} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \sum_i d_i(\vec{H}) \cdot \exp(-i2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_i) + \sum_i \vec{r}_i q_i \end{aligned} \quad (\text{V-15})$$

avec  $d_i(\vec{H}) = \int_{t_i} (\vec{r} - \vec{r}_i) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i)) d^3\vec{r}$  : le moment dipolaire de la sous-unité  $i$

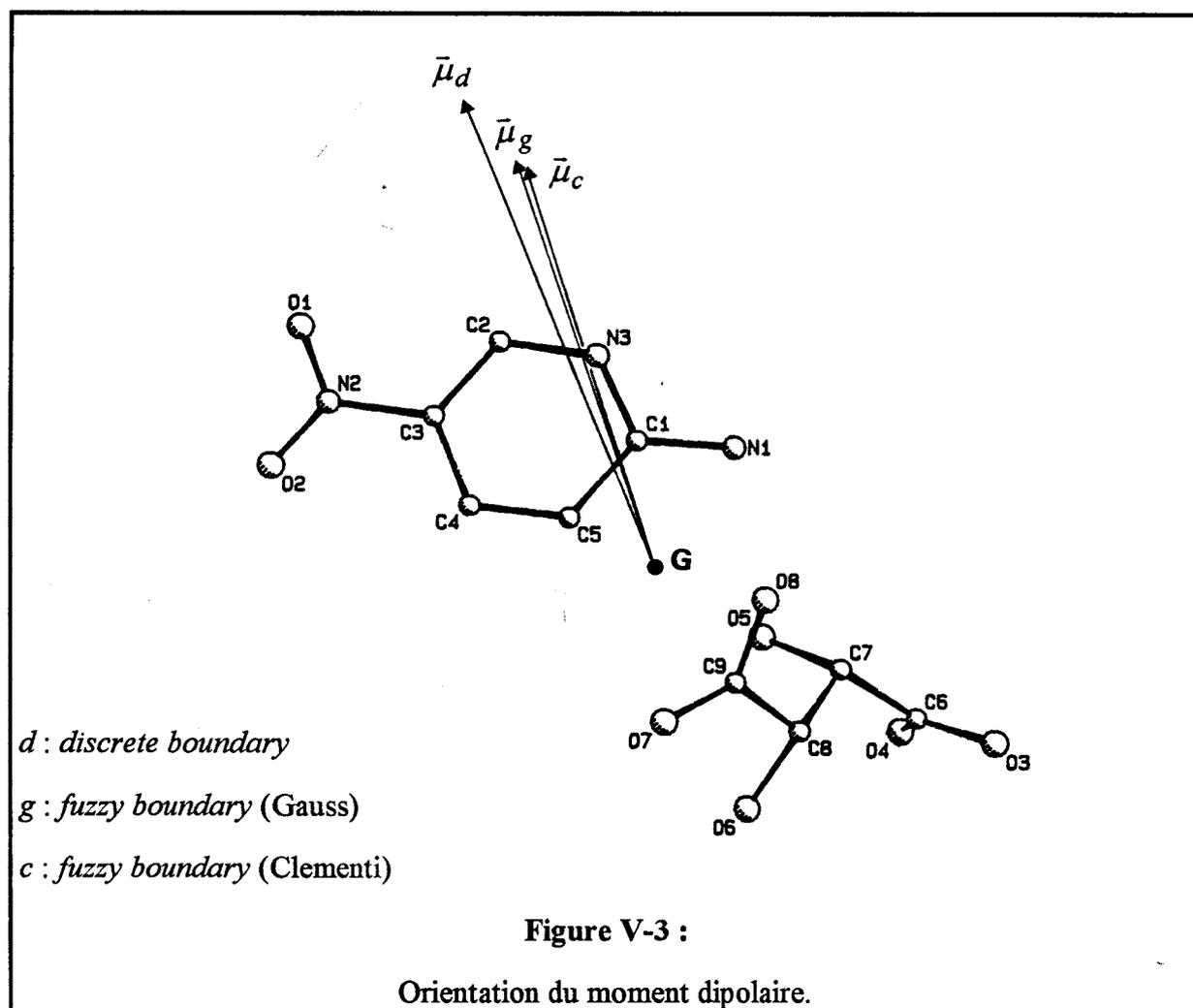
et  $q_i = \int_{t_i} \exp(2\pi i \vec{H} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i)) d^3\vec{r}$  : la charge nette de la sous-unité  $i$ .

Le moment dipolaire est alors défini comme étant la somme de deux contributions : la somme des moments dipolaires des sous-unités et la somme des produits de la charge nette  $q_i$  des sous-unités par leur vecteur position  $\vec{r}_i$ . Le tableau V-5 rassemble les composantes du vecteur moment dipolaire dans le système ( G, x, y, z ) défini auparavant ( § V-1-2 ), ainsi que son module en Debye. La figure V-3 montre l'orientation du vecteur moment dipolaire obtenu par les différentes méthodes d'intégration directes.

Méthode	$\mu_x$ (e <sup>-</sup> .Å)	$\mu_y$ (e <sup>-</sup> .Å)	$\mu_z$ (e <sup>-</sup> .Å)	$\ \bar{\mu}\ $ (Debye)
<i>Discrete Boundary</i> intégration sur $\Delta F$	-3.34	-0.47	-0.73	16.57
<i>Discrete Boundary</i> intégration sur $\Delta \bar{F}$	-2.64	-0.99	-1.12	14.57
<i>Fuzzy Boundary (Clementi)</i> intégration sur $\Delta F$	-2.99	-0.42	-0.71	14.90
<i>Fuzzy Boundary (Clementi)</i> intégration sur $\Delta \bar{F}$	-2.11	-0.90	-1.20	12.43
<i>Fuzzy Boundary (Gaussiennes)</i> intégration sur $\Delta F$	-3.04	-0.40	-0.71	15.12
<i>Fuzzy Boundary (Gaussiennes)</i> intégration sur $\Delta \bar{F}$	-2.16	-0.89	-1.19	12.59

Tableau V-5 :

Composantes et module du moment dipolaire.



V-2-3-3) Moment quadripolaire :

Les moments quadripolaires  $Q_{\alpha\beta}$  sont obtenus en substituant l'opérateur  $\hat{O}(\vec{r})$  par  $\vec{r}_\alpha \vec{r}_\beta$  :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \sum_i \left[ (Q_{\alpha\beta}^i + \vec{r}_{i\beta} d_{i\alpha} + \vec{r}_{i\alpha} d_{i\beta}) \cdot \exp(-i2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_i) + \vec{r}_{i\alpha} \vec{r}_{i\beta} q_i \right] \quad (V-16)$$

avec  $\alpha, \beta = 1, 2, 3$

où le terme  $Q_{\alpha\beta}^i$  représente le quadripôle de la sous-unité  $i$  lequel est défini par l'expression :

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

Les éléments du tenseur du moment d'ordre 2 de la distribution de charges, exprimés dans le système ( G, x, y, z ), sont reportés dans le tableau V-6.

	$Q_{xx} (e^- \cdot \text{Å}^2)$	$Q_{xy} (e^- \cdot \text{Å}^2)$	$Q_{xz} (e^- \cdot \text{Å}^2)$	$Q_{yy} (e^- \cdot \text{Å}^2)$	$Q_{yz} (e^- \cdot \text{Å}^2)$	$Q_{zz} (e^- \cdot \text{Å}^2)$
<i>Discrete Boundary</i> ( $\Delta F$ )	-7.57	6.90	0.06	5.01	2.46	5.39
<i>Discrete Boundary</i> ( $\Delta \bar{F}$ )	-22.81	13.34	0.37	6.28	3.35	5.72
<i>Fuzzy Boundary</i> Clementi ( $\Delta F$ )	-7.57	6.82	0.07	5.48	2.20	5.44
<i>Fuzzy Boundary</i> Clementi ( $\Delta \bar{F}$ )	-20.97	9.70	0.58	6.58	2.91	5.70
<i>Fuzzy Boundary</i> Gaussiennes ( $\Delta F$ )	-7.64	6.85	0.08	5.40	2.19	5.35
<i>Fuzzy Boundary</i> Gaussiennes ( $\Delta \bar{F}$ )	-21.01	9.73	0.56	6.51	2.91	5.59

**Tableau V-6 :**

Composantes du moment quadripolaire calculées par les méthodes d'intégration.

Une formulation proposée par Buckingham [9] définit les moments quadripolaires comme des combinaisons du moment du second ordre. Ces moments sont donnés par les expressions suivantes :

$$\theta_{ii} = Q_{ii} - \frac{1}{2} \cdot (Q_{jj} + Q_{kk})$$

$$\text{et } \theta_{ij} = \frac{3}{2} \cdot Q_{ij} \quad (i, j = x, y, z)$$
( V-17 )

Les composantes du tenseur de Buckingham sont reportées sur le tableau V-7.

	$\theta_{xx} (e^- \cdot \text{\AA}^2)$	$\theta_{xy} (e^- \cdot \text{\AA}^2)$	$\theta_{xz} (e^- \cdot \text{\AA}^2)$	$\theta_{yy} (e^- \cdot \text{\AA}^2)$	$\theta_{yz} (e^- \cdot \text{\AA}^2)$	$\theta_{zz} (e^- \cdot \text{\AA}^2)$
<i>Discrete Boundary</i> ( $\Delta F$ )	-12.77	10.35	0.10	6.09	3.69	6.67
<i>Discrete Boundary</i> ( $\Delta \bar{F}$ )	-28.81	15.50	0.55	14.82	5.02	13.99
<i>Fuzzy Boundary</i> Clementi ( $\Delta F$ )	-13.03	10.23	0.10	6.55	3.30	6.49
<i>Fuzzy Boundary</i> Clementi ( $\Delta \bar{F}$ )	-27.10	14.55	0.87	14.21	4.36	12.89
<i>Fuzzy Boundary</i> Gaussiennes ( $\Delta F$ )	-13.02	10.28	0.12	6.55	3.29	6.47
<i>Fuzzy Boundary</i> Gaussiennes ( $\Delta \bar{F}$ )	-27.06	14.59	0.85	14.22	4.37	12.85

**Tableau V-7 :**

Composantes du moment quadripolaire de Buckingham.

V-2-3-4) Moment octupolaire :

De la même façon, les composantes du moment octupolaire  $T_{\alpha\beta\gamma}$  peuvent être obtenues en remplaçant l'opérateur  $\hat{O}(\vec{r})$  par  $\vec{r}_\alpha \vec{r}_\beta \vec{r}_\gamma$  :

$$T_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \sum_i \left[ \left( T_{\alpha\beta\gamma}^i + \vec{r}_{i\gamma} Q_{\alpha\beta}^i + \vec{r}_{i\beta} Q_{\alpha\gamma}^i + \vec{r}_{i\alpha} Q_{\beta\gamma}^i + \vec{r}_{i\beta} \vec{r}_{i\gamma} d_{i\alpha} \right. \right. \\ \left. \left. + \vec{r}_{i\alpha} \vec{r}_{i\gamma} d_{i\beta} + \vec{r}_{i\alpha} \vec{r}_{i\beta} d_{i\gamma} \right) \cdot \exp(-i2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_i) + \vec{r}_{i\alpha} \vec{r}_{i\beta} \vec{r}_{i\gamma} q_i \right] \quad (\text{V-17})$$

avec  $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$

Le terme  $T_{\alpha\beta\gamma}^i = \int_{t_i} (\vec{r}_\alpha - \vec{r}_{i\alpha})(\vec{r}_\beta - \vec{r}_{i\beta})(\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{i\gamma}) \exp(-i2\pi \vec{H}(\vec{r} - \vec{r}_i)) \cdot d^3\vec{r}$  représente la contribution octupolaire de la sous-unité  $i$ .

Le moment octupolaire est alors la somme des contributions des octupoles, des quadripoles, des dipôles et des charges des sous-unité appartenant au volume d'intégration. Ses composantes dans le système ( G, x, y, z ) sont reportées dans le tableau V-8.

	<i>Discrete</i> ( $\Delta F$ )	<i>Discrete</i> ( $\Delta \bar{F}$ )	<i>Fuzzy</i> Clementi ( $\Delta F$ )	<i>Fuzzy</i> Clementi ( $\Delta \bar{F}$ )	<i>Fuzzy</i> Gaussiennes ( $\Delta F$ )	<i>Fuzzy</i> Gaussiennes ( $\Delta \bar{F}$ )
$T_{xxx} (e^- \cdot \text{\AA}^3)$	-81.43	-54.51	-68.27	-40.27	-69.72	-41.39
$T_{xyx} (e^- \cdot \text{\AA}^3)$	9.15	11.62	8.28	10.38	8.37	10.38
$T_{xxz} (e^- \cdot \text{\AA}^3)$	-21.93	11.62	-20.37	-29.71	-20.22	-29.66
$T_{xyy} (e^- \cdot \text{\AA}^3)$	-11.34	-32.13	-9.85	-10.93	-9.98	-11.11
$T_{xyz} (e^- \cdot \text{\AA}^3)$	-2.54	-1.46	-2.35	-1.03	-2.34	-1.02
$T_{xzz} (e^- \cdot \text{\AA}^3)$	-7.58	-7.25	-6.84	-6.28	-6.98	-6.42
$T_{yyy} (e^- \cdot \text{\AA}^3)$	-9.27	-15.01	-8.98	-13.53	-8.70	-13.36
$T_{yyz} (e^- \cdot \text{\AA}^3)$	-6.03	-9.07	-5.47	-8.02	-5.46	-7.97
$T_{yzz} (e^- \cdot \text{\AA}^3)$	0.69	0.60	0.77	0.65	0.79	0.69
$T_{zzz} (e^- \cdot \text{\AA}^3)$	-2.82	-4.54	-3.33	-4.83	-3.23	-4.65

**Tableau V-8 :**

Composantes du moment octupolaire.

