

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires

MEMOIRE DE MAGISTER

EN GENIE DES PROCEDES

Option : Elaboration et Valorisation des Matériaux

Thème

Résolution et affinement de la structure d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires

Présentée par : M^{elle}. BENELHADJ DJELLOUL YAMINA

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Président :	Ahmed FEDDAG	Maître de Conférences A
Examineurs :	Ahmed BELHAKEM	Maître de Conférences A
	Abdelkarim HASNAOUI	Maître de Conférences A
Encadreur :	Aek CHOUAIIH	Maître de Conférences A

Année Universitaire 2009 – 2010

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

A

✦ *Mes parents a que je dois mes sincères respects, et qui m'ont toujours*

Encouragé et soutenu tout au long de mon parcours.

✦ *A mes beaux frères : Belkacem, Nouredine, Abdelkader, M'hamed.*

✦ *A mes sœurs : Lalia, Meriem, Fatima.*

✦ *A mes oncles.*

✦ *Et toutes mes tantes.*

✦ *Et toute ma belle famille et a toutes mes amis.*

✦ *En dernier a toutes les personnes qui m'on aide à réaliser ce mémoire.*

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de cristallographie du département de chimie de l'Université de Mostaganem, sous la direction scientifique de Monsieur **A.CHOUIAH** Maître de conférences à l'université de Mostaganem, je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, de sa constante disponibilité et d'avoir fait preuve de grande patience.*

J'adresse mes vifs remerciements:

*A monsieur **A. FEDDAG** Maître de conférences à l'université de Mostaganem, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect. Je le remercie surtout de l'aide constante qu'il m'a apportée durant mon travail de mémoire ce qui témoigne de son sens pédagogique profond et de sa gentillesse naturelle.*

*Monsieur **A .HASNAOUI** Maître de conférences à l'Université d'Oran Es-Sénia m'a fait l'immense plaisir d'accepter d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.*

*A monsieur **A.BELHAKEM** Maître de conférences à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de juger ce travail. Je lui suis reconnaissante d'avoir témoigné un intérêt constant pour ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement monsieur **Dr .TABTI** à l'université de Mostaganem, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée.*

Mes remerciements s'adressent à tous mes collègues du laboratoire de cristallographie; Benkadari abdelkarim et benhalima nadia qui ont su faire régner une excellente ambiance autour de moi et ont apporté à un moment ou un autre une aide efficace et sincère; et qui j'ai eu de nombreuses discussions sur l'affinement et la résolution de structure qui ont contribué à divers degrés à la réalisation de cette étude; et pour leur soutien moral sans faille.

A tous ces amis, je voudrais simplement dire Merci.

Y.BENELHADJ DJELLOUL

Résumé :

Le présent travail est consacré à la détermination de la structure absolue d'un nouveau composé a propriétés optiques non linéaires de la famille des thiazoles, le 5-(p-nitrobenzylidène)-2-thioxo-3-N(o.OEthylphénylthiazoline-4-one) de formule chimique $C_{18}H_{14}N_2S_2O_4$ par la méthode de diffraction des rayons X sur monocristal.

Nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour la réduction et le traitement des données brutes. La résolution structurale est réalisée par les méthodes directes, rendu plus précise par l'affinement utilisant la méthode des moindres carrés. Au cours de la résolution et l'affinement de la structure, on a utilisé respectivement les deux programmes suivants: [SHELXS], [SHELXL]. La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques x_j, y_j, z_j mais le plus intéressant pour nous c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. A cet effet, on décrit la structure par ces longueurs de liaisons et angles de valence ainsi que les angles de torsion. En suit Nous avons affiné successivement et séparément le facteur d'échelle, les positions atomiques, les paramètres d'agitation thermique isotrope et anisotrope. La stabilité des différents paramètres variables au cours des cycles d'affinement a permis de juger la validité de la structure retenue. A la convergence, le facteur de reliabilité était de 3.4 % pour La meilleure résolution obtenue.

Abstract

The present work is devoted to the study by diffraction of x-rays of the structure determination in the organic compound with nonlinear optical properties, 5-(p-nitrobenzylidène)-2-thioxo-3-N(o.OEthylphénylthiazoline-4-one), of chemical formula $C_{18}H_{14}N_2S_2O_4$.

We used Blessing formalism for the reduction and the processing raw data. The resolution and the refinement of the structure were carried out by respectively programs Shelxs97 and Shelxl97.

The anisotropic and isotropic displacement parameter, scale factor, atoms positions were refined successively and separately. The stability of the various variable parameters during the cycles of refinement allowed to judge the validity of the reserved structure. The results of the refinement led to a reliability factor of about 3.4%.

ملخص:

هذا البحث يخص عموماً تحديد البنية لمركب جديد في مجال البصريات غير الخطية من عائلة التيازول المسمى 5-(p-nitrobenzylidène)-2-thioxo-3-N(o.OEthylphénylthiazoline-4-one) بواسطة أشعة X على أحادي الكريستال

$C_{18}H_{14}N_2S_2O_4$. من أجل تحويل ومعالجة المعطيات استعملنا نموذج Blessing يتم التحليل البنيوي بواسطة الطرق المباشرة ويصبح أكثر دقة أثناء التسوية البنيوية التي تستعمل طريقة المربعات الصغرى (moindres carrés). خلال عملية هيكلية وتسوية البنية نستعمل على التوالي البرنامجين التاليين: [SHELXL], [SHELXS]. إن هيكلية البنية تهدف إلى تحديد مواقع الذرات (الإحداثيات) x_j, y_j, z_j . لكن المهم بالنسبة لنا نحن الكيميائيين هو ترتيب الذرات مع بعضها البعض. وتحقيقاً لهذه الغاية، تصف البنية وخصصها بواسطة أطوال الروابط الكيميائية، زوايا التكافؤ و زوايا الالتواء. نسوي كل على حدى وبالتتابع كل من عوامل التأثير الحراري والمراكز الذرية ومعامل السلم. إن استقرار مختلف هذه المعايير أثناء دورة التسوية البنيوية يمكن من معرفة صحة البنية المدروسة.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I Etude bibliographique

1. Propriétés optiques non linéaires	
1.1. Introduction.....	4
1.2. Matériaux pour l'optique non linéaire.....	6
2. Interaction des rayons X avec la matière	
2.1 Introduction.....	8
2.1.1 Facteur de structure	9
2.1.2 Facteur de diffusion atomique	10
2.1.3 Agitation thermique des atomes	12
2.2 Correction apportées aux intensités mesurées	14
2.2.1 Correction de polarisation... ..	14
2.2.2 Correction de Lorentz	15
2.2.3 Correction d'extinction	17
2.2.4 Correction d'absorption	19

Chapitre II Dispositif expérimental et traitement des données
--

1. Le système diffractométrique.....	20
1.1 Production des rayons X.....	20
1.2 La détection et le comptage	20
1.3 Le goniomètre à quatre cercles.....	20
1.4 L'ordinateur	24
2. Choix du monocristal	25
3. Recherche de la maille	25

4. Enregistrement et collecte des données.....	27
4.1 Traitement du spectre brut	27
4.2 Analyse du profil	29
4.3 Limites du pic, soustraction du bruit de fond et intégration du pic	31

Chapitre III Résolution et affinement de la structure
--

1. Principe de résolution	
1.1. Introduction	32
1.2. But de résolution des structures	32
1.3. Calcul phases par Les méthodes directes	33
2. Stratégie d'affinement	
2. 1. Introduction	36
2. 2. Le facteur R.....	37
3. Résolution de la structure de la molécule $C_{18}H_{14}N_2S_2O_4$	38
3.1. Détermination du nombre de molécules dans la maille (Z)	38
3.2. Détermination du groupe d'espace.....	39
3.3. <u>Shelxs</u>	42
4. Affinement structural de la molécule $C_{18}H_{14}N_2S_2O_4$	50

Chapitre IV Analyse structurale de la molécule

1. Longueur de liaison chimique	58
2. Angle de valence	59
3. Angle de torsion	59
4. Liaison d'hydrogène	67
5. Empilement moléculaire cristallin	70
<u>Conclusion générale</u>	71

Références bibliographiques

ANNEXE

Introduction générale :

L'étude des structures cristallines par diffraction des rayons X a connu depuis quelques années un essor considérable. L'augmentation de la précision des résultats obtenus, grâce à l'efficacité du matériel expérimental (diffractomètre à quatre cercles) d'une part et au traitement rigoureux des données brutes d'autre part, a suscité un nombre important de travaux. La mise au point des méthodes directes a marqué un tournant décisif en cristallographie durant les années 1960 à 1970. La connaissance d'un très grand nombre de structures étant ainsi rendue possible, la cristallographie est alors devenue un outil très précieux pour les chimistes, les biologistes et les physiciens.

A partir d'un spectre de diffraction des rayons X correctement enregistré et traité, il est possible d'accéder à la résolution de la structure cristalline par diverses méthodes, puis à l'affinement de la structure obtenue.

Notre étude a pour objet la détermination de la structure cristalline tridimensionnelle d'un composé hétérocyclique appartenant à la famille des thiazoles de formule chimique $C_{18}H_{14}N_2S_2O_4$ notée : ARNO. Les thiazoles ont fait l'objet de plusieurs études pour leurs potentielles applications dans le domaine de l'optoélectronique [1].

Le noyau thiazole occupe une place privilégiée en synthèse organique. Il est présent dans beaucoup de molécules hétérocycliques possédant diverses applications dans différents domaines. Ces dernières années le noyau thiazole et ses dérivés sont également utilisés dans la préparation de matériaux supraconducteurs [2].

Citons les principales méthodes de synthèse, parmi lesquelles la cyclisation de Hantzsch une des plus anciennes méthodes pour la préparation des hétérocycles thiazoliques.

-Synthèse de Hantzsch : La synthèse de Hantzsch est la voie d'accès la plus directe ; cette voie a été entreprise par de nombreux chercheurs pour la synthèse de nombreux thiazoles et leurs dérivés [3] ; elle repose sur la condensation d'un composé portant deux

hétéroatomes géminés avec des dérivés carbonyles α halogénés [4].

-Cycloaddition des alcynes sur des composés sulfurés : La cycloaddition dipolaire constitue une méthode générale très utilisée pour la préparation des hétérocycles à cinq chaînons.

Pour présenter le travail réalisé pendant mon mémoire j'ai agencé ce document en quatre chapitres :

Le premier chapitre est essentiellement consacré à l'étude bibliographique qui se regroupe en deux parties :

La première partie est essentiellement consacré à l'optique non linéaire, qui ouvre, à l'heure actuelle, de nombreuses possibilités d'applications dans le domaine de l'instrumentation laser ou celui des télécommunications optiques à haut débit.

La deuxième partie présente le principe de la diffraction des rayons X et le formalisme mathématique appliqué à cette étude.

Le second chapitre est constitué d'une présentation des dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude pour avoir les facteurs de structures à partir des intensités diffractées, enregistrés et traités par le formalisme de R. H. Blessing [5]. La figure de diffraction obtenue est constituée de milliers de taches régulièrement espacées et parfaitement définies. Chaque tache de diffraction observée se caractérise par son l'intensité. Les intensités recueillies ne caractérisent que les modules des facteurs de structure. Pour étudier la résolution structurale, il est nécessaire de connaître non seulement les modules de ces facteurs de structure mais aussi leurs phases.

Dans le cas d'une structure cristalline centrosymétrique, les phases des facteurs de structure sont supposées égales aux phases calculées à partir de la superposition d'atomes sphériques. Par contre, dans le cas d'une structure non centrosymétrique, la phase peut prendre une valeur comprise entre 0 et 2π et son estimation reste approximative [6].

Pour pouvoir déterminer la structure de la molécule, il faut préalablement disposer d'un monocristal de taille suffisante de ce composé (arête voisine de 0.5 mm). Le passage d'un faisceau de rayons X à travers ce cristal donne naissance à un phénomène de diffraction des

rayons X. L'enregistrement de ces réflexions conduit à une figure de diffraction, constituée de milliers de tâches. La mesure de la position de ces tâches et de leur intensité constitue l'information de base que recueille le cristallographe. Cependant, la relation entre les données recueillies et la position des atomes n'est pas simple. La figure de diffraction obtenue est fort éloignée d'une image transformée par un opérateur mathématique qui est une transformée de Fourier tridimensionnelle. Le problème est donc l'analyse de l'image obtenue pour calculer la transformée de Fourier inverse qui permet de connaître la structure de la molécule.

Ce problème est rendu singulièrement ardu par le fait que certaines informations sont perdues lors de l'enregistrement: Les données recueillies ne décrivent qu'une partie de la transformée de Fourier. En effet, les coefficients de Fourier que constituent les facteurs de structure, sont des complexes décrits par un module et une phase. Or les intensités observées pour chaque tache de diffraction ne caractérisent que le module et ne contiennent aucune information sur les phases. Il faut donc, par d'autres méthodes, estimer les phases pour un certain nombre de tâches afin de trouver un modèle approché de la structure de la molécule. Ce modèle sera ensuite confronté aux résultats expérimentaux et affiné par des itérations successives.

Dans le troisième chapitre de ce mémoire, nous avons entamé la résolution et l'affinement de la structure. Pour ce type d'étude, les affinements par la méthode des moindres carrés sont effectués avec des facteurs de structure correspondant à des angles de Bragg, pour améliorer les paramètres positionnelles et déterminer les paramètres de vibrations thermiques des atomes. L'affinement accompli, on passe à l'interprétation des résultats obtenus.

Le quatrième chapitre décrit les résultats concernant l'analyse structurale de la molécule.

I -1- PROPRIETES OPTIQUES NON LINEAIRES

1. INTRODUCTION

On peut définir l'optique comme l'étude des moyens de transmission des informations par la lumière, ces informations portant soit sur la forme, la luminosité, la couleur, la position d'objets dont on obtient des images, soit sur l'état de la matière qui émet, transmet ou absorbe cette lumière. Mais ce dernier mot a pris aujourd'hui un sens bien plus large qu'autrefois, puisqu'il s'applique à une grande part du domaine des radiations électromagnétiques, qui va de certains rayons cosmiques jusqu'aux ondes de la radioélectricité.

Les principales différences avec l'optique linéaire sont les possibilités de modifier la [fréquence](#) de l'onde ou de faire interagir entre elles deux ondes par l'intermédiaire du matériau. Ces propriétés étonnantes ne peuvent apparaître qu'avec des ondes lumineuses de forte [intensité](#). C'est pourquoi des expériences d'optique non-linéaire n'ont pu être réalisées qu'à partir des années 1960 grâce à l'apparition de la technologie des [lasers](#).

L'utilisation des premiers lasers, a rendu possible l'apparition de l'optique non linéaire (ONL) qui joue aujourd'hui un rôle de premier plan dans le développement des techniques lasers et ouvre de nombreuses perspectives dans l'étude des mécanismes gouvernant l'interaction lumière-matière. L'étude des effets non linéaires, intéressante pour son potentiel d'applications, permet d'approfondir la caractérisation de nouveaux matériaux possédant de fortes propriétés ONL. Par ailleurs, la

connaissance de ces phénomènes, qui se produisent dans des milieux excités par de la lumière laser, est un élément clé dans l'amélioration des performances des composants optoélectroniques.

Qu'est ce qu'un effet non linéaire en optique ?

La première observation d'un effet non linéaire en optique date de 1961[7] En envoyant le rayon rouge ($\lambda = 6943 \text{ \AA}$) d'un laser sur un cristal de quartz, ils détectèrent de la lumière ultraviolette ($\lambda' = 3472 \text{ \AA}$) dans le rayon émergent.

Lorsque Franken réalisa la génération de seconde harmonique dans le quartz et donc toujours un peu surprenantes, bien qu'elles se décrivent sans difficulté en combinant la relation constitutive non linéaire avec les équations de Maxwell.

L'optique non linéaire est aujourd'hui, 30 ans après sa découverte et 10 ans après le prix Nobel de son père spirituel, Nicolaas Bloembergen, un domaine toujours aussi vivant. Le champ de ses applications est aussi large que la diversité de ses phénomènes, et ses répercussions sont aussi grandes en recherche fondamentale que dans le monde industriel. Les effets non linéaires sont à la base même du fonctionnement des lasers.

Qu'est ce qu'un Phénomène d'optique non linéaire ?

Un matériau soumis à l'action d'une onde électromagnétique est le siège d'une polarisation induite qui détermine entièrement la réponse du milieu à l'excitation du rayonnement. Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers produisent des champs électriques dont l'ordre de grandeur s'approche de celui du champ électrique assurant la cohésion des électrons aux noyaux des atomes ou des molécules. Elles provoquent une anharmonicité du mouvement de vibration des électrons autour de leur position d'équilibre. Celui ci est à l'origine de la non-linéarité optique dans les milieux.

La polarisation P doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique E:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E \cdot E + \chi^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots$$

$$P = P^l + P^{nl} \quad \text{où} \quad P^l = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E$$

ε_0 : Permittivité du vide.

$\chi^{(n)}$: Susceptibilités diélectriques d'ordre n éventuellement complexes

(Tenseur de rang n+1).

P^l et P^{nl} : polarisations linéaire et non-linéaire respectivement.

De tels changements dans la polarisation macroscopique du matériau par application d'un champ électromagnétique résultent de la somme de toutes les contributions microscopiques des molécules au niveau de leurs dipôles μ :

$$\mu = \mu_0 + \alpha.E + \beta.E.E + \gamma.E.E.E + \dots$$

μ : Moment dipolaire macroscopique.

μ_0 : Moment dipolaire intrinsèque.

β, γ : Tenseurs de polarisabilités non-linéaires quadratique et cubique respectivement (nommés hyper polarisabilités).

Avec des faibles intensités lumineuses, seul le terme en α est significatif, son effet est une diminution de la vitesse de propagation dans le milieu transparent dont rend compte l'indice de réfraction n : c'est le domaine de l'optique linéaire.

Mais, avec les faisceaux lumineux lasers, les termes β et γ ne sont plus négligeables : c'est le domaine de l'optique non linéaire.

2. MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE

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 d'ordre deux et trois. 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.

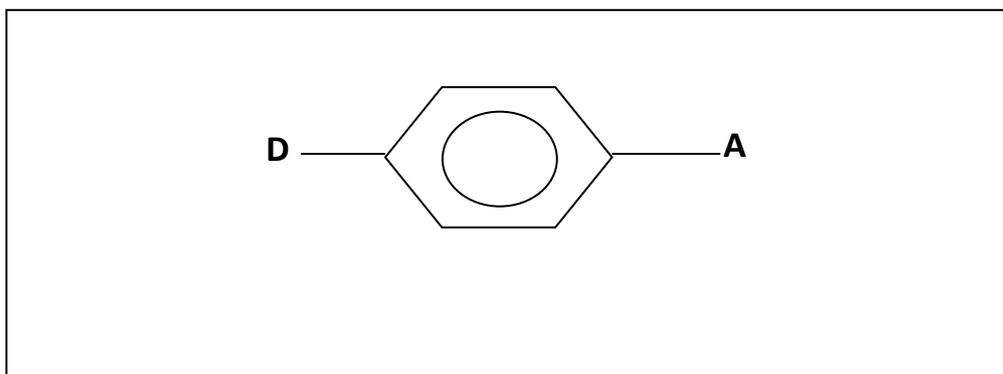
L'optique non linéaire à l'aide de matériaux organiques est apparue depuis une quinzaine d'années comme une voie très prometteuse, voire un passage obligé vers l'accroissement des densités de stockage et des débits requis par les systèmes d'information. Les principaux avantages des matériaux organiques sur leurs concurrents inorganiques sont les suivants :

- une plus grande facilité de mise en œuvre,
- une plus grande variabilité des structures chimiques,
- une fragilité liée à leur bas point de fusion et la 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 montrés que les susceptibilités non linéaires pouvaient être élevées [8-17].

Les molécules qui se sont révélés particulièrement intéressantes pour leurs propriétés optiques appelées chromophores sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire (**push-pull**).

En général, ces molécules présentent des hyperpolarisabilités du second ordre qui peuvent être évaluées expérimentalement par la méthode « **EFISHG** » (**Electric-Field-Induced Second Harmonic Generation**) [18] et ont la structure générale de la figure 1.



Où (D) est un groupement électro-donneur et (A) est un groupement électro-accepteur placés en position conjuguée, ce qui favorise une interaction de résonance avec un transfert de charge important à travers le cycle aromatique [19].

I-2- INTERACTION DES RAYONS X AVEC LA MATIERE**2.1. Introduction :**

L'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes. Cette vibration, qui due au champ électrique associé au faisceau incident, est caractérisée par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde.

Les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions privilégiées.

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

$$I(\vec{x}) = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot |F(\vec{x})|^2 \cdot |G(\vec{x})|^2 \quad [I-1]$$

Relation dans la quelle x est le vecteur de diffusion :

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

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

$F(\vec{x})$ et $G(\vec{x})$ sont 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 nœud du réseau réciproque tel que $\vec{x} = \vec{H}$ où \vec{H} est un vecteur du réseau réciproque. $G(\vec{x})$ prend alors sa valeur maximale égale à N (N étant le nombre total de mailles dans le cristal) [20].

$$I_{Bragg} = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 \cdot |F(\vec{H})|^2 \quad [I-1']$$

Les électrons sous l'action du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente, sont mis en vibration et se comportent comme étant des oscillateurs. Ils émettent ainsi un rayonnement de même longueur d'onde dans l'espace environnant. Les ondes diffusées donnent, par interférences, des pics de diffraction dans des directions bien déterminées.

Considérons deux plans réticulaires parallèles entre eux P1 et P2, d étant la distance minimale entre ces des plans et θ l'angle d'incidence. Les électrons, supposés en O et C (figure I.2), sous l'action du champ électromagnétique oscillant vont se mettre à vibrer.

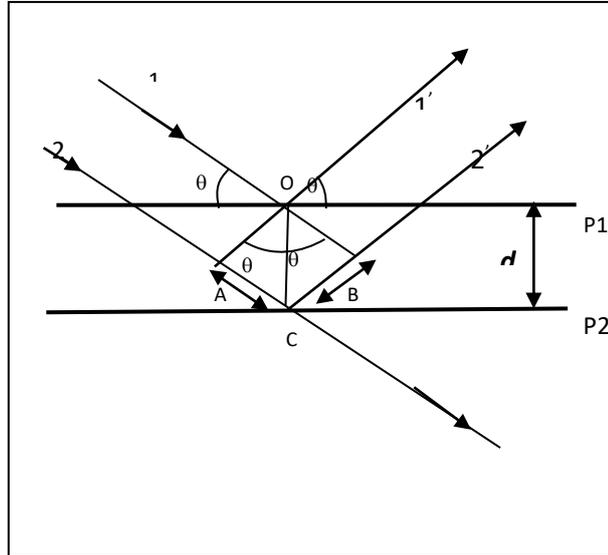


Figure. I.2 : Loi de Bragg

Pour la direction particulière où les rayons 1' et 2' émergent avec l'angle θ , on aura un maximum d'intensité si les ondes sont en phase. Evaluons la différence de marche entre 1, 1' et 2, 2' ($AC+CB=2AC$). On aura un maximum si la différence de marche est égale à un entier de longueur d'onde λ [21].

Soit :
$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad [I - 2]$$

Cette expression exprime la loi de BRAGG. Par rapport au faisceau incident, le faisceau diffracté fait un angle 2θ et le plan en position de réflexion est bissecteur de l'angle entre le faisceau incident et celui diffracté.

2.1.1. Facteur de structure :

Le facteur de structure constitue le concept fondamental des théories de diffraction. Il est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage ϕ_j dépendant directement de la position de l'atome j dans la maille.

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\phi_j) \quad [I - 3]$$

N : Le nombre d'atome par maille ;

f_j : Le facteur de diffusion de l'atome j ;

ϕ_j : Le déphasage entre les différents atomes de la maille formulé par :

$$\phi_j = 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) \quad [I - 4]$$

Cette somme des contributions de chaque atome peut se représenter dans le plan complexe par des vecteurs (Figure 1.3).

Le facteur de structure s'écrit :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp i2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) \quad [I - 5]$$

Ou encore :

$$F(hkl) = \sum_j f_j [\cos 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) + i \sin 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)] \quad [I - 6]$$

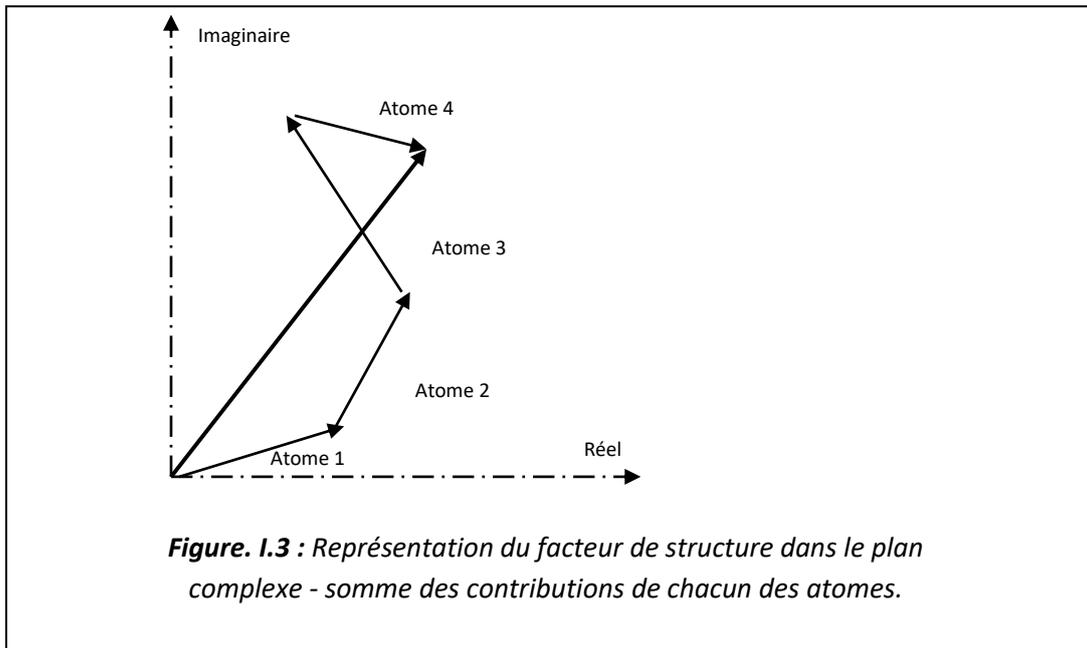
$$F(hkl) = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