V-2-4) Potentiel électrostatique :

En un point Q situé à l'extérieur d'une distribution de charges  $\rho(\vec{r})$ , le potentiel électrostatique est donné par :

$$\Phi = \int \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (\text{V-19})$$

où  $\vec{R}$  est le vecteur allant du centre P de la distribution de charges au point Q ( figure V-4 ).

Buckingham [9] a montré que le potentiel en Q pouvait être approché par un développement en série de moments de la distribution de charges.

En se limitant au moment du second ordre, nous avons :

$$\Phi = \frac{q}{R} + \frac{\mu_\alpha}{R^3} \cdot R_\alpha + \frac{\theta_{\alpha\beta}}{2R^5} \cdot (3R_\alpha R_\beta - R^2 \cdot \delta_{\alpha\beta}) \quad (\text{V-20})$$

où les  $R_\alpha$  sont les composantes du vecteur  $\vec{R}$ .

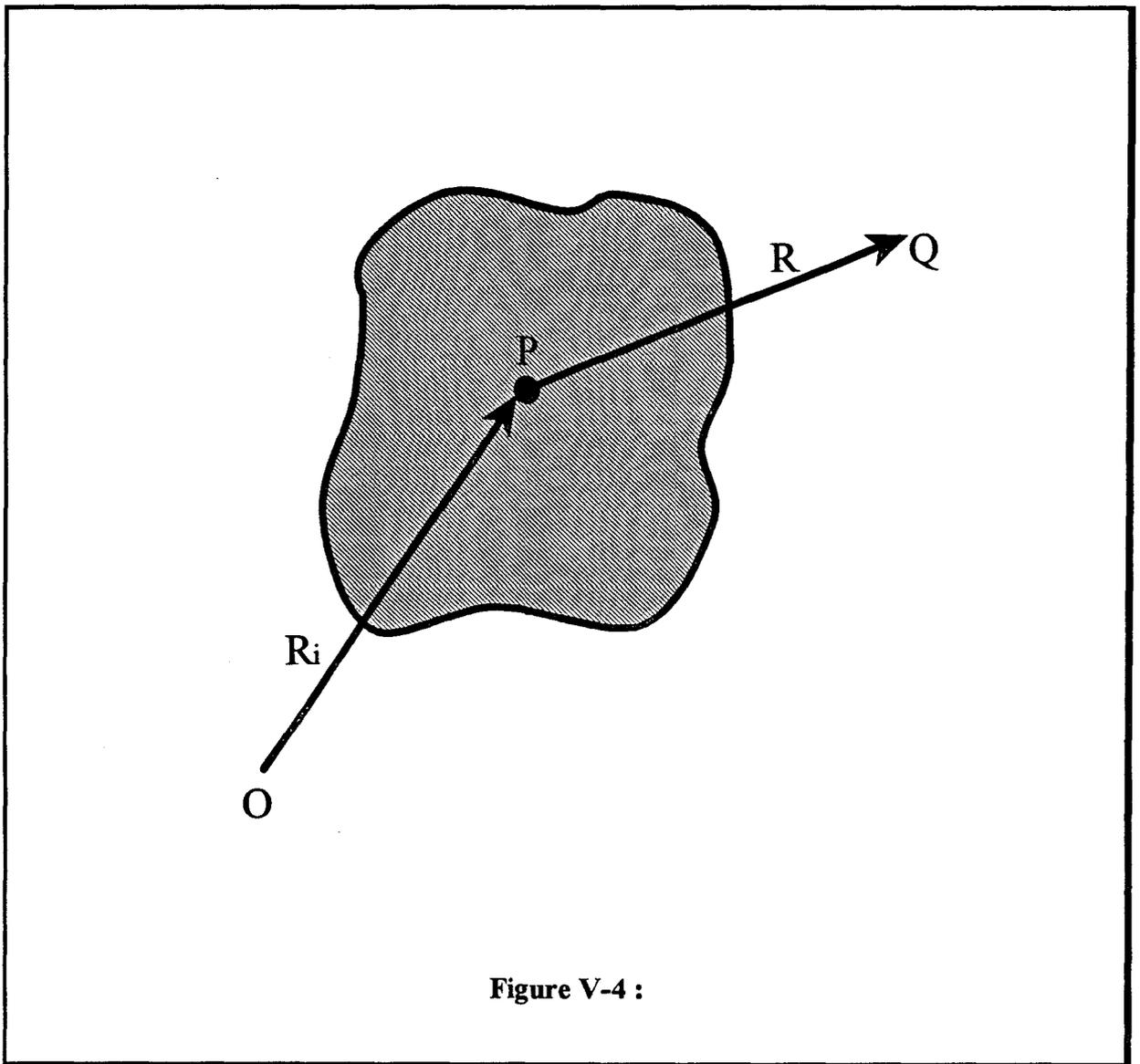
Les termes  $q$ ,  $\mu_\alpha$  et  $\theta_{\alpha\beta}$  sont respectivement les moments d'ordre 0, 1 et 2 de la distribution de charges.

L'expression V-20 converge lentement au voisinage d'une distribution de charges étendue. Une convergence plus rapide peut-être obtenue en remplaçant le potentiel  $\Phi$  par la sommation sur toutes les sous-unités  $t_i$  :

$$\Phi = \sum_i \Phi_i = \sum_i \left[ \frac{q_i}{R_i} + \frac{\mu_{\alpha i}}{R_i^3} \cdot R_{i\alpha} + \frac{\theta_{\alpha\beta i}}{2R_i^5} \cdot (3R_{i\alpha} R_{i\beta} - R_i^2 \cdot \delta_{\alpha\beta}) \right] \quad (\text{V-21})$$

où  $R_i$  est la distance séparant la sous-unité  $t_i$  du centre de la distribution de charges.

Le potentiel électrostatique, dans le plan constitué par les atomes  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_3$ , de la molécule 2A5NPLT est représenté dans la figure V-5. Le potentiel négatif est représenté par des traits discontinus et le potentiel positif par des traits continus. Nous retrouvons les caractères donneur et accepteur puisque le potentiel répulsif ( $0.80 \cdot 10^2$  kcal/mole) est du côté du groupe  $NH_2$  et le potentiel attractif ( $-0.12 \cdot 10^3$  kcal/mole) est du côté du groupe  $NO_2$ .



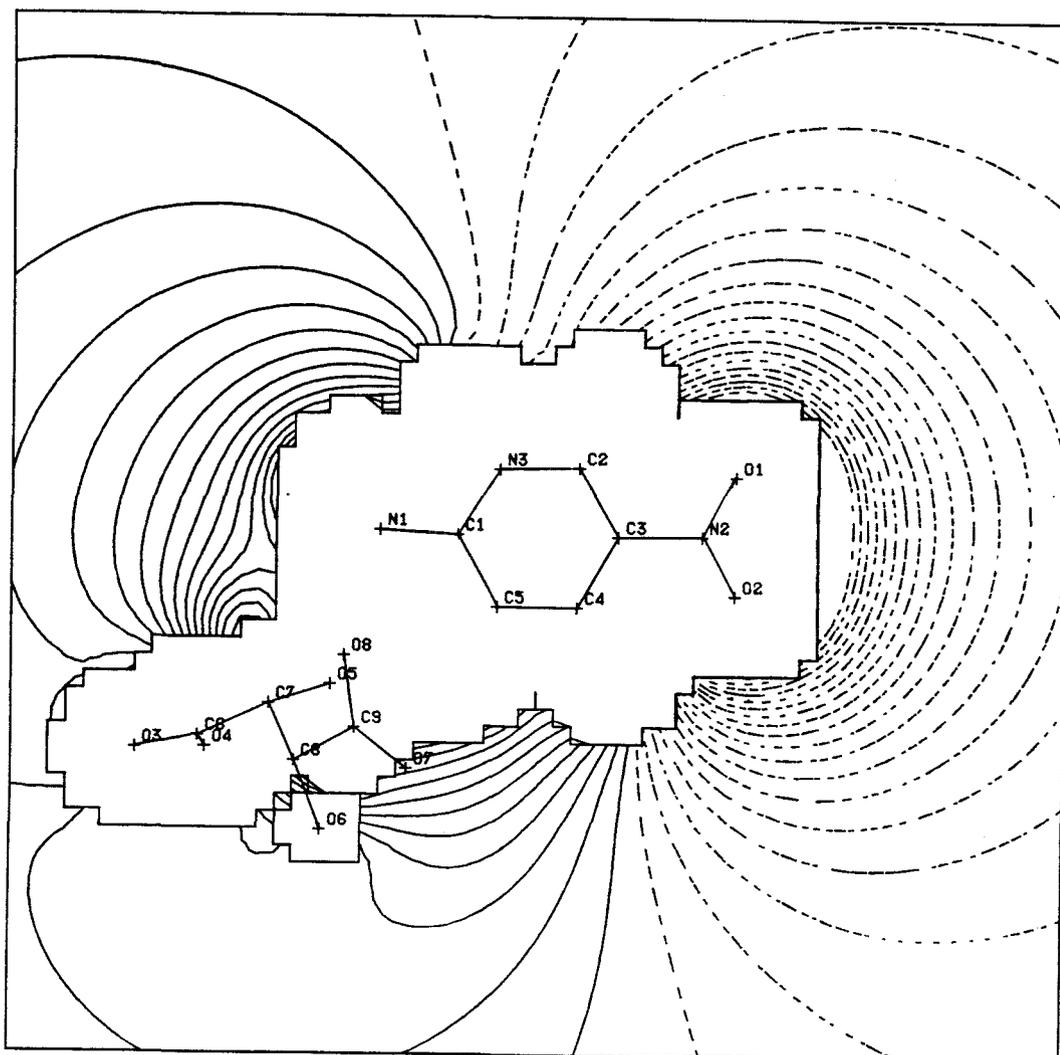


Figure V-5 :

Potentiel électrostatique de la molécule 2A5NPLT

Pas de contours = 5 kcal/mole.

### V-3) DISCUSSION :

Globalement, les résultats du calcul des moments moléculaires par les différentes méthodes sont en très bon accord.

Les modules des charges nettes atomiques obtenues à partir des affinements multipolaire et kappa ( tableau IV-9 ) sont supérieurs à ceux des charges déterminées par la méthode d'intégration directe "*Fuzzy Boundary Partitioning*" ( tableau V-4 ). Ceci est dû au fait que les affinements multipolaire et kappa utilisent l'approximation de convolution permettant une séparation de la densité de charge statique du mouvement thermique. Par contre, une telle séparation est impossible avec les techniques d'intégration directe des facteurs de structure.

D'autre part, les signes des charges atomiques déterminées par la méthode "*Fuzzy Boundary Partitioning*" et par les affinements ( kappa et multipolaire ) concordent à l'exception des atomes C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> du cycle aromatique. Nous remarquons aussi que les différentes méthodes sont en accord sur l'évaluation des signes des charges des atomes d'azote et d'oxygène. Ces résultats montrent qu'il y a un transfert de charge de 0.56 e<sup>-</sup> entre les groupes cationique et anionique.

En ce qui concerne le moment dipolaire, le module est de l'ordre de 13.5 Debye par les affinements kappa et multipolaire et 12.5 Debye par la méthode "*Fuzzy Boundary Partitioning*", tandis que pour la méthode "*Discrete Boundary Partitioning*" il est égale à 14.5 Debye. Par contre, si on se réfère à leur orientation par rapport à la molécule, nous constatons que le vecteur moment dipolaire obtenu à partir de l'affinement kappa est le plus écarté de tous les autres. Les angles entre ce vecteur et ceux relatifs à l'affinement multipolaire et à la "*Fuzzy Boundary Partitioning*" sont respectivement égaux à 11.7° et 24°, ce qui montre la faiblesse du modèle kappa où l'on ne tient pas compte de la population des multipoles.

Pour illustrer cet écart, nous avons représenté tous les moments dipolaires obtenus sur une même figure ( figure V-6 ). Il est à noter que ceux obtenus en utilisant les fonctions gaussiennes et les fonctions de Clementi sont pratiquement confondus ( l'écart est de 0.9° ), c'est la raison pour laquelle nous ne représentons que l'un de ces vecteurs sur la figure V-6.

La comparaison entre l'intégration sur  $\Delta F$  ( phase non corrigée ) et sur  $\Delta \bar{F}$  révèle une différence entre les moments dipolaires aussi bien sur leur module que sur leur orientation. Nous n'avons représenté que les résultats obtenus par l'intégration sur  $\Delta \bar{F}$ .

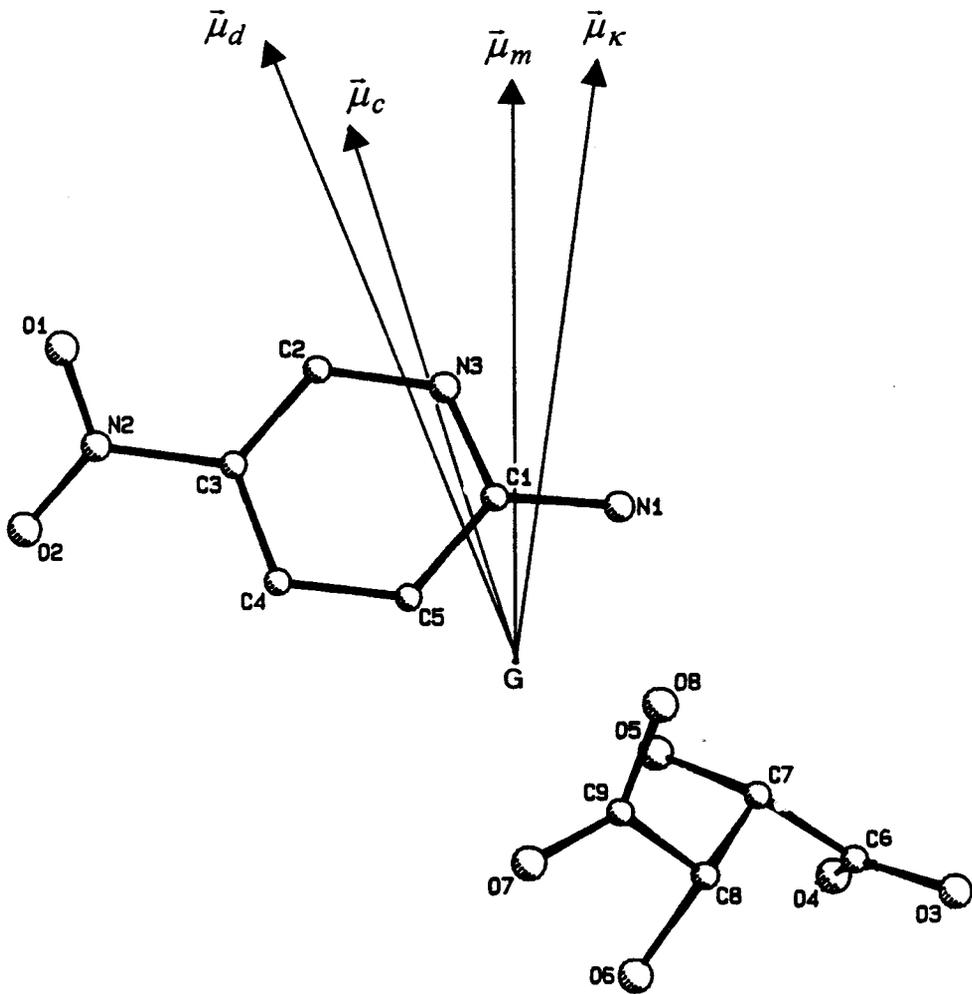
Pour les cristaux moléculaires non ioniques tels que le NPP [10] et le POM [1], l'orientation de l'axe de transfert de charge et celle du vecteur moment dipolaire sont proches l'une de l'autre. En revanche, en ce qui concerne la molécule 2A5NPLT qui est ionique, les écarts angulaires entre les différents vecteurs moment dipolaire et l'axe de transfert de charge sont plus importants et varient entre  $70^\circ$  et  $94^\circ$ . Ce qui est dû à la présence de l'anion  $LT^-$ .

Nous avons également effectué un calcul du moment dipolaire du cation  $2A5NP^+$  seul. Ses composantes et son orientation sont données dans le tableau V-9 et sur la figure V-7 respectivement. Nous remarquons que les vecteurs moment dipolaire issus des différentes méthodes sont très proches de l'axe de transfert de charge, l'écart angulaire ne dépassant pas  $11^\circ$ . Il est à noter que ce calcul n'a pas de signification physique.

Méthode	$\mu_x$ ( $e^- \cdot \text{\AA}$ )	$\mu_y$ ( $e^- \cdot \text{\AA}$ )	$\mu_z$ ( $e^- \cdot \text{\AA}$ )	$\ \bar{\mu}\ $ (Debye)
Affinement kappa	2.466	-1.993	-1.310	16.48
Affinement multipolaire	2.954	-2.178	-1.469	18.98
<i>Discrete Boundary</i> intégration sur $\Delta \bar{F}$	3.066	-1.667	-0.688	17.08
<i>Fuzzy Boundary</i> (Gaussiennes) intégration sur $\Delta \bar{F}$	2.809	-1.518	-0.640	15.64

Tableau V-5 :

Composantes et module du moment dipolaire du cation  $2A5NP^+$ .



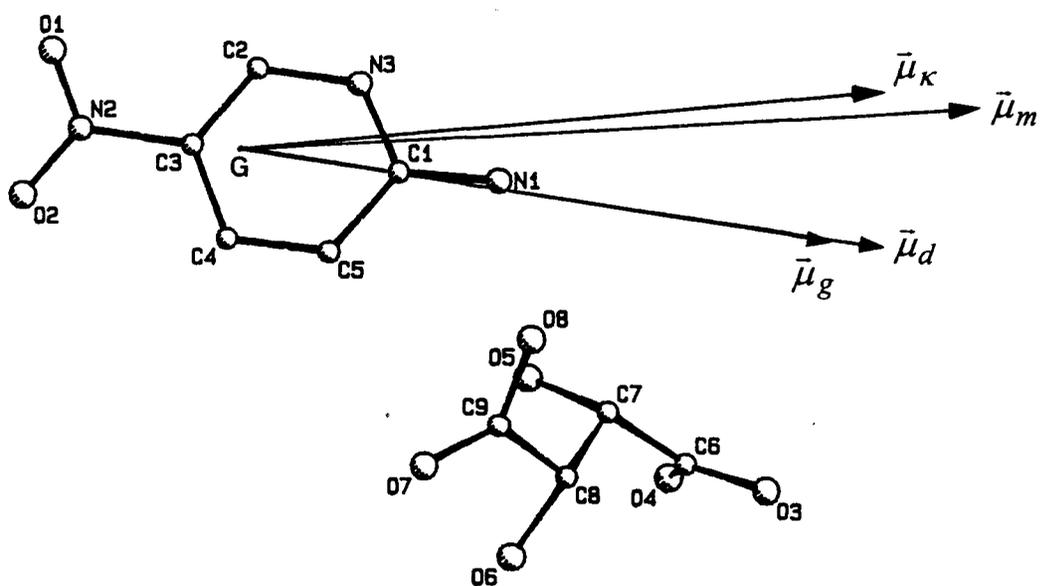
$\kappa$  : affinement kappa

$m$  : affinement multipolaire

$d$  : *Discrete Boundary*

$c$  : *Fuzzy Boundary* (Clementi)

Figure V-6 :



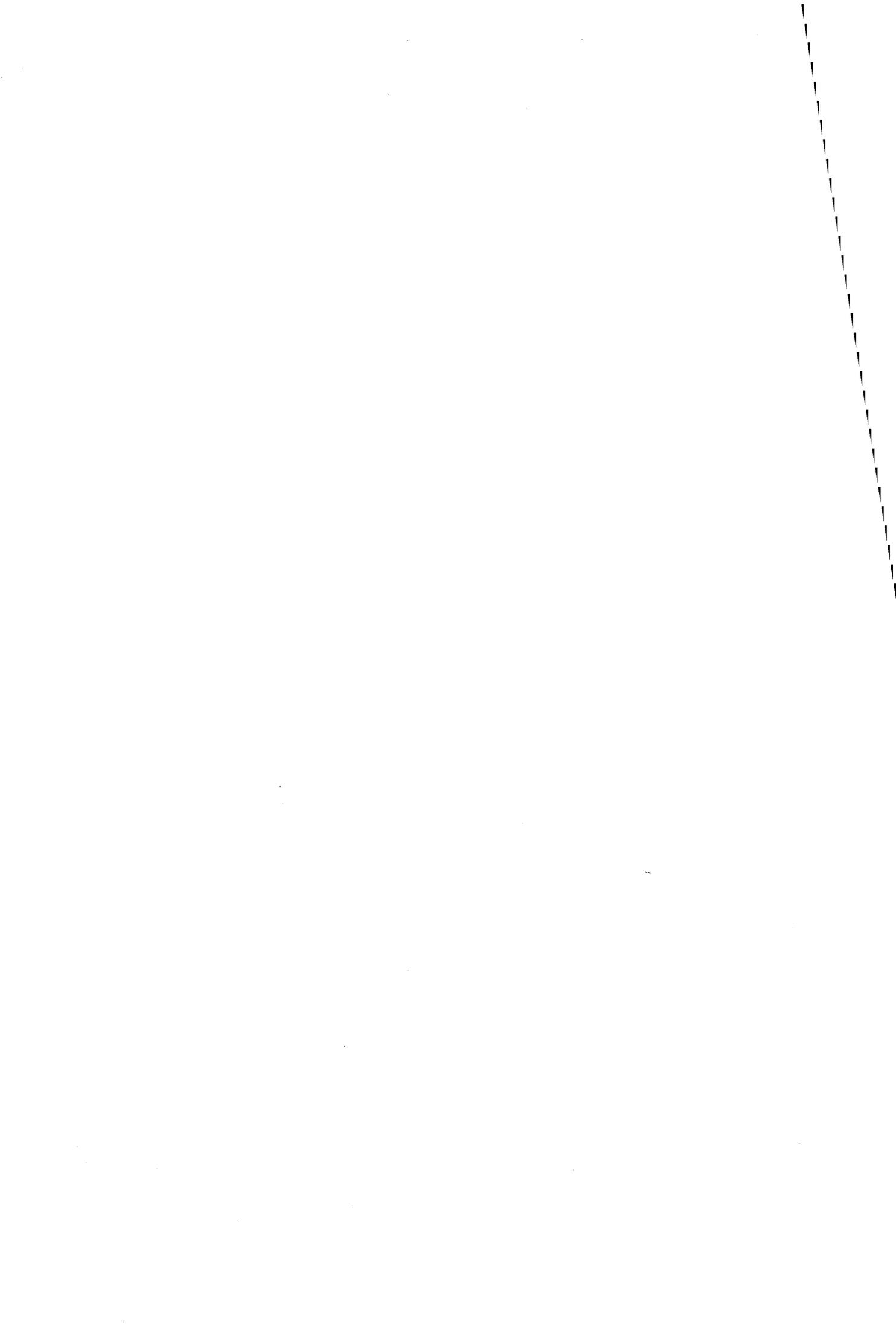
$\kappa$  : affinement kappa

$m$  : affinement multipolaire

$d$  : *Discrete Boundary*

$c$  : *Fuzzy Boundary (Clementi)*

Figure V-7 :



***Références bibliographiques  
du cinquième chapitre***

- [1] F. Hamzaoui  
Thèse soutenue à l'Université des Sciences et Technologies de Lille  
N° d'ordre 1486 (1995)
- [2] N.K. Hansen et P. Coppens  
Acta Cryst., A34, 909-921 (1978)
- [3] P. Coppens  
Phys. Rev. Lett., 34-98 (1975).
- [4] P. Coppens, G. Moss et N.K. Hansen  
Crystallographic Computing P16.01, Indian Academy of Sciences (1980).
- [5] P. Coppens, G.T.N. Row  
Ann. New York Acad. Sci., 313, 214 (1978).
- [6] F.L. Hirshfeld  
Teor. Chim Acta, 44, 129 (1977)
- [7] E. Clementi  
Tables of Atomic Functions IBM I, Res. Develop. Suppl. 9, 2 (1965).
- [8] J.L. Whitten  
J. Chem., Phys., 44 (1), 359-364 (1966).

[9] A.D. Buckingham

Quart. Rev., 13, 183 (1959).

[10] A. Fkyerat

Thèse soutenue à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

N° d'ordre 1109 (1993).



# ***CHAPITRE SIXIEME***

***CALCUL SEMI-EMPIRIQUE DES  
POLARISABILITE ET HYPERPOLARISABILITES  
DE LA MOLECULE 2A5NPLT***



## **INTRODUCTION :**

Ce dernier chapitre sera consacré à l'évaluation théorique des différents moments moléculaires ( moment dipolaire, moment quadripolaire et moment octupolaire ) ainsi que certaines propriétés linéaire et non linéaires de la molécule ( la polarisabilité  $\alpha$  et les hyperpolarisabilités  $\beta$  et  $\gamma$  ). Pour se faire, nous allons utiliser les méthodes de calcul semi-empirique grâce au programme MOPAC ( version 6.00 ) [1]. Ce dernier offre la possibilité d'utiliser quatre représentations différentes de l'hamiltonien d'un système de N atomes. Ces représentations sont les suivants :

- AM1 : Austin Model 1 [2]
- PM3 : Parametric Method Number 3 [3]
- MINDO/3 : Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap version 3 [4]
- MNDO : Modified Neglect of Diatomic Overlap [5].

Dans un premier temps, nous nous servirons des positions atomiques issues des affinements rayons X en hauts indices ( RXHO) et neutronique ( chapitre III ) en supposant que la molécule est isolée, pour aboutir aux charges nettes des différents atomes ainsi que les composantes du moment dipolaire.

Par la suite, les charges, associées aux positions atomiques, nous permettrons de remonter aux composantes des moments quadripolaire et octupolaire. Ce calcul est connu sous le nom du modèle de charges ponctuelles.

Outre les charges atomiques, le programme MOPAC permet de calculer les valeurs des composantes des tenseurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilités d'ordre un et d'ordre deux.

Nous détaillerons dans ce qui suit les étapes du calcul mené à l'aide du programme MOPAC afin d'évaluer les composantes de ces tenseurs lesquelles traduisent les propriétés non linéaires de la molécule.

## VI-1) HAMILTONIEN D'UN SYSTEME CONSTITUE DE N ATOMES :

Considérons un système constitué de N noyaux (  $Z_A, M_A$  ) autour desquels gravitent  $\sum_A Z_A$  électrons ( fig. VI-1 ). L'hamiltonien d'un tel système en absence de tout champ

extérieur est décrit par l'expression suivante [6-7] :

$$H = -\sum_A \frac{1}{M_A} \cdot \Delta_A + \sum_{A,B} \frac{Z_A \cdot Z_B}{|R_A - R_B|} - \sum_i \Delta_i + \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - 2 \cdot \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (\text{VI-1})$$

Le premier terme de l'équation ( VI-1 ) représente l'énergie cinétique des noyaux, le second, l'énergie d'interaction entre noyaux, le troisième, l'énergie cinétique des électrons, le quatrième, l'énergie d'interaction entre électrons et le cinquième, l'énergie d'attraction électrons-noyaux.

### VI-1-1) Approximation adiabatique ( Born Oppenheimer ) :

Compte tenu de la valeur élevée de la masse  $M_A$  , le mouvement des noyaux ne peut pas être affecté par le mouvement individuel de chaque électrons. Nous pouvons donc séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons et considérer que les électrons sont en mouvement dans un champ de noyaux fixes.