On a alors :

$$\tan \phi_j = \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad \text{et} \quad |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$$

On peut également écrire le facteur de structure sous la forme exponentielle, soit :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\varphi_{hkl}} \quad [I - 7]$$



2.1.2. Facteur de diffusion atomique :

L'interaction des photons avec la matière se fait essentiellement avec les électrons ; ainsi, pour une intensité incidente I_i , l'intensité diffusée I_{diff} par un électron par unité d'angle solide peut s'écrire :

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \quad [I.8]$$

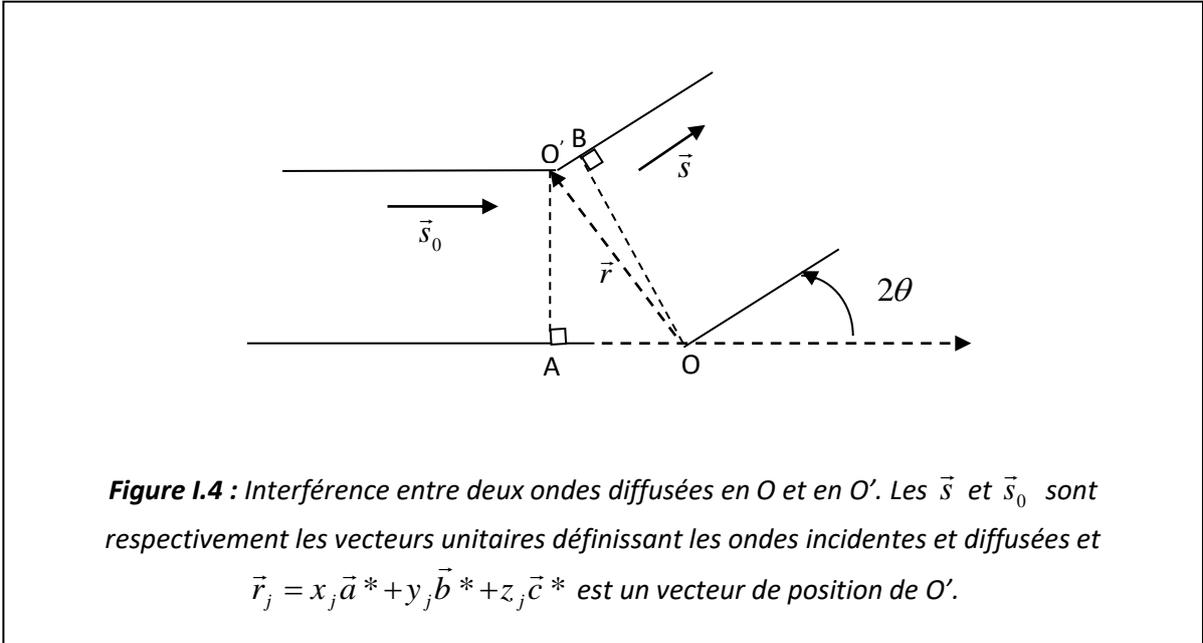
Où $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$ est le rayon classique de l'électron, m et e étant la masse et charge de

l'électron, respectivement, et c la vitesse de la lumière ;

P est un facteur de polarisation dépendant de la polarisation de l'onde incidente et de la direction de diffusion, relativement à la polarisation.

Pour calculer la diffusion en provenance d'un atome, il faut tenir compte des interférences entre les ondes diffusées par tous les électrons. Lorsque deux diffuseurs interfèrent (figure 1.4), la différence de phase entre les deux intensités diffusées s'écrit :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r} \quad [I.9]$$



Le vecteur de diffusion, qui indique dans l'espace réciproque la direction de diffusion, est alors défini par $\vec{S} = \frac{1}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$ et nous pouvons donc écrire

$$\varphi = 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r} \quad [1.10]$$

L'intensité totale diffusée dans la direction \vec{S} peut donc s'écrire sous la forme d'une intégrale sur l'ensemble des électrons par exemple sur la densité électronique

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{i\varphi} d\vec{r} = I_i r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad [1.11]$$

Cette expression, mathématiquement parlant, exprime que l'intensité diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique, en fonction du vecteur \vec{S} de l'espace réciproque considérée. Dans le cas d'un atome, la densité électronique possède en première approximation une symétrie sphérique, et l'intensité diffusée par un atome est appelée facteur de diffusion atomique f , et ne dépend que de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ [voir Annexe].

Les atomes les plus lourds ont une décroissance du facteur de diffusion moins rapide, à cause de la plus grande densité électronique (relative) au centre de l'atome.

On appelle facteur de diffusion d'un atome j , la somme des amplitudes diffusées par tous les électrons qui le constituent. Ce facteur dépend de la nature chimique des atomes, de la température et de l'angle de diffraction θ .

2.1.2.1. Modèle de Pseudo-Atomes Rigides :

Modèle des atomes sphériques :

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

Dans ce modèle, les facteurs de diffusion des atomes libres sont incorrects à cause de la déformation. Toutefois, l'imperfection est en partie corrigée par les facteurs de température et on observe un assez bon accord entre facteur de structure observés et calculés obtenus dans l'affinement par la méthode des moindres carrés [22,23].

2.1.3. Agitation thermique des atomes :

Le facteur de température joue un rôle essentiel dans la résolution de la structure cristalline, tout cristal présente à une température T un désordre dû à l'agitation thermique des atomes qui le constituent. Les vibrations de ces atomes autour de leur position d'équilibre au sein de la maille ont pour effet de diminuer l'amplitude du facteur de structure.

La figure I.5 montre que la contribution des électrons de l'atome j à la diffraction diminue quand l'angle de diffraction θ augmente. En pratique les réflexions à $\theta > 30^\circ$ sont négligeables.

L'agitation thermique est la cause de l'affaiblissement important des intensités de Bragg dans le domaine $\theta > 30^\circ$.

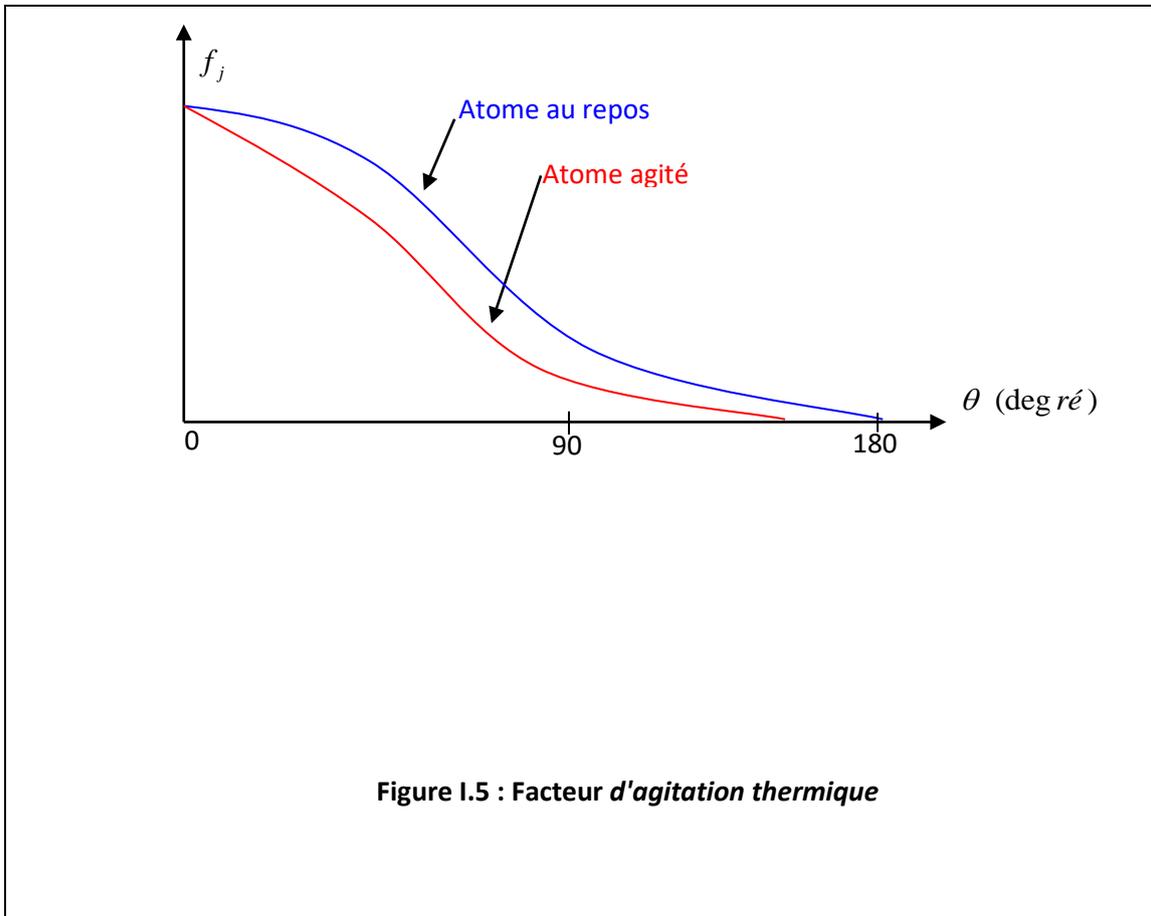
Le facteur de structure s'écrit alors:

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \times T_j \quad [I.12]$$

Avec T_j le facteur de température donne par la moyenne :

$$T_j = \langle \exp(2\pi i(\vec{U}_j \cdot \vec{H})) \rangle \quad [I.13]$$

Où \vec{U}_j représente le vecteur de déplacement instantané de l'atome j par rapport à sa position d'équilibre.



Dans l'hypothèse harmonique du mouvement des atomes (mouvement de faible amplitude), le facteur de température s'écrit :

$$T_j = \langle \exp\left(-\frac{1}{2}(2\pi(\vec{U}_j \cdot \vec{H}))^2\right) \rangle$$

Si U_1, U_2, U_3 sont les composantes de \vec{U}_j dans le réseau direct, alors le terme en exponentiel s'exprime par :

$$\vec{H} \cdot \vec{U}_j = H_1 U_1 + H_2 U_2 + H_3 U_3 \quad [I. 14]$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (hU_1 + kU_2 + lU_3)^2 \rangle$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (h^2 U_1^2 + k^2 U_2^2 + l^2 U_3^2 + 2hkU_1 U_2 + 2hlU_1 U_3 + 2klU_2 U_3) \rangle$$

Ou encore, en notation matricielle :

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i U_i U_j H_j \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i \langle U_i U_j \rangle H_j \right\rangle$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i U_{ij} H_j$$

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} U_1^2 & U_1 U_2 & U_1 U_3 \\ U_2 U_1 & U_2^2 & U_2 U_3 \\ U_3 U_1 & U_3 U_2 & U_3^2 \end{pmatrix}$$

Si l'atome j possède une agitation thermique identique, dans les trois directions de la maille ($U_1^2=U_2^2=U_3^2$), le tenseur U_{ij} est dit isotrope et s'écrit comme :

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Alors l'atome j à un déplacement quadratique moyen isotrope (même agitation dans les différentes directions).Le facteur de température s'écrit :

$$T_i = \exp[-8\pi^2 \cdot U_j \cdot |H|^2] = \exp\left[-2\pi U_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad [I. 15]$$

Si de plus U_j est le même pour l'ensemble des atomes de la maille du cristal alors, l'agitation thermique est représentée par un facteur de température globale B .

$$B = \exp\left[-2\pi^2 B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad [I. 16]$$

Ce qui a pour effet d'abaisser l'intensité diffractée. Ce phénomène étant d'autant plus marqué pour les grandes valeurs de θ comme présenté précédemment.

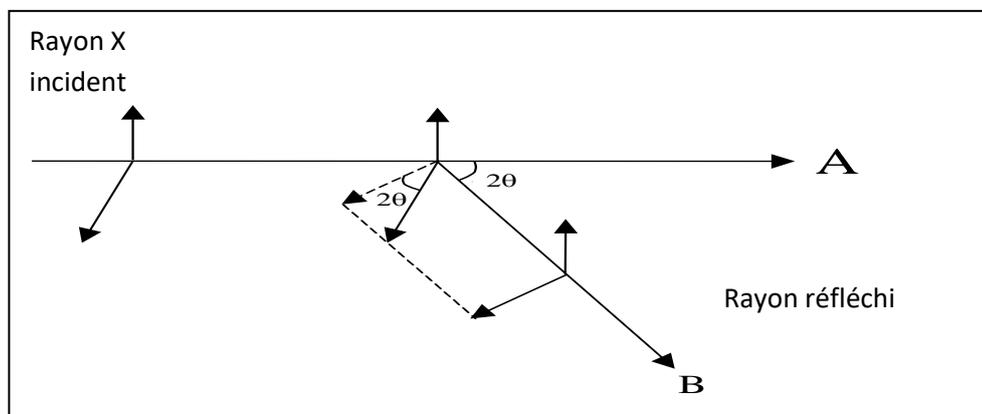
2.2. Correction apportées aux intensités mesurées :

Les intensités mesurées sont affectées d'un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction θ et conduisent à 2 types de corrections : la correction de polarisation et la correction de Lorentz. Les autres sont liées aux propriétés physiques et à la nature de l'échantillon telle que la correction d'absorption et la correction d'extinction.

2.2.1. Correction de polarisation :

La correction de polarisation dépend de l'état du faisceau incident des rayons X et l'angle de diffusion du faisceau diffracté (Voir la figure I.6). Quand un faisceau est diffracté par un cristal, l'intensité diffractée est affectée par un facteur, appelé facteur de polarisation P

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



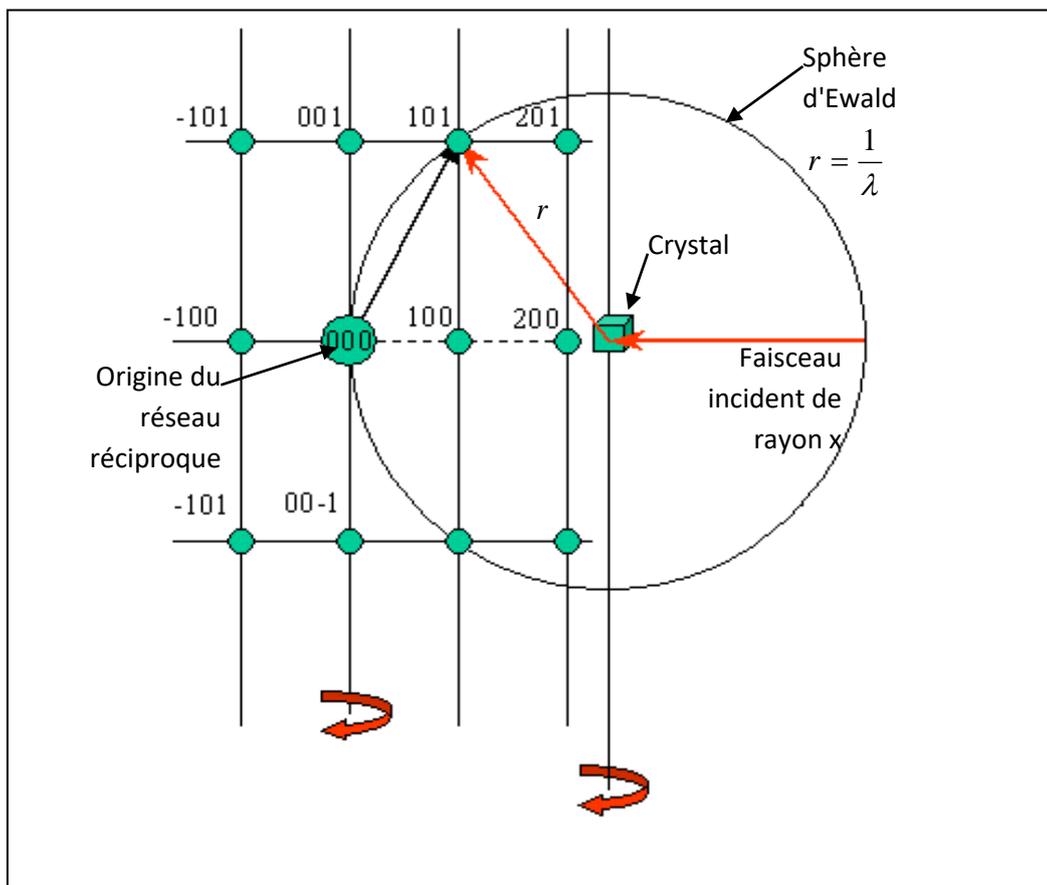
Pour une réflexion donnée, l'intensité diffractée se met alors, sous la forme suivante :

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad [I. 17]$$

L'angle 2θ varie entre les valeurs extrêmes 0 et $\pm \pi$, $\cos^2 2\theta$ varie entre les valeurs extrêmes 0 et 1. Par conséquent le facteur de polarisation P varie entre $\frac{1}{2}$ et 1 (figure I.8). Ainsi pour chaque réflexion, l'intensité mesurée est P fois l'intensité réelle. La correction de polarisation consiste à diviser l'intensité mesurée par le facteur P [24].

2.2.2. Correction de Lorentz :

Dans un cristal réel, le réseau n'est pas infini. A cet effet, les nœuds du réseau réciproque ne sont plus ponctuels, et sont donc représentés par de petits volumes sphériques.



Dans le réseau direct cela se traduit par un élargissement du faisceau diffracté. Etant donné son volume, le nœud de coordonnées (h k l) met un certain temps t pour traverser la sphère d'EWALD, ce temps dépend de la position du nœud par rapport à cette sphère, les différences de temps de diffraction entre les familles de plans réticulaires sont responsables d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités. La correction de Lorentz consiste à ramener tous les nœuds h k l au même temps de traversée de la sphère d'EWALD.

On montre que le facteur de Lorentz L se réduit à l'expression suivante [25].

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

La figure I.9 donne la variation du coefficient de Lorentz en fonction de l'angle de diffraction. En pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la polarisation. On parle couramment de la correction de *Lorentz-polarisation* désignée par le paramètre LP.

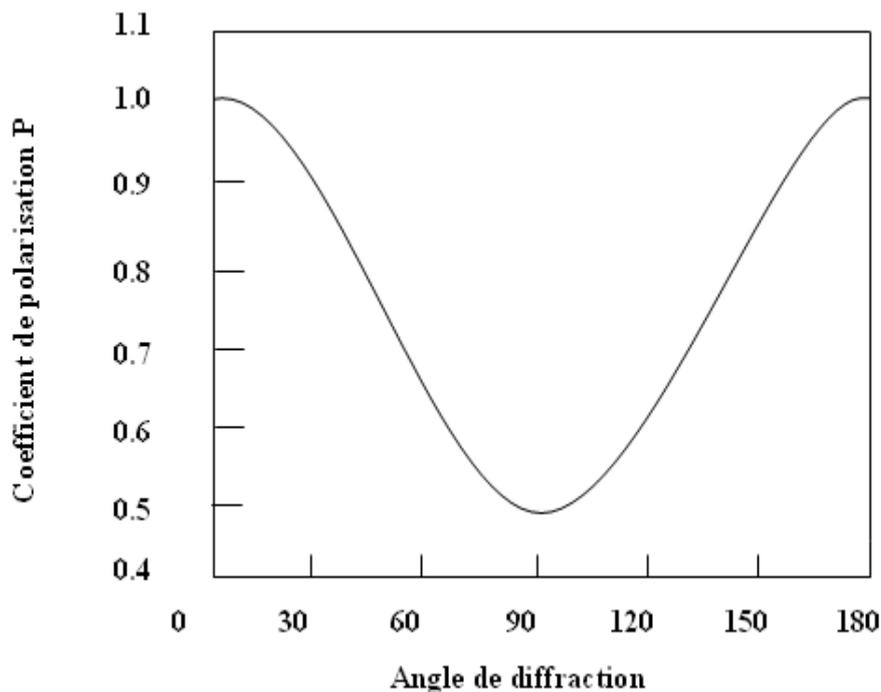


Figure I.8: la variation du Facteur de polarisation en fonction de l'angle de diffraction

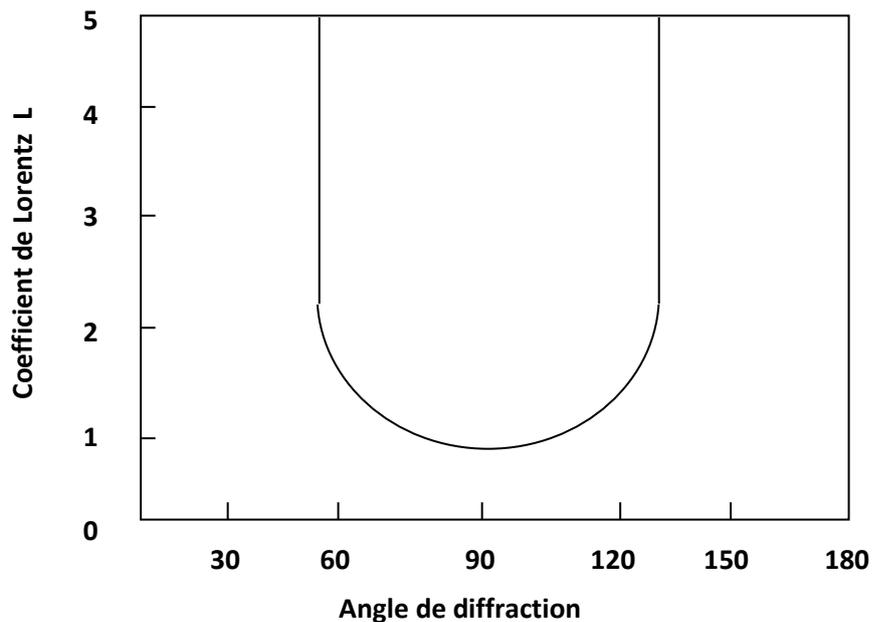


Figure 1.9: la variation du coefficient de Lorentz en fonction de l'angle de diffraction.

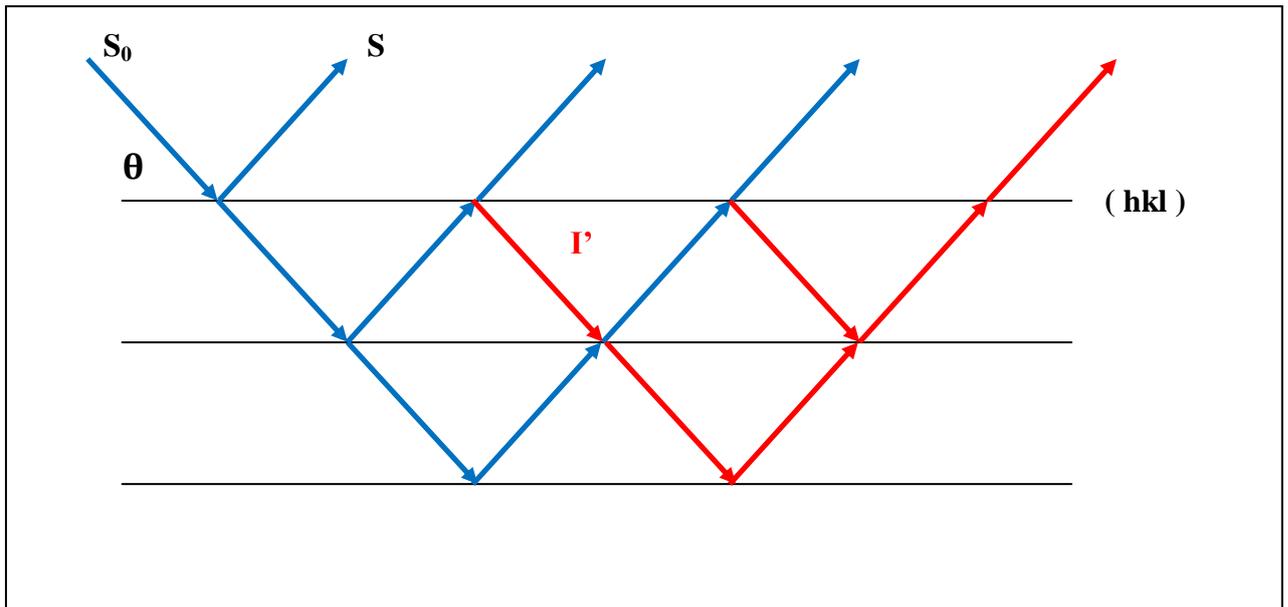
2.3. Correction d'extinction :

L'effet de l'extinction peut être décrit par un affaiblissement des intensités des réflexions fortes dues à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal. Le concept du cristal mosaïque introduit la distinction entre deux types d'extinction : l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

2.3.1. Extinction primaire :

Le phénomène d'extinction est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, c'est-à-dire d'un cristal pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques seconde d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinématique est remplacée par la théorie dynamique [26,27].

Dans la théorie cinématique, seules les ondes diffusées par les différents points du cristal interfèrent, alors que dans la théorie dynamique un état interférentiel s'installe entre les ondes incidentes et les ondes diffusées qui constituent un système couple (Figure 1.10).



Le coefficient d'extinction primaire est donné par :

$$Y_p = \frac{I_c}{I_d}$$

Où I_d est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et I_c celle fournie par la théorie cinématique. Ce coefficient Y_p est en général très voisin de 1 et affecte principalement les facteurs de structure de module élevé et à faible valeur de $\sin\theta/\lambda$.