L'hamiltonien électronique  $H_e$  comportera deux contributions, l'une  $H_1$  relative aux termes monoélectroniques et l'autre  $H_2$  relative à l'interaction entre deux électrons , soit :

$$H_e = H_1 + H_2 \quad (\text{VI-2})$$

$$\text{avec } H_1 = -\sum_i \Delta_i - 2 \cdot \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (\text{VI-3})$$

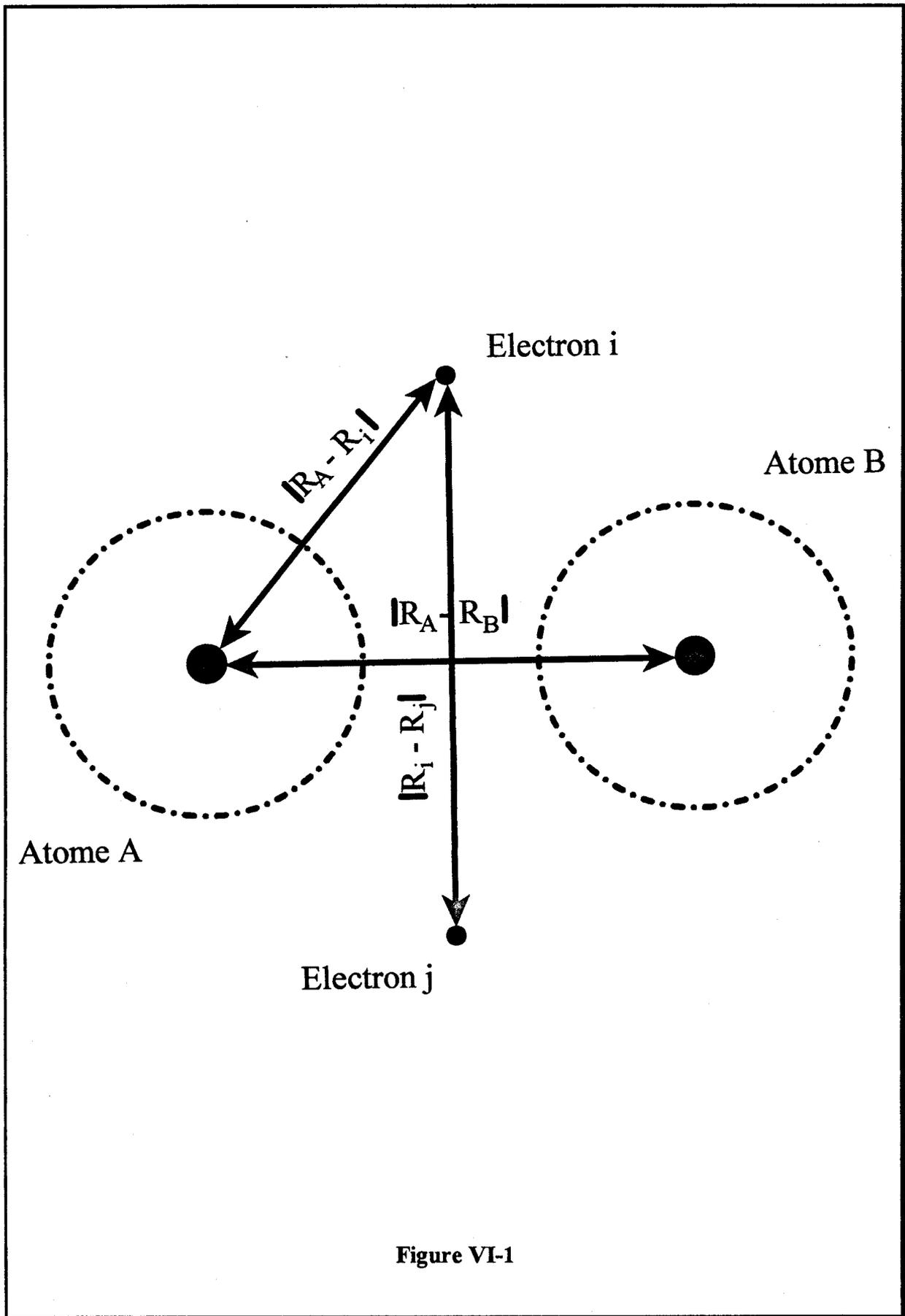


Figure VI-1

$$\text{et } H_2 = \sum \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{VI-4})$$

L'énergie électronique de la molécule peut alors être donnée par l'expression suivante [8] :

$$\begin{aligned} E_e &= \frac{\int \psi_e \cdot H_e \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e}{\int \psi_e \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e} \\ &= \frac{\int \psi_e \cdot H_1 \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e + \int \psi_e \cdot H_2 \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e}{\int \psi_e \cdot \psi_e^* \cdot d\tau_e} \end{aligned} \quad (\text{VI-5})$$

où la fonction d'onde électronique  $\psi_e$  représente le produit des orbitales moléculaires  $\psi_i$  et correspond à un déterminant de Slater, soit :

$$\psi_e(\dots, r_i, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1^\alpha(r_1) \cdot \psi_2^\beta(r_1) & \dots & \dots & \psi_1^\alpha(r_N) \cdot \psi_2^\beta(r_N) \\ \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ \psi_{N-1}^\alpha(r_1) \cdot \psi_N^\beta(r_1) & \dots & \dots & \psi_{N-1}^\alpha(r_N) \cdot \psi_N^\beta(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{VI-6})$$

où  $\psi_i^\alpha$  représente l'orbitale moléculaire contenant un électron de spin  $\alpha$  et  $\psi_i^\beta$  celle contenant un électron de spin  $\beta$ .

Selon l'approximation de la théorie de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (L.C.A.O.), chaque électron peut être décrit par une orbitale moléculaire  $\psi_i$  donnée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\psi_v$ .

Du fait que les liaisons de la molécule se forment uniquement à partir du recouvrement des électrons de valence, nous nous limiterons aux orbitales atomiques de valence. La base restreinte choisie pour les atomes de la deuxième période sera donc composée d'une orbitale du type  $s$  et de trois orbitales du type  $p$  ( $p_x, p_y, p_z$ ).

Les orbitales moléculaires s'expriment alors par [9] :

$$\Psi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \cdot \Psi_{\nu} \quad (\text{VI-7})$$

Les coefficients  $C_{\nu i}$  sont déterminés à partir de l'équation de Roothaan [10] et Hall [11] :

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - E_i \cdot \delta_{\mu\nu}) \cdot C_{\nu i} = 0 \quad (\text{VI-8})$$

dans laquelle les termes  $E_i$  sont les valeurs propres des orbitales moléculaires  $\Psi_i$  et  $\delta_{\mu\nu}$  est le symbole de Kronecker. Les éléments de la matrice de Fock  $F_{\mu\nu}$  sont donnés par la somme de l'hamiltonien monoélectronique  $H_{\mu\nu}$  et un terme relatif à l'interaction entre deux électrons, soit :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \cdot \left[ \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \cdot \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (\text{VI-9})$$

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

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_i C_{\lambda i} \cdot C_{\sigma i} \quad (\text{VI-10})$$

L'énergie électronique devient alors :

$$E_e = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \cdot (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (\text{VI-11})$$

Supposons maintenant que les orbitales atomiques  $\Psi_{\mu}$  et  $\Psi_{\nu}$  sont centrées sur l'atome A et  $\Psi_{\lambda}$  et  $\Psi_{\sigma}$  sont centrées sur l'atome B, les éléments de la matrice de Fock sernt donnés dans cette notation par :

$$\begin{aligned}
F_{\mu\mu} &= U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\nu,B} + \sum_v^A P_{\mu\mu} \left[ \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle \right] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \\
&= \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [2 \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (\text{VI-12}) \\
&= \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_v^A \sum_{\sigma}^B P_{\nu\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle
\end{aligned}$$

Les termes qui apparaissent dans la matrice de Fock sont les suivants :

- $U_{\mu\mu}$  l'énergie de l'électron autour de son noyau définie par la somme de l'énergie cinétique de l'électron dans l'orbitale atomique  $\psi_\nu$  d'un atome A et de l'énergie potentielle due à l'attraction de son noyau
- l'interaction de deux électrons d'un même noyau représentée par les intégrales de Coulomb (répulsion entre deux électrons)  $\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle = g_{\mu\nu}$  et l'intégrale d'échange  $\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle = h_{\mu\nu}$
- l'intégrale de résonance  $\beta_{\mu\lambda}$  représentant l'interaction entre un électron et deux noyaux
- le terme  $V_{\mu\nu,B}$  relatif à l'attraction entre un électron de l'atome A dans la distribution  $\psi_\mu \psi_\nu$  et le noyau de l'atome B
- et la répulsion  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  entre deux électrons appartenant à deux atomes différents A et B.

L'énergie totale  $E_{tot}$  de la molécule est définie par la somme de l'énergie électronique ( $E_e$ ) et les termes qui représentent la répulsion entre les noyaux des atomes A et B ( $E_{AB}$ ), soit :

$$E_{tot} = E_e + \sum_A \sum_B E_{AB} \quad (\text{VI-13})$$

Dans une méthode semi-empirique, les intégrales à deux orbitales atomiques centrées sur le même noyau sont considérées comme des paramètres et peuvent être évaluées à partir de divers résultats expérimentaux. Ces intégrales sont au maximum de cinq types :  $\langle ss | ss \rangle$ ,  $\langle ss | pp \rangle$ ,  $\langle sp | sp \rangle$ ,  $\langle pp | pp \rangle$  et  $\langle pp | p' p' \rangle$  où  $p$  et  $p'$  sont deux orbitales atomiques différentes de type  $p$ .

VI-1-2) Méthode du champ auto-cohérent :

Pour calculer la matrice densité, il est nécessaire de connaître les composantes de la matrice de Fock, or comme nous l'avons vu auparavant, la matrice de Fock est à son tour définie à partir de la matrice densité. Pour résoudre ce problème, une matrice densité diagonale est utilisée au départ ayant chaque élément égal au rapport de la charge atomique sur le nombre d'orbitales atomiques.

Le résultat obtenu après une itération sert de nouveau à la détermination d'une nouvelle matrice densité et ainsi de suite jusqu'à la convergence.

VI-2) CALCUL DES CHARGES ATOMIQUES :

La connaissance de la matrice densité permet de remonter à de nombreuses propriétés de la molécule, telles que les charges électroniques  $q_\mu$  portées par les différentes orbitales atomiques  $\psi_\mu$ , soit :

$$q_\mu = P_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} P_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu} \quad (\text{VI-14})$$

où  $S_{\mu\nu}$  est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques  $\mu$  et  $\nu$ .

La charge nette d'un atome A de numéro atomique  $Z_A$  est donnée alors par :

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} q_\mu \quad (\text{VI-15})$$

Le tableau VI-1 regroupe les charges nettes atomiques de la molécule 2A5NPLT obtenues en utilisant les quatre hamiltoniens ( AM1, PM3, MINDO/3 et MNDO ).

Atome	AM1	PM3	MINDO/3	MNDO
C <sub>1</sub>	0.2632	-0.0916	0.3487	0.3467
C <sub>2</sub>	0.0825	-0.0393	0.2167	0.2017
C <sub>3</sub>	-0.1923	-0.4541	-0.2786	-0.1645
C <sub>4</sub>	0.0317	0.0881	0.1889	0.1213
C <sub>5</sub>	-0.1958	-0.1704	-0.1269	-0.1447
N <sub>1</sub>	-0.2903	0.2383	-0.1077	-0.2549
N <sub>2</sub>	0.5563	1.3041	1.1058	0.4860
N <sub>3</sub>	-0.2087	0.3245	-0.0121	-0.2367
O <sub>1</sub>	-0.3325	-0.5855	-0.5534	-0.3171
O <sub>2</sub>	-0.3042	-0.5609	-0.5328	-0.2865
C <sub>6</sub>	0.3155	0.4022	0.7896	0.3291
C <sub>7</sub>	-0.0791	-0.0329	0.1661	0.0347
C <sub>8</sub>	0.0190	0.0575	0.2115	0.1132
C <sub>9</sub>	0.2526	0.3239	0.7372	0.2854
O <sub>3</sub>	-0.5475	-0.6000	-0.7492	-0.5725
O <sub>4</sub>	-0.5286	-0.5814	-0.7292	-0.5600
O <sub>5</sub>	-0.4294	-0.4105	-0.5827	-0.4080
O <sub>6</sub>	-0.2674	-0.2521	-0.4157	-0.2646
O <sub>7</sub>	-0.3820	-0.4128	-0.6158	-0.3856
O <sub>8</sub>	-0.3038	-0.2845	-0.5116	-0.2783
HC <sub>2</sub>	0.2183	0.1762	0.0697	0.1436
HC <sub>4</sub>	0.2103	0.1644	0.0699	0.1341
HC <sub>5</sub>	0.2252	0.1850	0.1243	0.1505
H <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	0.2628	0.0846	0.1290	0.2274
H <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	0.3519	0.1868	0.2289	0.3128
HN <sub>3</sub>	0.2922	0.1072	0.1083	0.2534
HC <sub>7</sub>	0.1126	0.0721	-0.0528	0.0371
HC <sub>8</sub>	0.1835	0.1360	0.0394	0.1026
HO <sub>5</sub>	0.2457	0.2392	0.2742	0.2153
HO <sub>6</sub>	0.1890	0.1694	0.2240	0.1585
HO <sub>8</sub>	0.2491	0.2169	0.2453	0.2201

Tableau VI-1 :

Charges nettes atomiques.

### VI-3) CALCUL DES COMPOSANTES DU MOMENT DIPOLAIRE :

Le moment dipolaire de la molécule est donné par la relation suivante [12-15] :

$$\bar{\mu} = \sum_A (Z_A - P_{AA}) \cdot \bar{r}_A - \sum_{\mu \neq \nu} P_{\mu\nu} \cdot \bar{r}_{\mu\nu} \quad (\text{VI-16})$$

avec  $\bar{r}_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu} \cdot \bar{r} \cdot \psi_{\nu} \cdot d\tau$

et  $P_{AA} = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu}$

Le premier terme de l'expression VI-16 est relatif aux charges nettes des différents atomes; le second traduit le déplacement des électrons par rapport au noyau.

Les composantes du vecteur moment dipolaire ont été calculées dans le repère ( G, x, y, z ) défini à partir du système d'inertie ( chap. V ) en utilisant les quatre représentations de l'hamiltonien. Les résultats de ce calcul sont reportés dans le tableau VI-2.