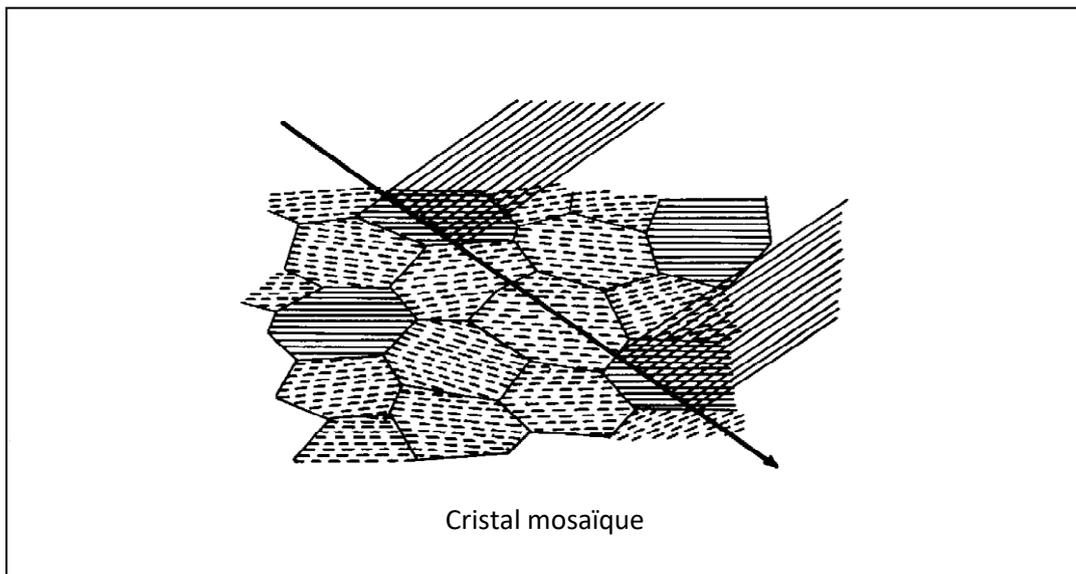
2.3.2. Extinction secondaire :

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

L'extinction secondaire ne peut être décrite qu'en considérant le cristal comme mosaïque, c'est-à-dire formé de blocs parfaits, de dimension t , présentant de petites désorientations les uns par rapport aux autres (moins de 0.5 degré).

Dans la pratique, on peut rencontrer deux types de cristaux, les cristaux de type I dont l'extinction donnée par la largeur de la mosaïque (Figure I.11), par contre dans les cristaux de type II, le phénomène d'extinction est dominé par la dimension moyenne t des domaines parfaits.

La plupart des cristaux étudiés actuellement sont de type I [28]. En raison de la complexité du phénomène d'extinction, des approximations ont été introduites dans le calcul de l'extinction secondaire [29]. On suppose en particulier que la distribution est isotrope ce qui permet d'obtenir facilement l'expression du facteur d'extinction secondaire.



2.4. Correction d'absorption :

Un faisceau de rayons X 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 de Beer-Lambert : [25]

$$\frac{dI}{I} = -\mu \cdot dl$$

Où μ est le coefficient d'absorption linéaire. Il dépend de la longueur d'onde de la radiation utilisée et de la nature de l'échantillon traversé ; l est la longueur traversée.

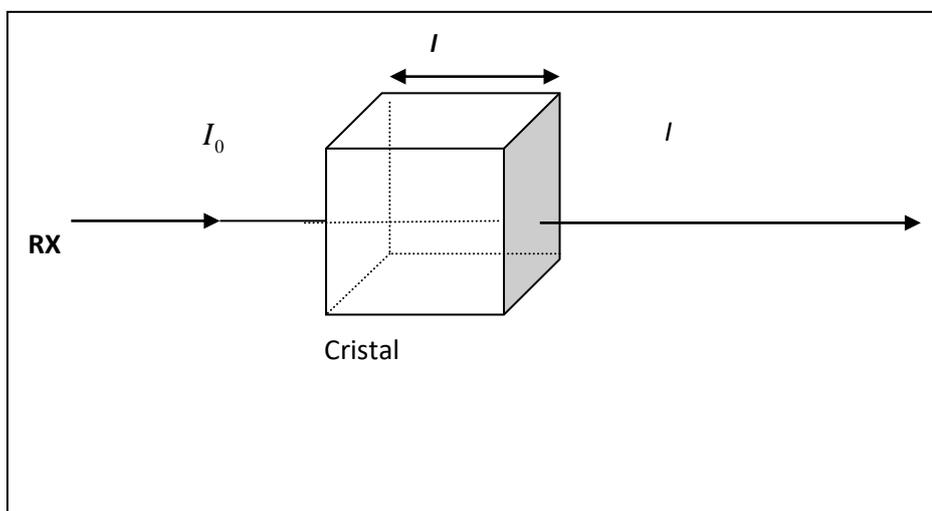
En intégrant l'équation précédente, nous obtenons :

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot l} \quad [1.18]$$

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

La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets de rayonnement à l'intérieur de la matière à la même longueur.

La figure 1.12 montre que les longueurs des trajets des rayonnements à l'intérieur de la matière dépendent de la position du point diffusant les rayons X et de la l'angle d'incidence et de diffusion. [30].



Les corrections de Lorentz-polarisation et d'extinction des tâches ont été appliquées à l'ensemble des réflexions. Par contre, la correction d'absorption a été négligée en raison de l'absence des atomes lourds dans la structure.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNEES

L'étude de l'évolution de la structure des monocristaux à une température ambiante nécessite un diffractomètre automatique comprenant quatre parties principales :

Un goniomètre à quatre cercles ; un générateur des rayons X ; un dispositif de détection du rayonnement et un ordinateur pour pilote le goniomètre et accumuler les données.

1. Le système diffractométrique :

La collecte des données expérimentales a été réalisée sur un diffractomètre automatique « CAD4 Enraf – Nonius » à quatre cercles (ω, χ, φ et 2θ) possédant la géométrie « KAPPA » (figure II.1) [31]. Cette géométrie permet d'effectuer toutes les rotations souhaitées, réduisant ainsi les zones inaccessibles en outre, elle rend aisée l'utilisation d'appareils comme les chambres à basse température, la cellule à haute pression...etc.

Ce système diffractométrique comprend quatre parties principales :

1.1. Production des rayons X :

Un générateur de haute tension, hautement stabilisé en courant et en tension, alimente un tube à rayon X d'une puissance généralement d'environ 1750W (50 KV, 35 MA).

Le faisceau incident est monochromaté par la réflexion (2 0 0) d'une lame de graphite et il est ensuite collimaté. Le diamètre du collimateur est choisi de telle sorte que le cristal soit toujours baigné entièrement dans le faisceau incident.

1.2. La détection et le comptage :

Les faisceaux diffractés par le cristal sont détectés par un compteur à scintillation tournant autour d'un axe vertical (l'axe 2θ).

1.3. Le goniomètre à quatre cercles :

Le monocristal est placé sur une tête goniométrique, il est ajusté au centre optique de l'appareil grâce à une lunette munie d'un micromètre (une graduation = 35 μm). Ce dispositif mécanique possède quatre rotations autour de son centre : trois rotations ω, χ, φ concernant le cristal ; et une rotation 2θ relative au détecteur.

Ces différentes rotations sont nécessaires pour amener une famille de plans réticulaires d'un cristal d'orientation quelconque en position de réflexion sélective (figure II.1), selon la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$$

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 diamètre inférieur à 10 μm .

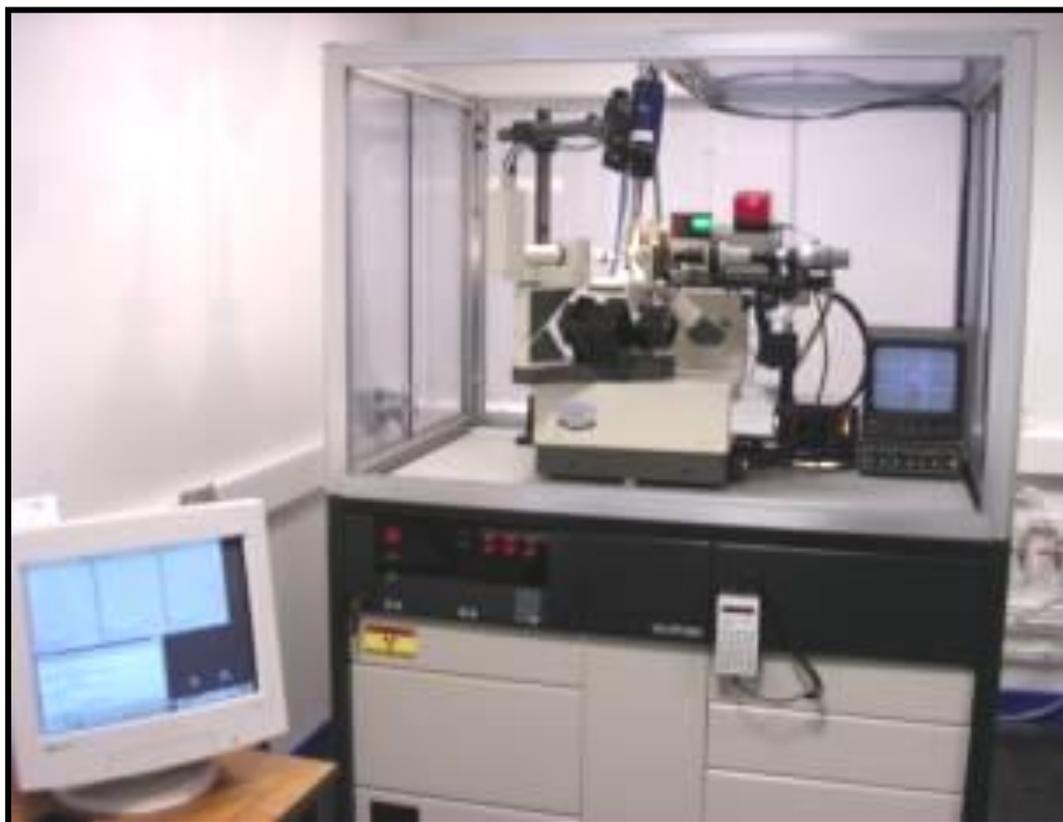


Figure II.1 : Diffractomètre automatique CAD4 Nonius

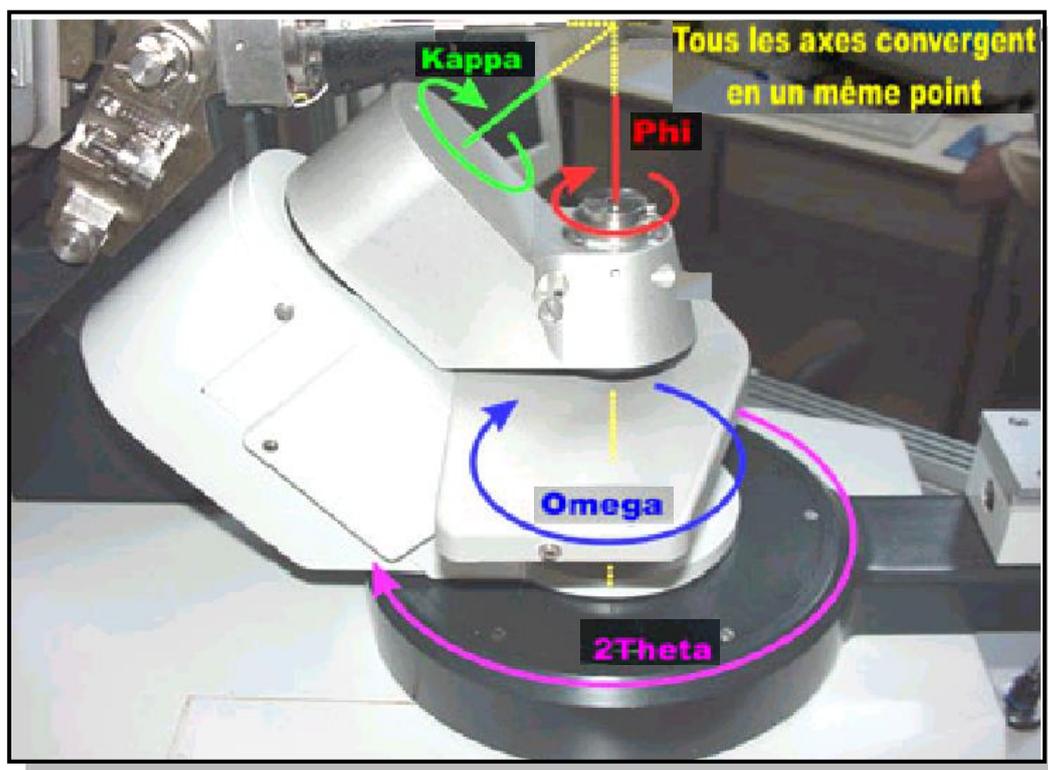


Figure II.2 : Les Différentes rotations

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

Considérons un vecteur quelconque \overrightarrow{OM}_1 appartenant au réseau réciproque (figure II.3).

- La rotation φ autour de \vec{z} fais passer ce vecteur de \vec{M}_1 à \vec{M}_2 . Celui-ci se trouve alors dans le plans χ perpendiculaire au faisceau incident ;
- La rotation χ amener ce vecteur de \vec{M}_2 en \vec{M}_3 dans le plans d'incidence ;
- Ensuite la rotation ω amène l'extrémité du vecteur \vec{M}_3 sur la sphère d'Ewald, soit \vec{M}_4 la position de réflexion ;
- La rotation du détecteur d'un angle 2θ permet d'enregistrer le faisceau diffracté.

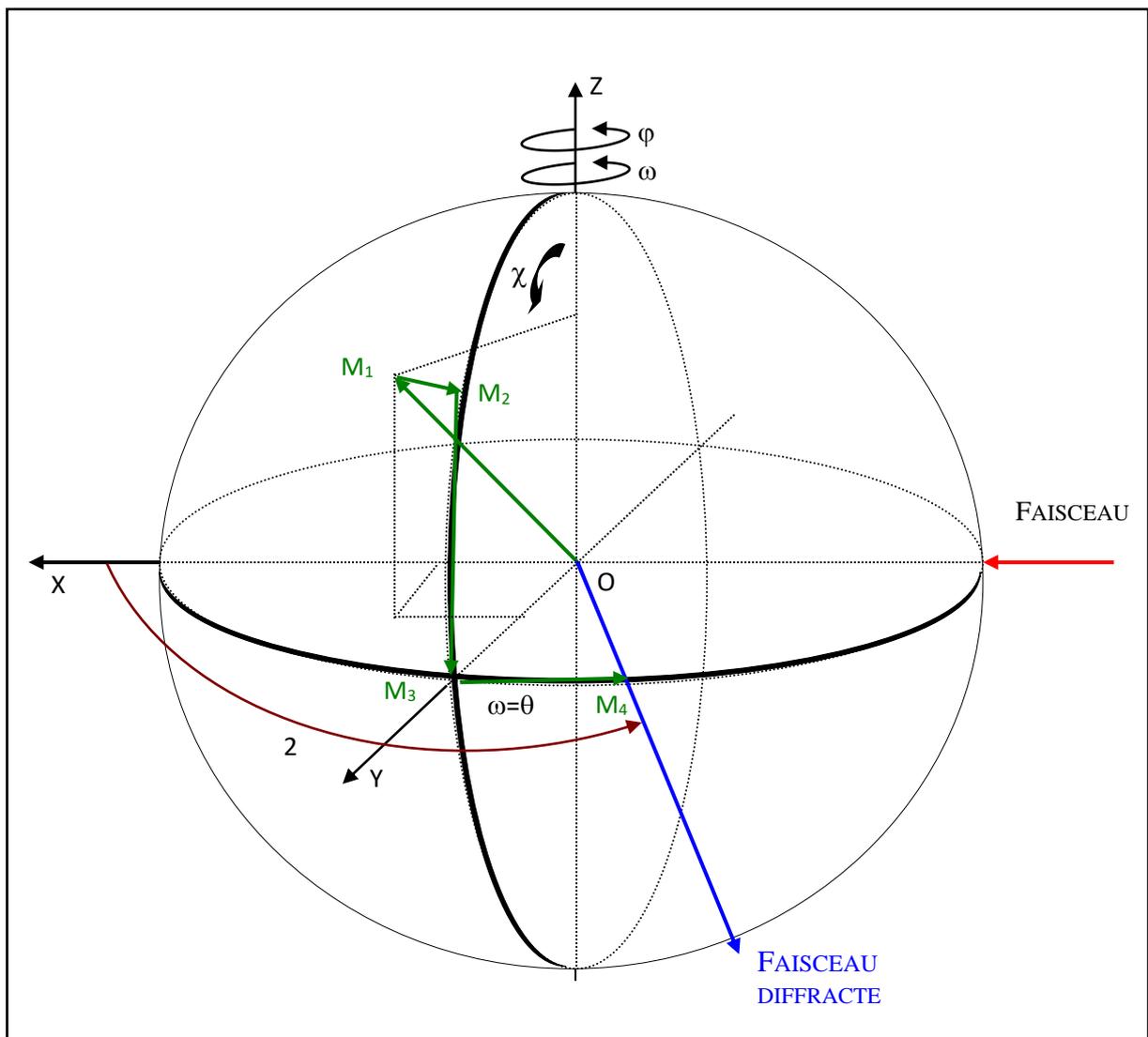


Figure II.3 : Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion de Bragg

Si on définit un système d'axe XYZ tel que représenté sur la figure II.3

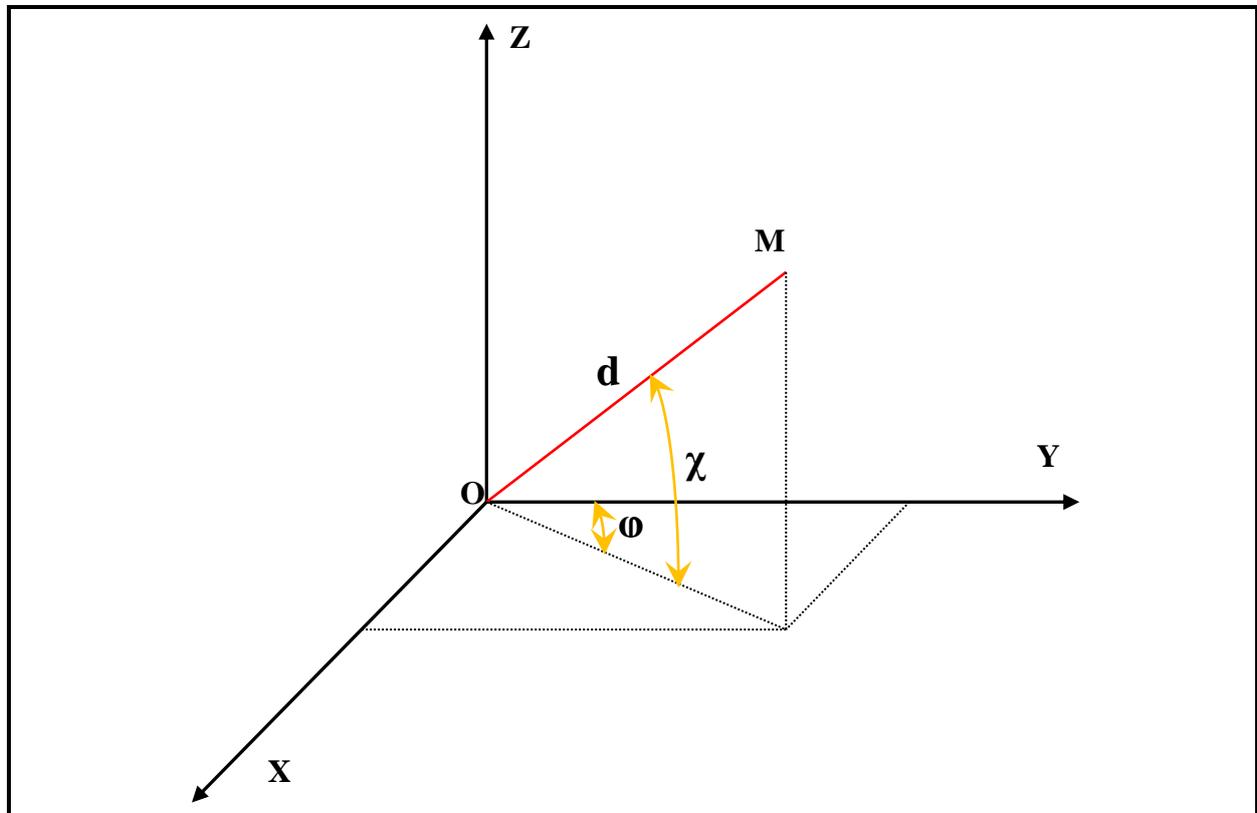


Figure II.3 : Trièdre attaché au cristal

\vec{X} est parallèle au faisceau incident,

\vec{Z} est vertical au faisceau incident,

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

On déduit les coordonnées de $\overrightarrow{OM}_4 = 2 \sin \theta_{\text{Bragg}}$

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

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

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

La position de réflexion est représentée par un point dans l'espace réciproque avec les coordonnées (x, y, z) .

Comment procède t-on pour enregistrer le spectre de diffraction d'un cristal ?

L'ordinateur est muni d'une procédure permettant au diffractomètre d'effectuer une recherche aléatoire de 25 réflexions. Ces résultats sont analysés pour trouver les trois plus courts vecteurs dans le réseau réciproque non situés dans un même plan.

Soient, \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* les trois vecteurs trouvés.

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

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

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

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

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = UB \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}$$

1.4. L'ordinateur :

C'est un ordinateur du type Pentium IV, de grande capacité, qui met en œuvre un certain nombre de logiciels pour piloter les différentes rotations du goniomètre et à accumuler puis traiter les données sur un disque grâce à une bibliothèque de logiciels. Les programmes essentiellement utilisés sont [32] :

« Peak Hunting » :

C'est un programme extrêmement performant tant en rapidité d'exécution qu'en précision des résultats.

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

Dés lors, il est possible de pratiquer les différents tests de qualité du cristal étudié : profil et largeur de raies, affinement de la maille, comparaison de l'intensité intégrée des réflexions équivalentes.

Lorsque le cristal répond à différents critères de qualité, on peut procéder à l'enregistrement d'une collection des données.

« Step Scan Data Collection » :

Ce programme permet d'enregistrer point par point le profil de chaque réflexion. Pour une réflexion mesurée, ayant un angle de Bragg θ , on fait tourner le cristal à une vitesse angulaire donnée, d'un angle 2ε fixé et qui dépend du type de cristal étudié (mosaicité). Le profil de la réflexion est enregistré entre $\theta_0 - \varepsilon$ et $\theta_0 + \varepsilon$ avec un pas déterminé.

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

2. Choix du monocristal :

Le développement des matériaux nouveaux nécessite généralement une étude physique de l'état solide, celle-ci ne peut être conduite de façon détaillée que grâce à l'emploi d'échantillons monocristallins.

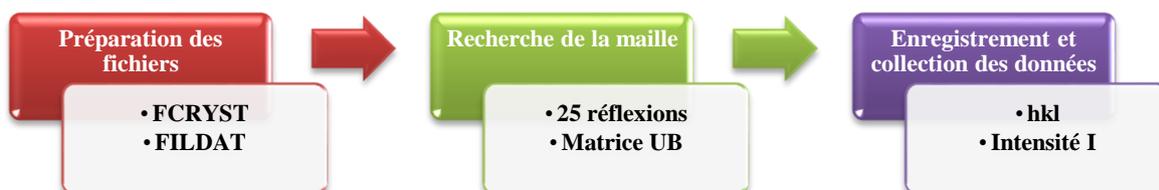
Le monocristal désiré doit satisfaire aux critères suivants :

- ✓ Un volume diffractant satisfaisant ;
- ✓ Un volume assez réduit pour minimiser les effets d'absorption ;
- ✓ Peut être plongé dans la partie homogène du faisceau ;
- ✓ Doit être le plus homogène possible et de forme la plus isotrope ;

Afin de satisfaire à toutes ces conditions, le cristal doit avoir des dimensions moyennes inférieures à 0.5 mm.

3. Recherche de la maille :

La session de travail sur un diffractomètre automatique du type CAD4 Enraf-Nonius est résumée sur l'organigramme II.1. Dans la première étape, on procède à l'assignement d'un fichier de données pour le contrôle de la manipulation et d'un fichier résultats pour l'enregistrement du spectre. On passe tout d'abord à la détermination préliminaire de la maille cristalline.



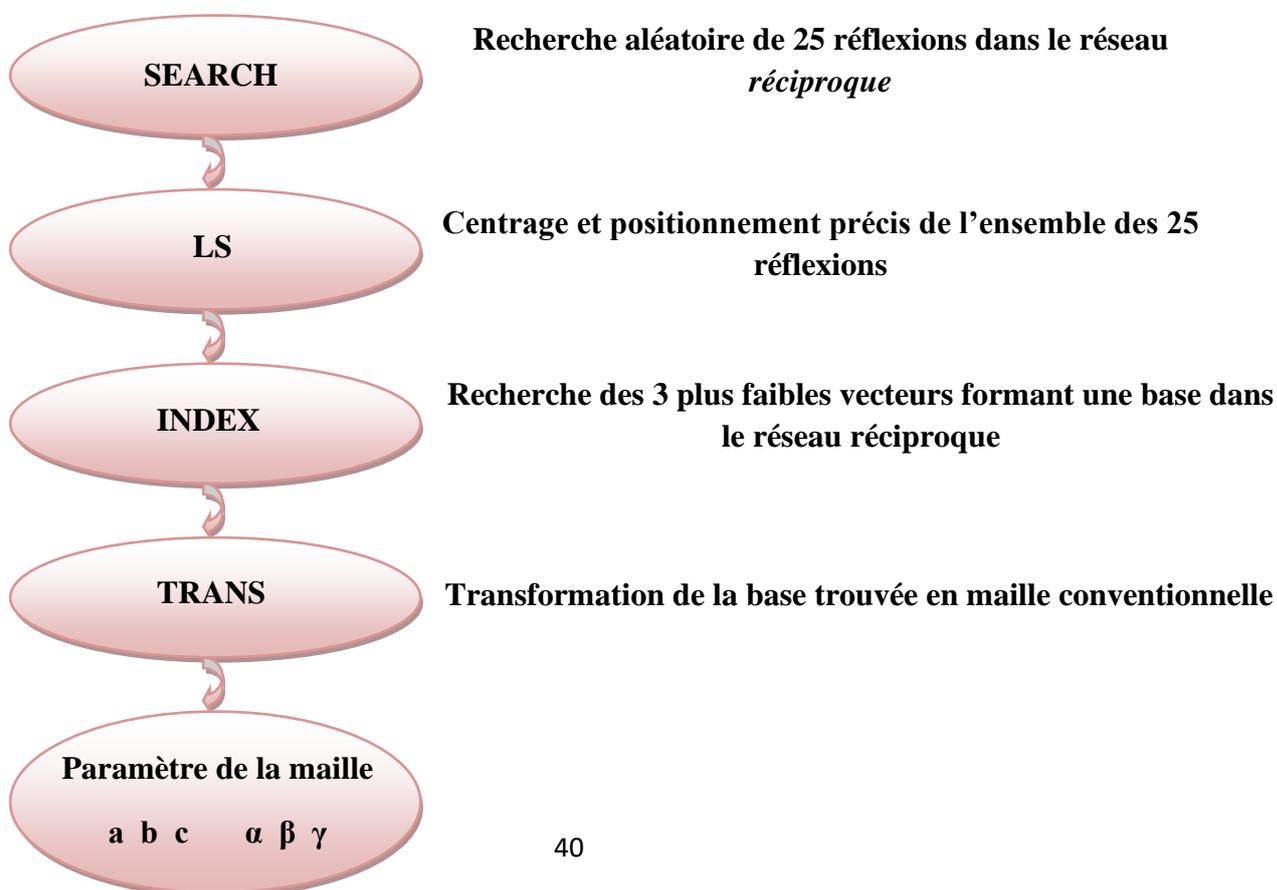
Organigramme II.1 : Les trois étapes principales de l'enregistrement des données

Pour assigner les deux fichiers FCRYST et FILDAT, il suffit de taper l'instruction « Goncon ».