Méthode	$\mu_x$ (e <sup>-</sup> ·Å)	$\mu_y$ (e <sup>-</sup> ·Å)	$\mu_z$ (e <sup>-</sup> ·Å)	$\ \bar{\mu}\ $ (Debye)
AM1	-4.852	-0.938	-1.690	25.10
PM3	-4.802	-0.977	-1.760	25.02
MINDO/3	-4.923	-0.936	-1.614	25.30
MNDO	-5.005	-0.870	-1.711	25.76

Tableau V-2 :

Composantes et module du moment dipolaire.

La figure VI-2 illustre l'orientation des différents vecteurs moment dipolaire dans le système (G, x, y, z). Nous remarquons un très bon accord entre les quatre représentations de l'hamiltonien.

#### **VI-4) CALCUL DES MOMENTS DE LA DISTRIBUTION DE CHARGES :**

Le calcul des moments d'ordre deux  $Q_{ij}$  et d'ordre trois  $T_{ijk}$  de la distribution de charges a été réalisé en utilisant un modèle de charges ponctuelles. Les composantes de ces tenseurs sont données par les expressions suivantes :

$$Q_{ij} = \sum_a x_i^a \cdot x_j^a \cdot q_a \quad (\text{VI-17})$$

$$T_{ijk} = \sum_a x_i^a \cdot x_j^a \cdot x_k^a \cdot q_a \quad (\text{VI-18})$$

où  $q_a$  représente les charges nettes atomiques données auparavant dans le tableau VI-1. Les coordonnées  $x_i^a$  utilisées sont reportées dans le tableau VI-3, elles sont exprimées dans le système ( G, x, y, z ) et correspondent aux positions atomiques issues des affinements RXHO (pour les atomes lourds) et neutronique (pour les atomes d'hydrogène).

Les résultats de ce calcul sont regroupés dans les tableaux VI-4 et VI-5, et sont comparés à ceux trouvés à partir des affinements multipolaires et par les méthodes d'intégration directe (chapitre V).

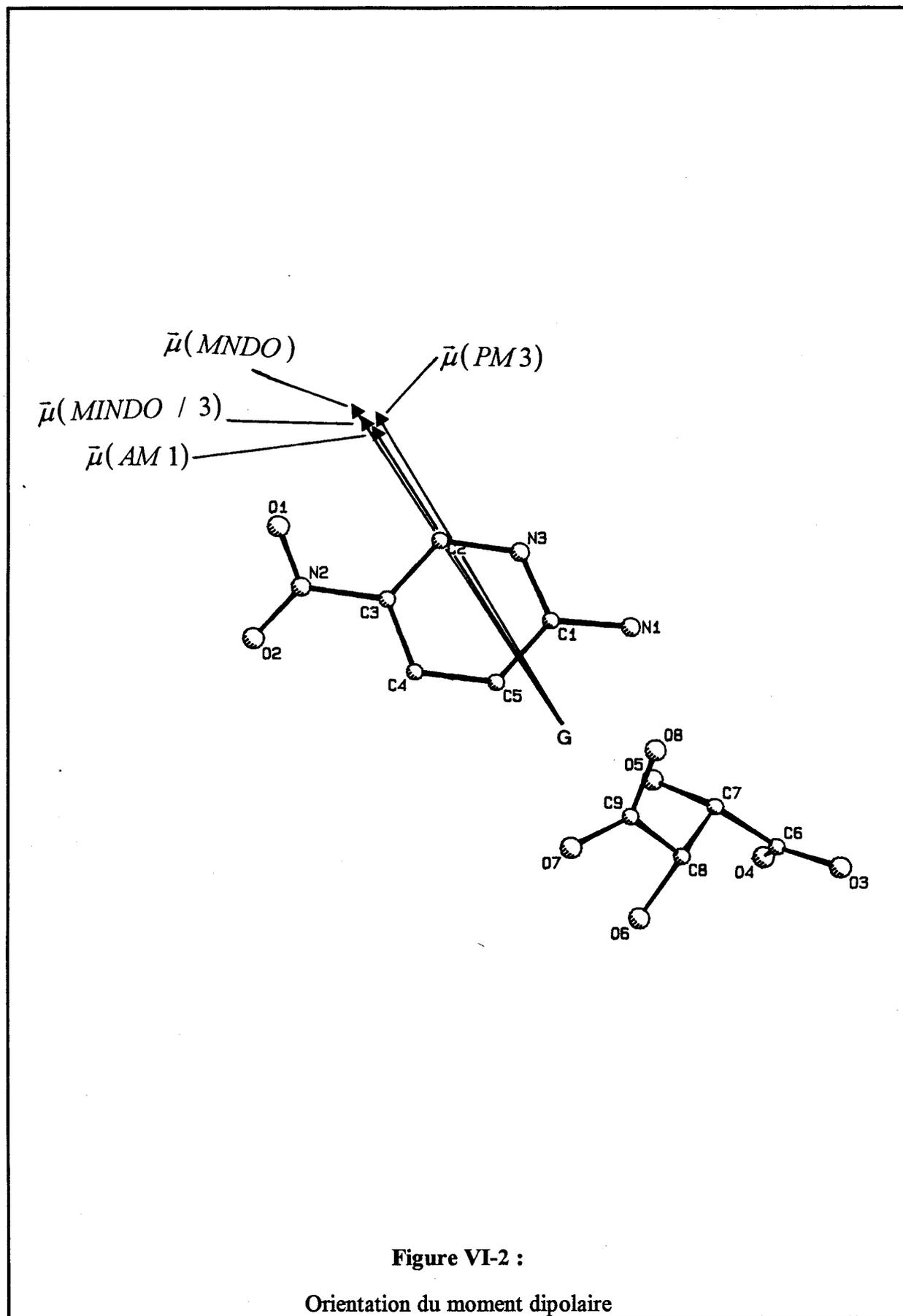


Figure VI-2 :

Orientation du moment dipolaire

Atome	X	Y	Z
C <sub>1</sub>	-1.3655	-0.5584	0.2632
C <sub>2</sub>	-3.7266	-0.7868	0.0825
C <sub>3</sub>	-3.7346	0.1607	-0.1923
C <sub>4</sub>	-2.5342	0.7615	0.0317
C <sub>5</sub>	-1.3556	0.3834	-0.1958
N <sub>1</sub>	-0.2702	-0.9054	-0.2903
N <sub>2</sub>	-4.9939	0.5470	0.5563
N <sub>3</sub>	-2.5534	-1.1168	-0.2087
O <sub>1</sub>	-5.9535	-0.2139	-0.3325
O <sub>2</sub>	-5.0316	1.6187	-0.3042
C <sub>6</sub>	4.1837	0.4984	0.3155
C <sub>7</sub>	2.9673	-0.1076	-0.0791
C <sub>8</sub>	3.1872	-0.1217	0.0190
C <sub>9</sub>	2.1149	-0.9036	0.2526
O <sub>3</sub>	5.3001	-0.1148	-0.5475
O <sub>4</sub>	4.0394	1.5317	-0.5286
O <sub>5</sub>	1.7750	0.5725	-0.4294
O <sub>6</sub>	3.2986	1.1855	-0.2674
O <sub>7</sub>	1.7504	-0.5504	-0.3820
O <sub>8</sub>	1.7012	-1.9822	-0.3038
HC <sub>2</sub>	-4.6104	-1.3002	0.2183
HC <sub>4</sub>	-2.5401	1.5013	0.2103
HC <sub>5</sub>	-0.4033	0.8109	0.2252
H <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	-0.3424	-1.4068	0.2628
H <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	0.6099	-0.4365	0.3519
HN <sub>3</sub>	-2.5834	-1.8629	0.2922
HC <sub>7</sub>	2.8758	-1.1512	0.1126
HC <sub>8</sub>	4.1395	-0.6468	0.1835
HO <sub>5</sub>	1.9065	1.5408	0.2457
HO <sub>6</sub>	2.3982	1.5988	0.1890
HO <sub>8</sub>	1.1228	-2.6121	0.2491

Tableau VI-3 :

Coordonnées atomiques dans le système (G, x, y, z).

	AM1	PM3	MINDO/3	MNDO	Affinement multipolaire	Fuzzy ( $\Delta\bar{F}$ ) Gaussiennes
$Q_{xx}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^2$ )	-17.84	-20.10	-21.17	-19.33	-33.34	-21.01
$Q_{xy}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^2$ )	7.78	8.14	7.92	8.02	11.37	9.73
$Q_{xz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^2$ )	-0.64	-0.83	-0.88	-0.77	2.37	0.56
$Q_{yy}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^2$ )	0.27	-0.53	-2.75	-0.45	2.34	6.51
$Q_{yz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^2$ )	3.22	2.86	2.09	2.86	2.61	2.91
$Q_{zz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^2$ )	1.77	0.71	-0.88	0.98	3.76	5.59

Tableau VI-4 :

Composantes du moment quadripolaire calculées par le modèle des charges ponctuelles.

	AM1	PM3	MINDO/3	MNDO	Affinement multipolaire	Fuzzy ( $\Delta\bar{F}$ ) Gaussiennes
$T_{xxx}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-69.16	-63.12	-63.64	-71.97	-44.47	-41.39
$T_{xxy}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	8.57	9.88	9.14	9.96	11.70	10.38
$T_{xxz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-22.42	-20.06	-19.52	-21.36	-28.37	-29.66
$T_{xyy}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-16.95	-16.27	-17.08	-16.75	-13.99	-11.11
$T_{xyz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-0.22	2.03	3.72	0.97	1.86	-1.02
$T_{xzz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-5.10	-2.57	-3.80	-5.20	1.46	-6.42
$T_{yyy}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-14.39	-12.94	-13.98	-13.15	-14.33	-13.36
$T_{yyz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-9.02	-8.16	-7.45	-8.31	-13.15	-7.97
$T_{yzz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-0.29	-0.12	0.72	0.05	1.62	0.69
$T_{zzz}$ ( $e^- \cdot \text{\AA}^3$ )	-6.20	-6.34	-5.16	-5.84	-10.78	-4.65

Tableau VI-5 :

Composantes du moment octipolaire calculées par le modèle des charges ponctuelles.

## VI-5) PROPRIETES NON-LINEAIRES DE LA MOLECULE :

Un milieu diélectrique, soumis à de faibles champs électromagnétiques présente une réponse linéaire qui se traduit par une polarisation proportionnelle à l'amplitude de l'excitation électrique  $F$ , soit :

$$P = \epsilon_o \cdot \chi^{(1)} \cdot F \quad (\text{VI-19})$$

L'avènement des lasers émettant une lumière intense a mené à une situation où l'approximation linéaire n'est plus valable. Cette excitation élevée perturbe les électrons intervenant dans les liaisons chimiques. Il apparaît alors une polarisation  $P$  qui s'écrit sous la forme d'un développement de puissance entière du champ électrique  $F$  considéré, soit [16] :

$$P = P_o + \epsilon_o \cdot \chi^{(1)} \cdot F + \epsilon_o \cdot \chi^{(2)} \cdot F \cdot F + \epsilon_o \cdot \chi^{(3)} \cdot F \cdot F \cdot F + \dots \quad (\text{VI-20})$$

avec

$P_o$  : polarisation intrinsèque

$\chi^{(1)}$  : susceptibilité linéaire

$\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$  ; susceptibilités non linéaires d'ordre deux et trois respectivement.

Le moment dipolaire de la molécule en présence d'un champ électrique est donné par l'expression suivante [17] :

$$\mu_i = \mu_{io} + \alpha_{ij} \cdot F_j + \frac{1}{2!} \cdot \beta_{ijk} \cdot F_j \cdot F_k + \frac{1}{3!} \cdot \gamma_{ijkl} \cdot F_j \cdot F_k \cdot F_l + \dots \quad (\text{VI-21})$$

Dans l'équation VI-21, on retrouve le moment dipolaire permanent  $\mu_{io}$ , les composantes des tenseurs polarisabilité  $\alpha_{ij}$  et celles des tenseurs hyperpolarisabilités d'ordre un  $\beta_{ijk}$  et d'ordre deux  $\gamma_{ijkl}$ .

L'énergie de la molécule est donnée par une expression analogue à celle du moment dipolaire, soit :

$$E(F) = E(0) - \mu_i \cdot F_i - \frac{1}{2!} \cdot \alpha_{ij} \cdot F_i \cdot F_j - \frac{1}{3!} \cdot \beta_{ijk} \cdot F_i \cdot F_j \cdot F_k - \frac{1}{4!} \cdot \gamma_{ijkl} \cdot F_i \cdot F_j \cdot F_k \cdot F_l - \dots \quad (\text{VI-22})$$

$E(0)$  étant l'énergie de la molécule en absence du champ électrique.

Si la molécule subit l'influence d'un champ électrique uniforme, aligné le long de l'axe  $i$ , les composantes  $\mu_i$ ,  $\alpha_{ii}$ ,  $\beta_{iii}$  et  $\gamma_{iiii}$  peuvent alors être calculées.