L'obtention pratique de la maille s'effectue en prenant trois vecteurs. Ces trois vecteurs forment une base à partir d'un ensemble de 25 réflexions récoltées de façon aléatoire dans l'espace réciproque.

En général, la recherche de 25 réflexions se fait en deux heures (le domaine de balayage correspond à $\theta > 4, 0 \leq \varphi \leq 120, 0 \leq \chi \leq 30$). Si cette récolte correspond à un bon enregistrement, on a alors sans aucune difficulté la maille primitive. Le traitement de 25 réflexions s'effectue selon l'organigramme II.2.

Tout d'abord grâce au programme « SEARCH » on ramène les plans réticulaires en position de diffraction de Bragg. Par la suite, le programme « LS » permet, par un jeu adéquat des fenêtres du détecteur, de mieux centrer les réflexions trouvées. Parmi les 25 réflexions ainsi déterminées, on cherche les trois vecteurs les plus courts permettant d'engendrer tout le réseau réciproque à l'aide de programme « INDEX ». Ces trois vecteurs constituent la maille primitive du réseau recherché.



Organigramme II.2 : Recherche et affinement de la maille

La maille ainsi trouvée est triclinique avec les paramètres :

$$a = 9.129 \text{ \AA} ; b = 9.3717 \text{ \AA} ; c = 12.136 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 102.133^\circ ; \quad \beta = 90.99^\circ ; \quad \gamma = 117.165^\circ$$

Connaissant la maille, on remonte facilement à la matrice d'orientation UB décrite précédemment. A ce niveau, on amènera plan par plan l'ensemble des réflexions en position de diffraction de Bragg.

Nous enregistrons ainsi, le spectre qui consiste en un fichier contenant les indices de Miller des plans réticulaires et l'intensité diffractée ainsi que l'erreur commise sur cette dernière.

4. Enregistrement et collecte des données :

4.1. Traitement du spectre brut :

L'étude de la densité électronique à partir des données expérimentales de diffraction des rayons X exige en premier lieu un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction du matériau étudié, suivi par un traitement très minutieux approprié de ces intensités

Les intensités diffractées vont être réduites en tenant compte des différentes erreurs qui ont pu affecter les mesures. Finalement les facteurs de structure donnés seront utilisés dans l'affinement de la structure.

Le paragraphe suivant est relatif au traitement des données brutes de l'enregistrement où nous décrirons le formalisme utilisé par **R.H Blessing [5]**. On abordera successivement:

- La localisation des limites du pic de diffraction des rayons X et l'évaluation de l'intensité nette intégrée.
- L'évaluation du facteur d'échelle de décroissance du faisceau incident et la moyenne des réflexions équivalentes.
- L'estimation des erreurs expérimentales et leurs propagations.

Le formalisme de R.H Blessing est donné dans le schéma II.3 et une description succincte des algorithmes de Blessing est donnée en Annexe.



Schéma II.3 : Formalisme de Blessing

Le tableau ci-dessous est un extrait du fichier « hkl » résultant du traitement des données.

Tableau II.1 : Extrait du fichier de données « ARNO.hkl »

h	k	l	I_{hkl}	σ(I)
2	0	0	51.62	5.28
-2	0	0	44.73	3.85
-2	0	0	59.80	5.31
-3	0	0	48.85	5.57
5	1	0	42.52	5.00

4.2. Analyse du profil :

L'analyse du profil des pics de diffraction des rayons X est basée sur les principes développés dans les premiers travaux d'**Alexander** [33] et de **Ledell** [34]. Ceci concerne le produit de convolution des fonctions de distribution spectrale et instrumentale avec les fonctions de distribution de taille et de mosaïcité du cristal. La figure II.5 illustre un type de profil et introduit certaines notations. Soient W_1 et W_2 les demi-largeurs de base des pics avant θ (α_1) et après θ (α_2), elles peuvent s'exprimer comme étant la somme de deux composantes:

$$W_i = (Z^t Q Z)^{\frac{1}{2}} + T_i \tan \theta \quad \text{avec } i = 1,2 \text{ pour un profil Lorentzien.}$$

$$W_i = [Z^t Q Z + (T_i \tan \theta)^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{avec } i = 1,2 \text{ pour un profil Gaussien.}$$

Z^ρ est un vecteur unitaire perpendiculaire au plan de diffraction défini par :

$$Z^\rho = \frac{s_o^\rho \wedge s^\rho}{|s_o^\rho \wedge s^\rho|}$$

Où s_o^ρ et s^ρ sont les vecteurs unitaires portés par les ondes incidentes et diffractées respectivement.

Q est un tenseur du second ordre 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 la formule suivante:

$$T_i = \left(\frac{180}{\pi}\right) \cdot \frac{c}{2} \cdot \frac{\Delta\lambda}{2\lambda(\alpha)}$$

$$c = \begin{cases} 5 & \text{pour un profil Lorentzien} \\ 2.168 & \text{pour un profil Gaussien} \end{cases}$$

On note que les deux demi largeurs de base sont traitées séparément de façon générale. 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.

4.3 Limites du pic, soustraction du bruit de fond et intégration du pic :

L'évaluation de l'intensité intégrée s'effectue en deux étapes en utilisant la méthode de balayage pas à pas (step scan data collection). Ce programme permet d'enregistrer point par point le profil de chaque réflexion. Pour chaque réflexion mesurée ayant un angle de Bragg θ_0 , on fait tourner le cristal à une vitesse angulaire choisie d'un angle 2ε fixé. Le profil de réflexion est alors enregistré entre $\theta_0 - \varepsilon$ et $\theta_0 + \varepsilon$.

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

Dans la seconde étape, le fond continu, à l'extérieur des limites déterminées lors de la première étape, est estimé par l'ajustement d'une simple ligne droite de régression. Par contre à l'intérieur de ces limites, la partie du pic au dessus du fond continu est intégrée par la méthode des trapèzes. (Figure II.6).

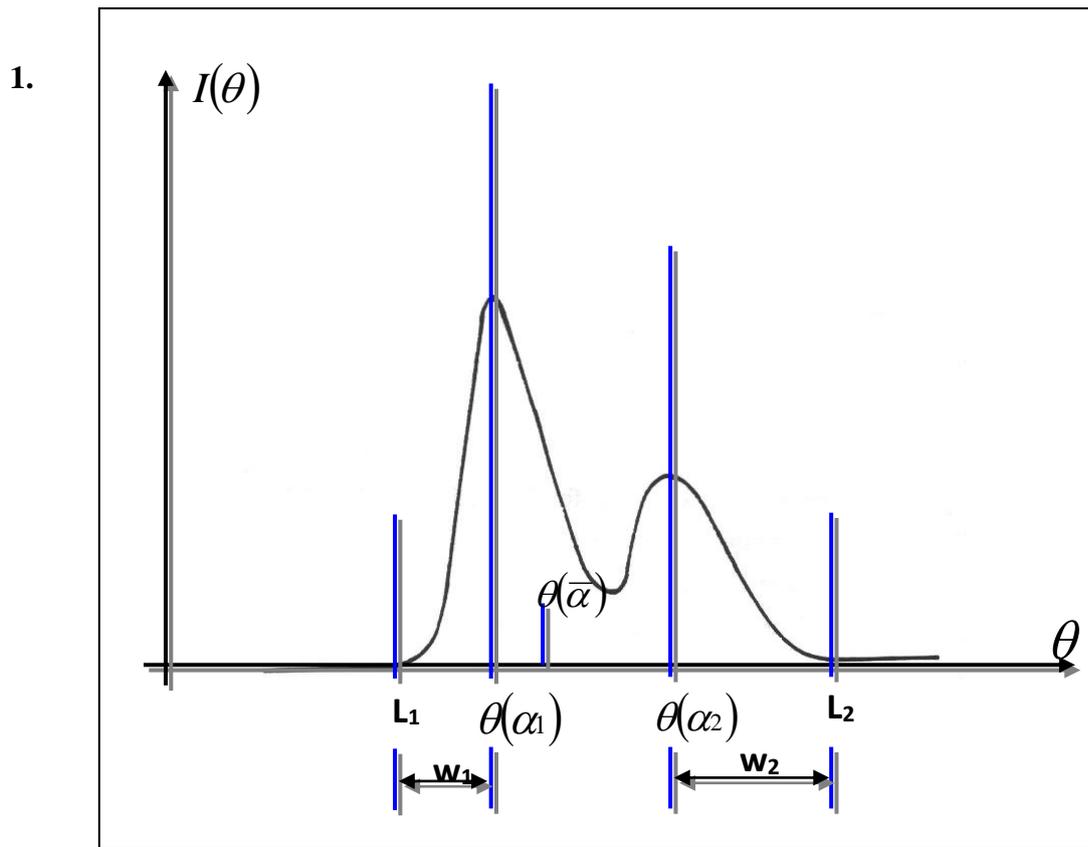


Figure II.5: Profil d'une réflexion

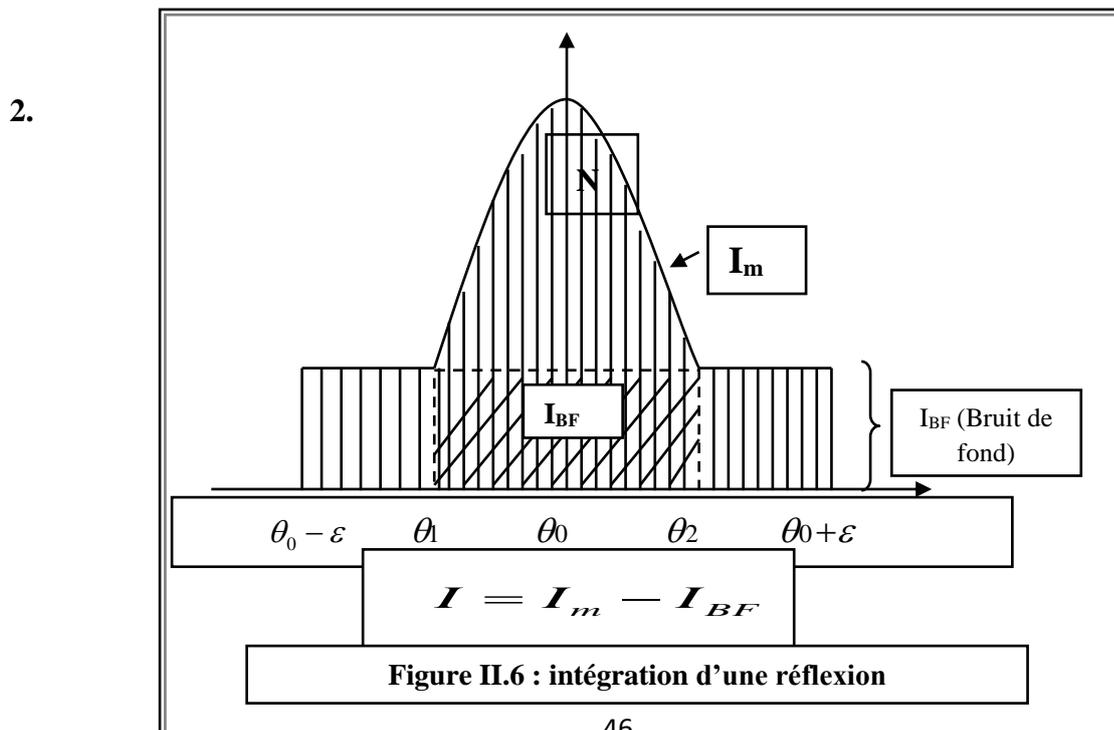


Figure II.6 : intégration d'une réflexion

RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

1. Principe de résolution:

1.1. Introduction

Les diagrammes de diffraction peuvent être obtenus à partir d'un monocristal au lieu de plusieurs milliers de petits cristaux orientés au hasard dans une poudre. Avec un monocristal il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions hkl, et à partir de ces données, de déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal mais aussi les positions atomiques. Dans la plupart des cas, cela peut être fait avec rapidité et précision et la diffraction des rayons X s'avère la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste.