L'expression de l'énergie devient alors [18] :

$$E(F_i) = E(0) - \mu_i \cdot F_i - \frac{1}{2!} \cdot \alpha_{ii} \cdot F_i^2 - \frac{1}{3!} \cdot \beta_{iii} \cdot F_i^3 - \frac{1}{4!} \cdot \gamma_{iiii} \cdot F_i^4 - \dots \quad (\text{VI-23})$$

En limitant le développement de l'équation VI-23 au quatrième ordre et pour quatre valeurs du champ électrique ( $\pm F_i$ ,  $\pm 2F_i$ ), nous aboutissons à un système de quatre équations à quatre inconnues dont la résolution mène aux solutions suivantes :

$$\mu_i \cdot F_i = -\frac{2}{3} \cdot [E(F_i) - E(-F_i)] + \frac{1}{12} \cdot [E(2F_i) - E(-2F_i)] \quad (\text{VI-24-a})$$

$$\alpha_{ii} \cdot F_i^2 = \frac{5}{2} \cdot E(0) - \frac{4}{3} \cdot [E(F_i) + E(-F_i)] + \frac{1}{12} \cdot [E(2F_i) + E(-2F_i)] \quad (\text{VI-24-b})$$

$$\beta_{iii} \cdot F_i^3 = [E(F_i) - E(-F_i)] - \frac{1}{2} \cdot [E(2F_i) - E(-2F_i)] \quad (\text{VI-24-c})$$

Avec ce raisonnement, les composantes non-axiales demeurent inconnues. Par exemple, les  $\alpha_{ij}$  sont nécessaires pour vérifier l'invariance rotationnelle et pour trouver les axes optiques principaux; les valeurs des  $\beta_{ijj}$  et  $\gamma_{ijjj}$  sont à leur tour indispensables pour comparer avec les résultats expérimentaux. A cet effet, on considère un champ électrique dans le plan ( $i, j$ ),

dirigé le long d'un axe incliné de  $45^\circ$  par rapport à  $i$  et  $j$ . L'expression de l'énergie s'exprime alors sous la forme :

$$\begin{aligned}
 E(F_i, F_j) = & E(0) - \mu_i \cdot F_i - \mu_j \cdot F_j - \frac{1}{2} \cdot \alpha_{ii} \cdot F_i^2 - \frac{1}{2} \cdot \alpha_{jj} \cdot F_j^2 - \alpha_{ij} \cdot F_i \cdot F_j \\
 & - \frac{1}{6} \cdot \beta_{iii} \cdot F_i^3 - \frac{1}{6} \cdot \beta_{jjj} \cdot F_j^3 - \frac{1}{2} \cdot \beta_{ijj} \cdot F_i \cdot F_j^2 - \frac{1}{2} \cdot \beta_{jii} \cdot F_j \cdot F_i^2 \\
 & - \frac{1}{24} \cdot \gamma_{iiii} \cdot F_i^4 - \frac{1}{24} \cdot \gamma_{jjjj} \cdot F_j^4 - \frac{1}{6} \cdot \gamma_{ijjj} \cdot F_i \cdot F_j^3 - \frac{1}{6} \cdot \gamma_{jiii} \cdot F_j \cdot F_i^3 \\
 & - \frac{1}{4} \cdot \gamma_{ijij} \cdot F_i^2 \cdot F_j^2
 \end{aligned} \tag{VI-25}$$

L'expression VI-25 ne possède que six inconnues car les composantes axiales ont déjà été déterminées. On construit alors un système de quatre équations pour les valeurs suivantes du champ électrique :  $(F_i, F_j)$ ,  $(F_i, -F_j)$ ,  $(-F_i, F_j)$  et  $(-F_i, -F_j)$ , ce qui permet de calculer les trois composantes  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ijj}$  et  $\gamma_{ijij}$  à partir des solutions suivantes :

$$\begin{aligned}
 \alpha_{ij} \cdot F_i \cdot F_j = & \frac{1}{48} \cdot [E(2F_i, 2F_j) - E(2F_i, -2F_j) - E(-2F_i, 2F_j) + E(-2F_i, -2F_j)] \\
 & - \frac{1}{3} \cdot [E(F_i, F_j) - E(F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j) + E(-F_i, -F_j)]
 \end{aligned} \tag{VI-26-a}$$

$$\begin{aligned}
 \beta_{ijj} \cdot F_i \cdot F_j^2 = & \frac{1}{2} \cdot [E(-F_i, -F_j) - E(F_i, -F_j) + E(-F_i, F_j) - E(-F_i, -F_j)] \\
 & + [E(F_i) - E(-F_i)]
 \end{aligned} \tag{VI-26-b}$$

$$\begin{aligned}
 \gamma_{ijij} \cdot F_i^2 \cdot F_j^2 = & -4E(0) - [E(F_i, F_j) + E(-F_i, -F_j) + E(F_i, -F_j) + E(-F_i, F_j)] \\
 & + 2 \cdot [E(F_i) + E(-F_i)] + 2 \cdot [E(F_j) + E(-F_j)]
 \end{aligned} \tag{VI-26-c}$$

Les trois composantes restantes seront déterminées en prenant d'autres valeurs du champ électrique.

En partant de l'expression du développement du moment dipolaire ( équation VI-21 ) et en raisonnant de la même manière, on peut également déduire les composantes de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités. Les solutions qui en dérivent sont les suivantes :

$$\mu_i = \frac{2}{3} \cdot [\mu_i(F_i) + \mu_i(-F_i)] - \frac{1}{6} \cdot [\mu_i(2F_i) + \mu_i(-2F_i)] \quad (\text{VI-27-a})$$

$$\alpha_{ii} \cdot F_i = \frac{2}{3} \cdot [\mu_i(F_i) - \mu_i(-F_i)] - \frac{1}{12} \cdot [\mu_i(2F_i) - \mu_i(-2F_i)] \quad (\text{VI-27-b})$$

$$\alpha_{ij} \cdot F_j = \frac{2}{3} \cdot [\mu_i(F_j) - \mu_i(-F_j)] - \frac{1}{12} \cdot [\mu_i(2F_j) - \mu_i(-2F_j)] \quad (\text{VI-27-c})$$

$$\beta_{iii} \cdot F_i^2 = \frac{1}{3} \cdot [\mu_i(2F_i) + \mu_i(-2F_i) - \mu_i(F_i) - \mu_i(-F_i)] \quad (\text{VI-27-d})$$

$$\beta_{ijj} \cdot F_j^2 = \frac{1}{3} \cdot [\mu_i(2F_j) + \mu_i(-2F_j) - \mu_i(F_j) - \mu_i(-F_j)] \quad (\text{VI-27-e})$$

$$\gamma_{iii} \cdot F_i^3 = \frac{1}{2} \cdot [\mu_i(2F_i) - \mu_i(-2F_i)] - [\mu_i(F_i) - \mu_i(-F_i)] \quad (\text{VI-27-f})$$

$$\gamma_{ijj} \cdot F_i \cdot F_j^2 = \frac{1}{2} \cdot [\mu_i(F_i, F_j) - \mu_i(-F_i, F_j) + \mu_i(F_i, -F_j) - \mu_i(-F_i, -F_j)] - [\mu_i(F_i) - \mu_i(-F_i)] \quad (\text{VI-27-g})$$

Nous avons utilisé les quatre représentations de l'hamiltonien afin d'évaluer ces composantes (polarisabilité et hyperpolarisabilités). Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux VI-6, VI-7 et VI-8.

	AM1	PM3	MINDO/3	MNDO
$\alpha_{xx}$ (a.u.)	174.79	175.89	178.68	218.29
$\alpha_{yy}$ (a.u.)	102.55	100.99	101.31	151.08
$\alpha_{zz}$ (a.u.)	112.68	109.38	113.63	161.80
$\alpha_{xy}$ (a.u.)	-32.21	-31.71	-29.55	-29.37
$\alpha_{xz}$ (a.u.)	0.59	-3.28	-0.76	-1.41
$\alpha_{yz}$ (a.u.)	33.30	32.99	31.63	34.84

Tableau VI-6 :

Composantes du tenseur polarisabilité  $\alpha$ .

	AM1	PM3	MINDO/3	MNDO
$\beta_{xxx}$ (a.u.)	-412.56	-818.85	-1881.53	-375.89
$\beta_{xxy}$ (a.u.)	226.74	280.74	212.72	227.26
$\beta_{xxz}$ (a.u.)	86.13	94.33	-19.36	113.44
$\beta_{xyy}$ (a.u.)	-206.31	-269.28	-280.33	-176.70
$\beta_{xzz}$ (a.u.)	-129.74	-143.19	-209.55	-95.32
$\beta_{yyy}$ (a.u.)	79.08	92.08	120.82	33.23
$\beta_{yyz}$ (a.u.)	-121.37	-118.81	-199.57	-108.60
$\beta_{yzz}$ (a.u.)	10.32	7.88	49.51	-4.72
$\beta_{zzz}$ (a.u.)	-215.09	-223.33	-376.99	-188.30

Tableau VI-7 :

Composantes du tenseur hyperpolarisabilité  $\beta$ .

	AM1	PM3	MINDO/3	MNDO
$\gamma_{xxxx}$ (a.u.)	53483.24	120508.03	528594.64	59349.85
$\gamma_{yyyy}$ (a.u.)	10892.18	11792.44	23068.16	7718.43
$\gamma_{zzzz}$ (a.u.)	3975.32	4345.07	12720.28	2232.41
$\gamma_{xxyy}$ (a.u.)	11709.83	13899.77	21778.04	10544.81
$\gamma_{xxzz}$ (a.u.)	7858.32	11952.41	17755.97	7530.51
$\gamma_{yyzz}$ (a.u.)	1853.57	1833.40	6787.51	952.31

Tableau VI-8 :

Composantes du tenseur hyperpolarisabilité  $\gamma$ .

Il serait intéressant de déduire de ces composantes des "quantités expérimentales" [19].

En général, l'intérêt est porté sur la valeur moyenne de l'hyperpolarisabilité du second ordre définie par :

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} \cdot \{ \gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2 \cdot [ \gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz} ] \} \quad (\text{VI-28})$$

ainsi que sur la projection du vecteur  $\bar{\beta}$  le long du vecteur  $\bar{\mu}$ , soit  $\beta_{\mu}$  dont l'expression est donnée par [18] :

$$\beta_{\mu} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\bar{\beta} \cdot \bar{\mu}}{\|\bar{\mu}\|} \quad (\text{VI-29})$$

avec  $\bar{\beta} \cdot \bar{\mu} = \beta_x \cdot \mu_x + \beta_y \cdot \mu_y + \beta_z \cdot \mu_z$

et  $\beta_i = \beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk}$

Les valeurs de ces quantités pour la molécule 2A5NPLT sont reportées dans le tableau VI-9.

	AM1	PM3	MINDO/3	MNDO
$\beta_x$ ( $10^{-30}$ esu)	-6.481	-10.659	-20.529	-5.453
$\beta_y$ ( $10^{-30}$ esu)	2.737	3.296	3.316	2.214
$\beta_z$ ( $10^{-30}$ esu)	-2.167	-2.145	-51.59	-1.588
$\beta_\mu$ ( $10^{-30}$ esu)	3.738	5.962	12.113	3.144
l'angle ( $^\circ$ ) entre $\bar{\beta}$ et $\bar{\mu}$	32.2	29.0	19.6	30.7
$\langle \gamma \rangle$ ( $10^{-36}$ esu)	11.233	19.398	66.375	10.845

**Tableau VI-9 :**  
Valeurs de  $\beta_\mu$  et de  $\langle \gamma \rangle$ .

## VI-6) DISCUSSION DES RESULTATS :

Les charges nettes atomiques obtenues par le calcul semi-empirique ne montrent aucune anomalie. Les charges portées par les atomes d'oxygène sont toujours négatives quelque soit l'hamiltonien utilisé. Les atomes d'hydrogène sont chargés positivement sauf le cas de l'atome HC<sub>7</sub> dont la charge est égale à -0.0528 en utilisant l'hamiltonien MINDO/3. Nous pensons que cet hamiltonien n'est pas adapté au cas de notre molécule. La valeur de transfert de charge entre le cation et l'anion est de l'ordre de 0.97 e<sup>-</sup>.

Par ailleurs, le module du vecteur moment dipolaire est pratiquement le même pour les quatre hamiltoniens ( environ 25 Debye ). L'orientation de ces vecteurs ne présente pas une différence considérable, l'écart angulaire maximum est de 2°. Par contre si nous comparons ces résultats avec ceux trouvés dans le chapitre précédent, nous constatons que les modules obtenus par le calcul semi-empirique sont environ deux fois plus grands que leurs homologues obtenus à partir des résultats de la diffraction des rayons X. Ceci est certainement dû au fait que dans le programme MOPAC la molécule est supposée isolée, alors que pour les méthodes expérimentales la molécule est engagée dans un cristal. Nous avons représenté le vecteur moment dipolaire obtenu par les différentes méthodes utilisées ( figure VI-3 ) :

- par affinement multipolaire  $\bar{\mu}_M$
- par la méthode d'intégration directe sur  $\Delta\bar{F}$  ( *Fuzzy Boundary Partitionig*, fonctions gaussiennes )  $\bar{\mu}_G$
- et par le calcul semi-empirique avec l'hamiltonien AM1  $\bar{\mu}_{AM1}$ .

Nous remarquons que les vecteurs sont dirigés du même côté, l'écart angulaire est de 33° entre les vecteurs extrêmes  $\bar{\mu}_{AM1}$  et  $\bar{\mu}_M$ , tandis qu'il n'est que de 13° entre  $\bar{\mu}_{AM1}$  et  $\bar{\mu}_G$ . La différence entre les méthodes employées peut être une explication de ce désaccord.

D'après les tableaux VI-4 et VI-5, les moments moléculaires ( quadripolaires et octupolaires ) ne diffèrent pas trop quelque soit la méthode utilisée.

L'analyse de la déviation entre le vecteur moment dipolaire  $\bar{\mu}$  et le vecteur  $\bar{\beta}$  relatif à l'hyperpolarisabilité d'ordre un sera nécessaire pour la comparaison avec les mesures expérimentales EFISHG "*Electric Field Induced Second Harmonic Generation*". Pour la molécule 2A5NPLT, cette déviation varie entre 19° et 32° selon l'hamiltonien utilisé. Nous avons représenté ces deux vecteurs sur la figure VI-4 dans le cas de l'hamiltonien AM1.

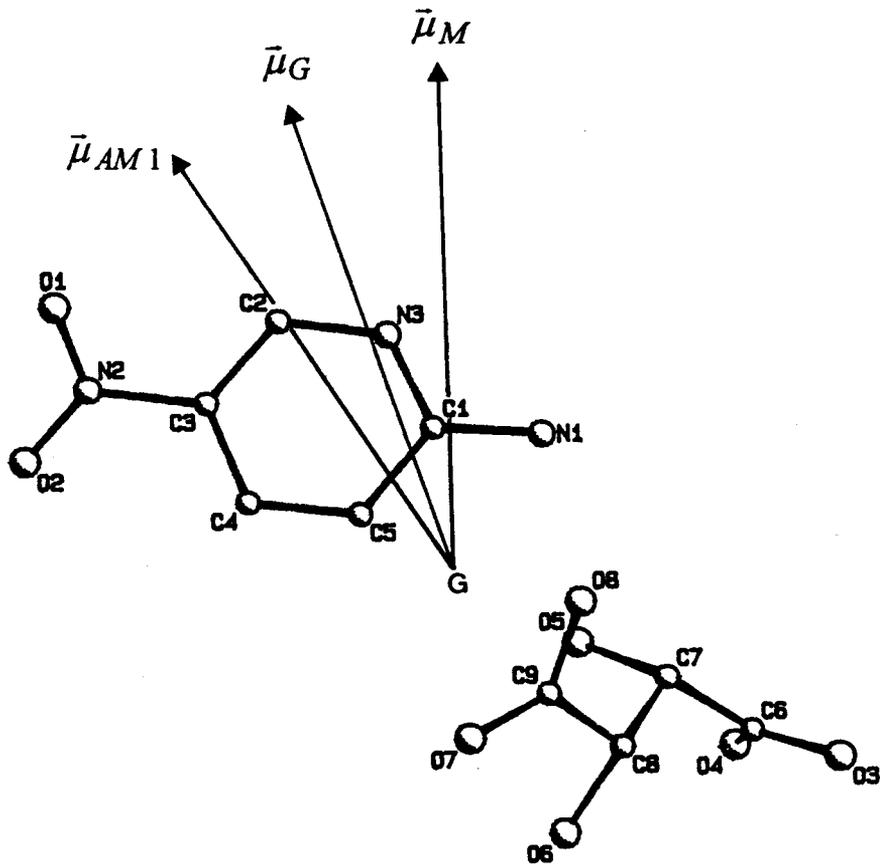


Figure VI-3 :

Comparaison entre les orientations des trois vecteurs moment dipolaire :  $\bar{\mu}_M$ ,  $\bar{\mu}_G$  et  $\bar{\mu}_{AM1}$

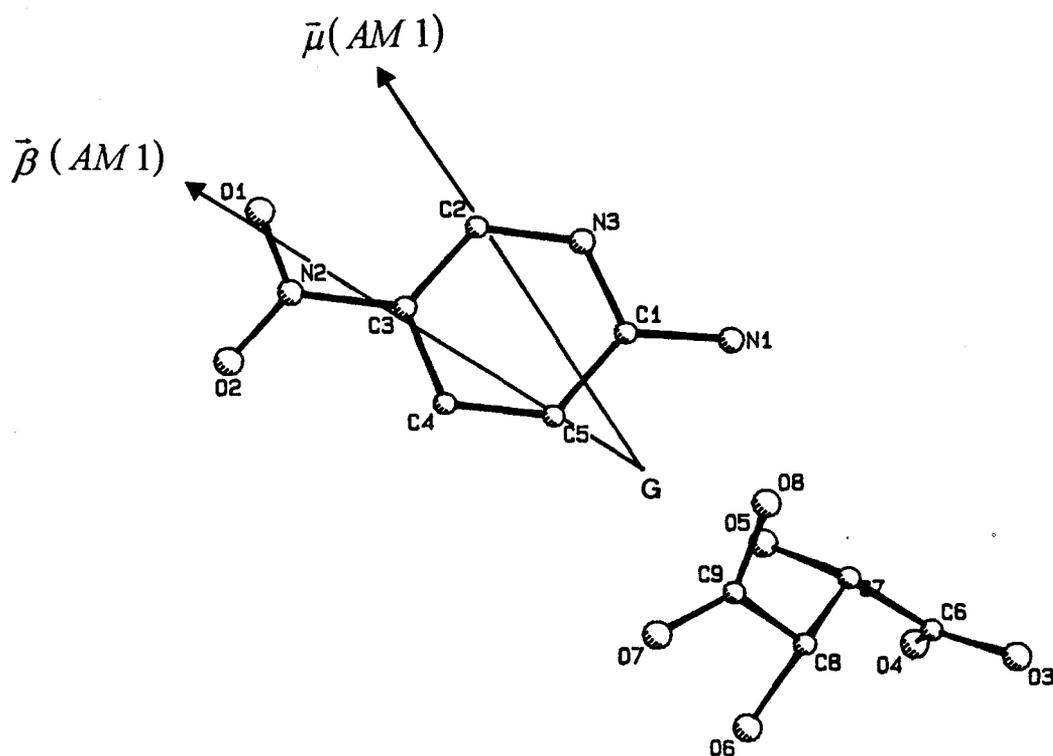


Figure VI-4 :

Orientation des vecteurs  $\vec{\mu}$  et  $\vec{\beta}$ .

## VI-7) CALCUL DES COMPOSANTES DES TENSEURS POLARISABILITE ET HYPERPOLARISABILITE A PARTIR DES MOMENTS DE DISTRIBUTION DE CHARGES :

Dans le chapitre précédent, nous avons utilisé différentes méthodes pour évaluer les propriétés électrostatiques de la molécule 2A5NPLT à savoir les charges atomiques et les moments moléculaires. Notre ambition serait de pouvoir accéder aux propriétés optiques non linéaires à partir des résultats expérimentaux de diffraction des rayons X et des neutrons.

Des travaux récents portant sur le NPP [19] et sur le POM [20], ont montré qu'il est possible d'estimer convenablement les composantes du tenseur polarisabilité linéaire  $\alpha$  mais beaucoup moins celles du tenseur hyperpolarisabilité du premier ordre  $\beta$ .

Robinson [21] a été le premier à établir, pour des petites molécules, une relation directe entre les moments de distribution de charges ( moments quadripolaire et octupolaire ) et les tenseurs  $\alpha$  et  $\beta$ .

En se basant sur les calculs théoriques de Boyd [22] et en utilisant l'approximation de Unsöld [23], des calculs ont été développés [24] établissant les relations utilisées pour déterminer les composantes de  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction des composantes des moments quadripolaires  $Q_{ij}$  et octupolaires  $T_{ijk}$ .

Les éléments du tenseur polarisabilité  $\alpha$  s'expriment par :

$$\alpha_{ij}(\omega_p = 0) = \frac{2 \cdot e^2}{W_{ij}} \cdot \sum_{a \neq g} \langle g | x_i | a \rangle \cdot \langle a | x_j | g \rangle \quad (\text{VI-30})$$

où l'on a supposé que l'énergie  $W_{ij}$  est la même pour toutes les transitions vers les états excités. Ainsi dans le cadre de l'approximation d'Unsöld, que l'on applique à la relation de Thomas-Kuhn [25], on montre que pour les termes diagonaux,  $(W_{ii})^{-1}$  s'écrit :

$$\frac{1}{W_{ii}} = \sum_{a \neq g} \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot |\langle g | x_i | a \rangle|^2 \quad (\text{VI-31})$$

Par ailleurs, la base des états non perturbés vérifie la relation suivante :

$$\sum_{a \neq g} |a\rangle \langle a| + |g\rangle \langle g| = 1 \quad (\text{VI-32})$$

L'équation VI-31 devient alors :

$$\frac{1}{W_{ii}} = \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot \langle g | \hat{x}_i^2 | g \rangle \quad (\text{VI-33})$$

avec  $\hat{x}_i = x_i - \langle g | x_i | g \rangle$  la coordonnée exprimée par rapport au centre de la distribution.

Ainsi, on aboutit aux termes diagonaux du tenseur  $\alpha$  à partir de l'équation VI-30, soit :

$$\alpha_{ii}(\omega_p = 0) = \frac{4 \cdot m}{\hbar^2} \cdot Q_{ii}^2 \quad (\text{VI-34})$$

où  $Q_{ii} = \langle g | -e \cdot \hat{x}_i^2 | g \rangle$  sont les termes diagonaux du moment quadripolaire.

Pour les composantes non diagonales, on suppose que le champ est appliqué suivant une direction faisant un angle de  $45^\circ$  entre les axes  $i$  et  $j$ , ce qui revient à remplacer  $x_i$  dans l'équation VI-31 par  $\frac{x_i + x_j}{\sqrt{2}}$ , ce qui conduit à l'expression :

$$\alpha_{ij}(\omega_p = 0) = \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot Q_{ij} \cdot [Q_{ii} + Q_{jj} + 2 \cdot Q_{ij}] \quad (\text{VI-35})$$

avec  $Q_{ij} = \langle g | -e \cdot \hat{x}_i \cdot \hat{x}_j | g \rangle$

Avec un raisonnement analogue, on obtient les éléments du tenseur hyperpolarisabilité du premier ordre  $\beta$ , lesquels sont donnés par les relations suivantes :

$$\beta_{iii} = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^2 \cdot Q_{ii}^2 \cdot T_{iii} \quad (\text{VI-36})$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^2 \cdot \left[ \frac{(Q_{ii} + Q_{jj} + 2 \cdot Q_{ij})^2}{2} + Q_{jj}^2 \right] \cdot T_{ijj} \quad (\text{VI-37})$$

$$\beta_{ijk} = \frac{1}{12} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^2 \cdot \left[ (Q_{ii} + Q_{jj} + 2 \cdot Q_{ij})^2 + (Q_{ii} + Q_{kk} + 2 \cdot Q_{ik})^2 + (Q_{jj} + Q_{kk} + 2 \cdot Q_{jk})^2 \right] \cdot T_{ijk} \quad (\text{VI-38})$$

Dans les tableaux VI-10 et VI-11 sont reportées respectivement les composantes de  $\alpha$  et  $\beta$  obtenues par les relations précédentes. Ces composantes sont comparées avec celles issues du calcul semi-empirique ( programme MOPAC 6.0 ).

Globalement, les résultats obtenus témoignent de l'existence d'un lien étroit entre la polarisabilité linéaire  $\alpha$  et le moment quadripolaire  $Q$  de la distribution de charges. En effet, pour les composantes diagonales la composante  $\alpha_{xx}$  est la plus élevée quelque soit la technique utilisée. Par ailleurs, les termes  $\alpha_{yy}$  et  $\alpha_{zz}$  obtenus à partir des méthodes d'intégration directe sont en bon accord avec le calcul semi-empirique.

Pour le tenseur  $\beta$ , il existe également une relation entre les composantes du moment octupolaire  $T$  et de  $\beta$ . Cependant, les valeurs calculées à partir des relations VI-36, VI-37 et VI-38 sont très supérieures à celles trouvées par le programme MOPAC. Cette différence remet en question les approximations considérées dans le calcul de  $\beta$  en fonction des moments de distribution de charges. Toutefois, nous remarquons que la composante  $\beta_{xxx}$  calculées par les différentes méthodes est la plus grande. D'autres études sont en cours pour tenter d'élucider ces larges désaccords. Dans une première approche du type semi-empirique, la valeur de la polarisabilité  $\alpha$  pourrait être introduite pour le calcul de  $\beta$ .

	Affinement multipolaire	<i>Discrete</i> Boundary	<i>Fuzzy</i> Boundary (Clementi)	Modèle des charges ponctuelles (AM1)	Calcul semi-empirique (AM1)
$\alpha_{xx}$ ( $10^{-23}$ <i>esu</i> )	<b>8.392</b>	<b>4.054</b>	<b>3.413</b>	<b>2.406</b>	<b>5.180</b>
$\alpha_{xy}$ ( $10^{-23}$ <i>esu</i> )	-0.354	0.143	0.171	-0.059	-0.955
$\alpha_{xz}$ ( $10^{-23}$ <i>esu</i> )	-0.222	-0.031	-0.037	0.042	0.018
$\alpha_{yy}$ ( $10^{-23}$ <i>esu</i> )	0.041	<b>0.301</b>	<b>0.338</b>	0.001	<b>3.039</b>
$\alpha_{yz}$ ( $10^{-23}$ <i>esu</i> )	0.111	0.227	0.193	0.103	0.987
$\alpha_{zz}$ ( $10^{-23}$ <i>esu</i> )	0.108	<b>0.248</b>	<b>0.243</b>	0.024	<b>3.339</b>

**Tableau VI-10 :**  
Composantes du tenseur polarisabilité  $\alpha$  en unité ( $10^{-23}$  *esu*).

	Affinement multipolaire ( $10^{-27}$ esu)	<i>Discrete</i> Boundary ( $10^{-27}$ esu)	<i>Fuzzy</i> Boundary (Clementi) ( $10^{-27}$ esu)	Modèle des charges ponctuelles (AM1) ( $10^{-27}$ esu)	Calcul semi-empirique (AM1) ( $10^{-30}$ esu)
$\beta_{xxx}$	-146.819	-93.317	-57.232	-65.449	-3.571
$\beta_{xxy}$	13.273	7.169	4.999	2.721	1.936
$\beta_{xxz}$	-39.887	-21.294	-16.441	-10.418	0.745
$\beta_{xyy}$	-0.548	-0.635	-0.597	-0.058	-1.786
$\beta_{xzz}$	0.465	-1.157	-0.795	-0.777	-1.123
$\beta_{yyy}$	-0.233	-1.686	-1.809	-0.003	0.684
$\beta_{yyz}$	-0.905	-1.868	-1.649	-0.322	-1.050
$\beta_{yzz}$	0.125	0.185	0.137	-0.011	0.089
$\beta_{zzz}$	-0.453	-0.403	-0.439	-0.058	-1.862

Tableau VI-11 :

Composantes du tenseur hyperpolarisabilité  $\beta$  en unité ( $10^{-30}$  esu) pour le calcul semi-empirique et ( $10^{-27}$  esu) pour les autres calculs.

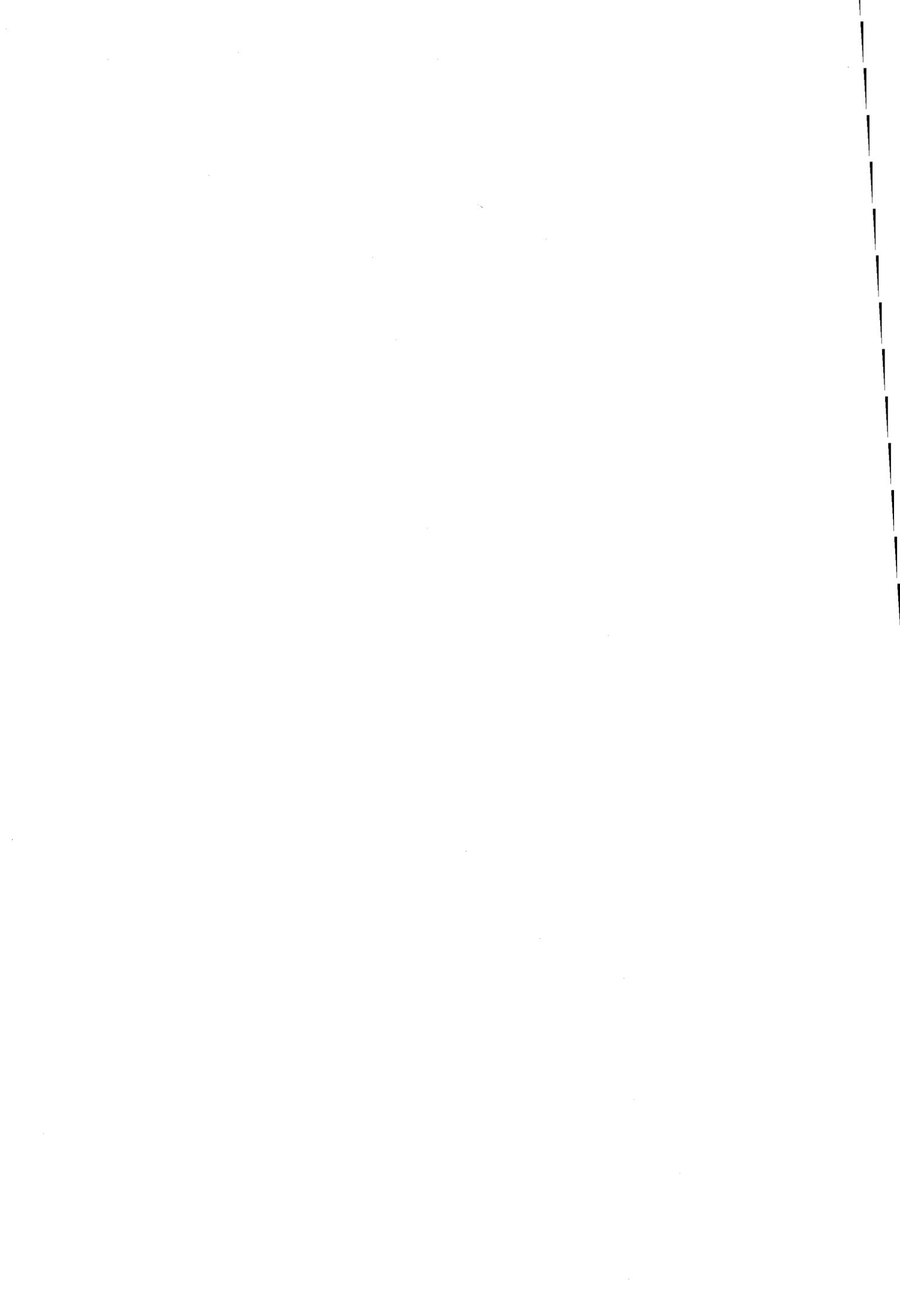


***Références bibliographiques  
du sixième chapitre***

- [1] MOPAC, Vers. 6.00 ( MVS version )  
J. J. P. Stewart, QCPE # 455, QCPE : Quantum Chemistry Program Exchange.
- [2] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy et J. J. P. Stewart  
J. Am. Chem. Soc., 107, 3902-3909 (1985).
- [3] J. J. P. Stewart  
J. Comp. Chem., 10, 209 (1989)
- [4] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar et D. H. Lo  
J. Am. Chem. Soc., 97, 1294 (1975).
- [5] M. J. S. Dewar et W. Thiel  
J. Am. Chem. Soc., 99, 4899 (1977).
- [6] J. L. Farvacque  
Théorie Electronique des Solides  
Cours de 3ème cycle, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- [7] D. C. Harris et M. D. Bertolucci  
Symmetry and Spectroscopy, an introduction to vibrational and electronic spectroscopy, Dover Publications, INC., New York (1989).

- [8] V. Heine  
Group Theory in Quantum Mechanics, an introduction to its present usage, Dover Publications, INC., New York (1993).
- [9] M. J. S. Dewar et W. Thiel  
Journal of the American Chemical Society, 99, 4899-4907 (1977).
- [10] C. C. J. Roothaan  
Rev. Mod. Phys., 26, 89 (1951).
- [11] G. C. Hall  
Proc. R. Soc. London, Ser. A., 205, 541-552 (1951).
- [12] J. Zyss  
J. Chem. Phys., 70, 3333-3340 (1979).
- [13] J. Zyss  
J. Chem. Phys., 70, 3341-3349 (1979).
- [14] J. Zyss  
J. Chem. Phys., 71, 909-916 (1979).
- [15] J. Zyss et G. Berthier  
J. Chem. Phys., 77, 3635-3653 (1982).
- [16] Y. R. Shen  
The Principales of Nonlinear Optics, Wiley and sons, New York (1984).

- [17] G. R. J. Williams  
Journal of Molecular Structure, 151, 215-222 (1987).
- [18] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart et K. M. Dieter  
Journal of Computational Chemistry, Vol. 11, No. 1, 82-87 (1990).
- [19] A. Fkyerat, A. Guelzim, F. Baert, J. Zyss et A. Périgaud  
Soumis à Phys. Rev. B.
- [20] F. Hamzaoui  
Thèse soutenue à l'Université des Sciences et Technologies de Lille  
N° d'ordre 1486 (1995).
- [21] F.N.H. Robinson  
The Bell System Technical Journal, 913-956 (1967).
- [22] R.W. Boyd  
Nonlinear Optics, Academic Press Inc. (1992).
- [23] A. Unsöld  
Z. Phys., 43, 388 (1927).
- [24] A. Guelzim, S. Khrifi, F. Baert et J. Zyss  
A soumettre.
- [25] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë  
Mécanique Quantique, tomes I et II (1977).



***CONCLUSION GENERALE***



Le but de ce travail était d'étudier la répartition de la densité électronique et de déterminer les propriétés électrostatiques de la molécule 2-amino-5-nitropyridinium-L-monohydrogentartrate ( 2A5NPLT ). Les techniques expérimentales que nous avons utilisées sont celles des diffractions des rayons X et des neutrons.

Nous avons montré que l'obtention de la densité électronique à partir des intensités diffractées n'était pas directe et que beaucoup de précautions devaient être prises aussi bien dans le domaine expérimental que dans le traitement des données.

Avant chaque enregistrement, le choix du cristal utilisé est d'une grande importance pour obtenir des intensités correctes. Il est aussi indispensable de faire coïncider la partie homogène du faisceau incident des rayons X avec le centre optique de l'appareil. Par la suite, les intensités diffractées obtenues seront traitées soigneusement à l'aide de différents programmes. Ainsi, nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités, puis en tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures ( Lorentz-polarisation, absorption, extinction ... ), nous avons abouti aux modules des facteurs de structure lesquels interviennent dans l'analyse de la densité électronique.

Les facteurs de structure aux grands angles (  $H_0$  ), obtenus par diffraction des rayons X, ont permis de localiser le coeur des atomes lourds et de déterminer leurs paramètres d'agitation thermique par affinement de moindres carrés. Pour lever toute ambiguïté sur les paramètres structuraux des atomes d'hydrogène, nous avons réalisé une expérience de diffraction neutronique au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay. Un écart est apparu entre les paramètres thermiques neutroniques et ceux des rayons  $X_{H_0}$ . Cette anomalie peut être attribuée soit à une différence de température entre les deux expériences, soit à une différence dans le TDS pour les deux rayonnements. De ce fait, la méthode  $X-X_N$  n'a pu être utilisée. Cependant, malgré cette différence, nous pouvons admettre que les résultats des neutrons confèrent une confiance supplémentaire à ceux des rayons X. Les données neutroniques ont, par ailleurs, permis de déterminer la position des noyaux de la molécule et plus particulièrement la position des protons, difficile à obtenir avec la diffraction des rayons X.

Nous avons pu constater que les paramètres thermiques des atomes d'hydrogène pouvaient être estimés valablement à partir des tenseurs TLS du fragment rigide de la molécule sur lequel les atomes d'hydrogène sont fixés et d'une contribution liée aux vibrations internes de ces derniers. Ces contributions sont accessibles à partir des fréquences mesurées par spectroscopie infrarouge et Raman.

Nous avons effectué des affinements XHO à partir desquels les cartes de densité de déformation  $X-X_{HO}$  ont été obtenues. La densité électronique dans les différentes liaisons ne présente aucune anomalie; les doublets libres des différents atomes d'oxygène sont bien localisés.

Le modèle multipolaire de Hansen-Coppens a été appliqué au composé 2A5NPLT. L'allure des cartes dynamiques et statiques obtenues à partir de ce modèle sont comparables aux cartes expérimentales malgré une légère différence dans la forme des pics ainsi que dans leur hauteur. Outre les facteurs de confiance obtenus à la fin des affinements, un autre critère de validité du modèle choisi est constitué par les cartes de densité résiduelle ( séries différences entre les  $F_{obs}$  et les  $F_{c,modèle}$  ). Ces dernières ne montrent aucune anomalie et sont généralement de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale ( $< 0.1 e^{-}/\text{Å}^3$  ).

Par ailleurs, l'importance du calcul de la phase dans le cas des structure non-centrosymétriques est primordiale. En effet, nous avons montré que le terme  $\Delta\rho(\Delta\phi)$  apporte une correction non négligeable dans le calcul de la densité électronique. Nous avons ainsi établi des cartes de densité de déformation en corrigeant la phase. Ces cartes montrent une augmentation, allant jusqu'à  $0.25 e^{-}/\text{Å}^3$ , des hauteurs des pics de densité dans les liaisons, les doublets libres des atomes d'oxygène sont mieux localisés.

Nous avons représenté des cartes de densité électronique dans des plans perpendiculaires au cycle aromatique. Ces cartes nous ont permis de mettre en évidence l'effet donneur du groupe  $\text{NH}_2$  et l'effet accepteur des groupes  $\text{NH}^+$  et  $\text{NO}_2$ .

Les différentes méthodes utilisées sont en assez bon accord sur l'évaluation des signes des charges nettes atomiques. Les moments dipolaires moléculaires varient entre 12 et 14 Debyes pour les affinements multipolaires et les techniques d'intégration directe. L'orientation des différents vecteurs moment dipolaire ne montre pas de désaccord considérable.

Les composantes des moments quadripolaires et octipolaires moléculaires de la distribution de charges, calculés par les différentes méthodes, sont très comparables.

Le calcul semi-empirique ( programme MOPAC 6.0 ) effectué sur la molécule isolée aboutit à 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 sont dans l'ensemble en bon accord avec ceux déduits de l'expérience.

Le calcul semi-empirique nous a également permis d'évaluer la polarisabilité linéaire  $\alpha$  et les hyperpolarisabilités du premier et du second ordre (  $\beta$  et  $\gamma$  ), lesquelles traduisent les propriétés optiques non linéaires de la molécule. Il apparaît enfin que la détermination de la densité électronique précise et l'évaluation des propriétés électrostatiques permettent d'estimer les propriétés optiques non linéaires.



## ABSTRACT

---

The objective of this work is the determination, by X-ray and neutron diffraction methods, of the electronic density of the «2-Amino-5-Nitropyridinium-L-monohydrogentartrate» (2A5NPLT) molecule. This organic salt belongs to a new family of materials which received an increasing interest during the last decade for its strong non-linear optical properties. Application of the difference Fourier series methods X—XHO and the deformation model of Hansen-Coppens on X-ray data, permits to collect fundamental informations about the electronic distribution of the 2A5NPLT molecule. The electrostatic properties (charges, molecular moments and electrostatic potential) are obtained with different techniques such as kappa and multipolar refinements and direct integration methods. Moreover, the obtained results proved that it is essential to evaluate the phases of the structure factors in order to get reliable electron density maps and electrostatic properties, in the case of noncentrosymmetric structures. The semi-empirical calculation offers the advantage of obtaining all appropriate tensor components of the polarisability ( $\alpha$ ) and first and second hyperpolarisabilities ( $\beta$  and  $\gamma$ ). Finally, using Unsöld approximations we established a connection between the moments of electronic charge distribution and  $\alpha$  and  $\beta$  tensors.

---

**RESUME**

---

Ce travail a pour objet la détermination, par les méthodes de diffraction des rayons X et des neutrons, de la densité électronique de la molécule « 2-Amino-5-Nitropyridinium-L-monohydrogènetartrate » (2A5NPLT). Ce composé est un sel organique appartenant à une famille des nouveaux matériaux dont les propriétés optiques non linéaires sont de plus en plus efficaces. Les méthodes de la série différence X—XHO et des méthodes de déformation (Hansen-Coppens) permettent, à partir des données de diffraction des rayons X, de relever de précieux renseignements sur la densité électronique de l'édifice moléculaire. Les propriétés électrostatiques (charges, moments moléculaires et potentiel électrostatique) sont déterminées par différentes techniques telles que les affinements kappa et multipolaire et les méthodes d'intégration directe. En outre, nous avons pu montrer l'influence des phases des facteurs de structure sur la densité électronique de déformation et sur les propriétés électrostatiques dans le cas des structures non centrosymétriques. Un calcul semi-empirique utilisant MOPAC a permis d'évaluer les composantes des tenseurs de polarisabilité linéaire alpha et des hyperpolarisabilités non linéaires bêta et gamma. Enfin, en utilisant l'approximation d'Unsöld nous avons pu établir un lien direct entre les moments de distribution de charges et les tenseurs alpha et bêta.

---