1. 2. But de résolution des structures:

Le but de la résolution de la structure est de proposer un modèle cristallographique approché de la structure. Il arrive qu'on puisse le construire par comparaison avec d'autres composés trouvés dans la littérature, mais dans de nombreux cas, il n'y a pas de solution évidente et la résolution de la structure peut s'avérer très délicate [35].

La difficulté fondamentale dans la résolution d'une structure par diffraction est le fait que l'intensité intégrée des pics de diffraction ($I = |F_{hkl}|^2$) est la seule grandeur à laquelle on accède par la mesure. Les données cristallographiques disponibles se composent donc seulement des modules des facteurs de structure $|F_{hkl}|$ et non de leur phase φ :

Le facteur de structure est tout simplement la transformation de Fourier de la densité électronique $\rho(x, y, z)$ de la maille. On a :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \exp[-i2\pi(h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z)] \quad [\text{III} - 1]$$

En diffraction des rayons X, l'observation de l'intensité (I) et non le facteur de structure (F). Or l'intensité (I) est proportionnelle au carré de F ($I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$), quantité complexe, donc l'information sur la phase est perdue.

Si on désigne par φ_{hkl} la phase du facteur de structure, la densité électronique $\rho(x, y, z)$ de la maille est donnée par la formule suivante :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cdot \exp[\varphi_{hkl} - i2\pi(h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z)] \quad [\text{III} - 2]$$

Donc la connaissance du facteur de structure F en module et en phase est une condition indispensable à la connaissance de $\rho(x, y, z)$ pour tout (x, y, z) de la maille.

Les méthodes de résolution de la structure ont pour but la détermination des phases puis la construction de la distribution électronique $\rho(x, y, z)$. Les maxima de cette distribution correspondent bien évidemment aux positions des différents atomes dans la maille.

Les méthodes de résolution reposent sur une propriété remarquable de la série de Fourier : sa convergence. Elles consistent à établir un modèle approximatif de la structure par repérage des atomes lourds. A partir de cette hypothèse avec les données éventuellement disponibles : symétrie du groupe spatial, propriétés physico-chimiques des atomes et molécules de cristal ; on calcule les facteurs de structure et on déduit leurs phases. On attribue ces phases aux facteurs de structure observés et on effectue les synthèses de Fourier successives. Si le modèle de départ est correct, il y a convergence et les coordonnées des atomes repérées sont affinées.

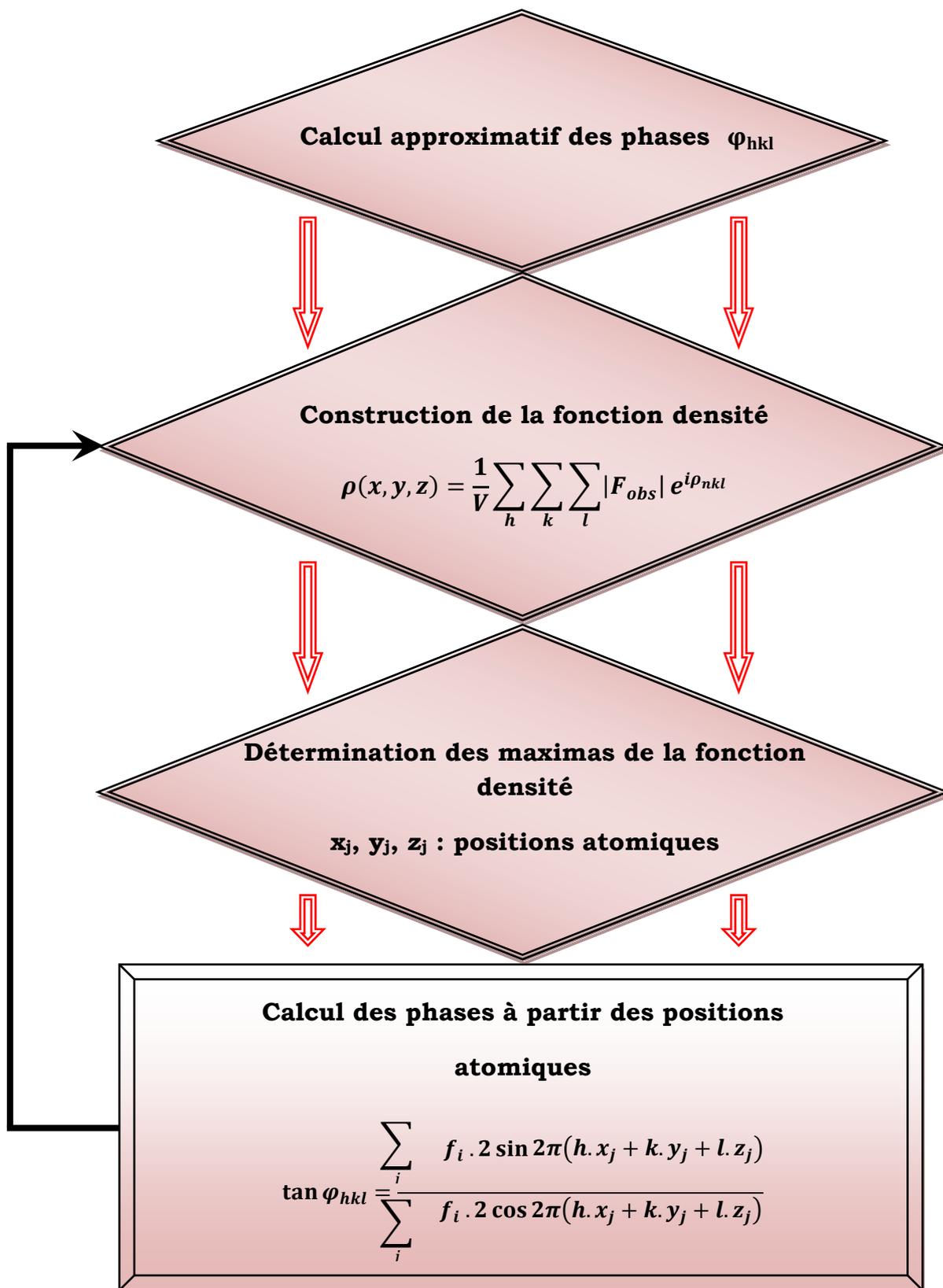
1.3. Calcul des phases par Les méthodes directes[36]:

Contrairement à la méthode de Patterson qui vise à déterminer un modèle structural sans passer par l'information de phase, les méthodes directes cherchent à retrouver la phase, ou plus exactement des restrictions sur les valeurs possibles de la phase, à partir des intensités mesurées. Ces méthodes reposent sur deux propriétés importantes de la densité électronique :

- la densité électronique est positive en tous points
- la structure est composée d'atomes discrets à symétrie sphérique.

Les algorithmes de calcul les plus connus sont MULTAN et SHELX.

Le mécanisme de la résolution d'une structure est schématisé par l'organigramme suivant :



Organigramme III.1 : Mécanisme de la résolution d'une structure

Ces méthodes de calcul tentent d'apporter une valeur grossière de la phase pour chaque facteur de structure.

Le modèle approximatif ainsi obtenu sera ensuite affiné par la méthode des moindres carrés. On suppose que la formule chimique est connue, et que la maille élémentaire ainsi que le groupe ont été déterminés.

Chaque fois que l'on affecte des phases à des facteurs de structure on construit une distribution électronique, qui peut être complètement erronée. Si les amplitudes des facteurs de structure sont connues, ces critères sont suffisants pour déterminer les phases des facteurs de structure les plus importants.

On montre que la connaissance d'un ensemble de phases initiales pour un petit nombre de réflexion et par des équations itératives adéquates, on arrive d'une part, à améliorer ces phases initiales et d'autre part à déterminer des nouvelles phases.

Quand un nombre important de phase a été déterminé, on calcul la densité électronique dans laquelle on tente de déceler un arrangement qui représente soit la molécule, soit un fragment de la molécule.

Pour tester la possibilité de l'hypothèse de départ, vérifier s'il y a convergence et déterminer la limite de celle-ci, on utilise un coefficient qui mesure l'erreur relative moyenne sur l'ensemble des facteurs de structure défini comme étant le facteur de reliabilité formule par l'expression :

$$R = \left(\sum_{i=1}^N \omega_i [|F_o|_i - k|F_c|_i] \right) / \left(\sum_{i=1}^N \omega_i |F_o|_i \right) \quad [\text{III} - 3]$$

Où ω_i est la pondération affectée à la réflexion i . en général cette pondération est inversement proportionnelle à l'erreur commise sur l'estimation de l'intensité de la réflexion i . [37]

Ce facteur exprime l'écart entre les facteurs de structure observés et ceux calculés à partir des paramètres affinés.

2. Stratégie d'affinement [38] :

L'affinement a pour but de trouver les meilleures positions des atomes de molécule. Il permet aussi de repérer les atomes hydrogène, ces derniers trop légers n'apparaissent qu'après affinement.

L'affinement de la structure se fait par la méthode des moindres carrés qui est utilisée pour ajuster un modèle sur un ensemble d'observation. Dans notre cas, nous faisons face à un système à P inconnues et n équations avec n supérieur à P, selon le principe de Legendre ; la solution la plus adéquate est celle qui minimise la somme des carrés des erreurs à savoir :

$$S = \sum_i \omega_i [|F_o|_i - k|F_c|_i]^2 \quad [\text{III} - 4]$$

Où ω_i est le poids affecté à la réflexion i, (pondération de la réflexion i), F_{o_i} et F_{c_i} sont le facteur de structure observé et calculé respectivement ; k étant un facteur permettant la mise des F_o et F_c à la même échelle ; il est appelé facteur d'échelle.

Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structural de prendre comme pondération le rapport $1/\sigma^2(F)$ où $\sigma(F)$ est l'erreur commise sur la valeur $|F|$. On note alors que plus $\sigma(F)$ sera petite et plus le rapport $1/\sigma^2(F)$ sera grand, donc plus on donne de l'importance dans l'affinement à la réflexion considérée.

En pratique, lorsqu'on mesure n facteurs de structure F_i qui dépendent des p paramètres (x_j, y_j, z_j, \dots), le facteur de structure s'écrit alors comme une combinaison linéaire des p paramètres sans omettre que chaque mesure I est entachée d'une erreur e_i .

$$\begin{array}{l} F_1 + e_1 = a_1.x + b_1.y + c_1.z + \dots \\ \vdots \\ F_i + e_i = a_i.x + b_i.y + c_i.z + \dots \\ \vdots \\ F_n + e_n = a_n.x + b_n.y + c_n.z + \dots \end{array} \quad [\text{III} - 5]$$

D'après le principe des moindres carres, les meilleures valeurs de x, y, z, \dots sont celles qui minimisent la somme des erreurs :

$$\sum_1^N e_i^2 = \sum_1^N (a_i \cdot x + b_i \cdot y + c_i \cdot z + \dots - F_i)^2 \quad [\text{III} - 6]$$

Cette dernière somme doit avoir une valeur minimum ; ce qui revient à annuler la dérivée de cette expression, soit :

$$\partial \sum_1^N e_i^2 / \partial x = \partial \sum_1^N e_i^2 / \partial y = \partial \sum_1^N e_i^2 / \partial z = \dots = 0 \quad [\text{III} - 7]$$

Développement $\sum_1^N e_i^2$

$$\sum_1^N e_i^2 = \sum_1^N (a_i^2 \cdot x^2 + 2 \cdot a_i \cdot b_i \cdot x \cdot y + 2 \cdot a_i \cdot c_i \cdot x \cdot z + \dots - 2 \cdot a_i \cdot F_i \cdot x + \dots) \quad [\text{III} - 8]$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \partial \sum_1^N e_i^2 / \partial x &= \sum_1^N (2 \cdot a_i \cdot x + 2 \cdot a_i \cdot b_i \cdot y + 2 \cdot a_i \cdot c_i \cdot z + \dots - 2 \cdot a_i \cdot F_i) = 0 \\ &= \left(\sum_1^N a_i^2 \right) \cdot x + \left(\sum_1^N a_i \cdot b_i \right) \cdot y + \left(\sum_1^N a_i \cdot c_i \right) \cdot z = \sum_1^N a_i \cdot F_i \quad [\text{III} - 9] \end{aligned}$$

De la même façon pour y, z, \dots

On obtient p équations linéaire à p inconnu dont la résolution conduit aux paramètres recherchés.

Cette méthode ne peut pas être appliquée directement au facteur de structure puisque F_{hkl} n'est pas une fonction linéaire des coordonnées x_j, y_j, z_j des atomes. Par contre F_{hkl} peut être développé en série de Taylor. Pour chacune des variables, on obtient une relation linéaire d'une part entre F_{hkl} et les écarts $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, et d'autre part entre les positions calculées et les positions réelles.

3. Résolution structurale de la molécule C₁₈H₁₄N₂S₂O₄ :

La molécule **5-(p-nitrobenzylidène)-2-thioxo-3-N(o.OEthylphénylthiazoline-4-one)** de formule chimique C₁₈H₁₄N₂S₂O₄ connue sous l'acronyme « ARNO » est synthétisée au Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) de l'Université d'Oran. La figure III.1 donne un aperçu de la formule générale du produit en question.

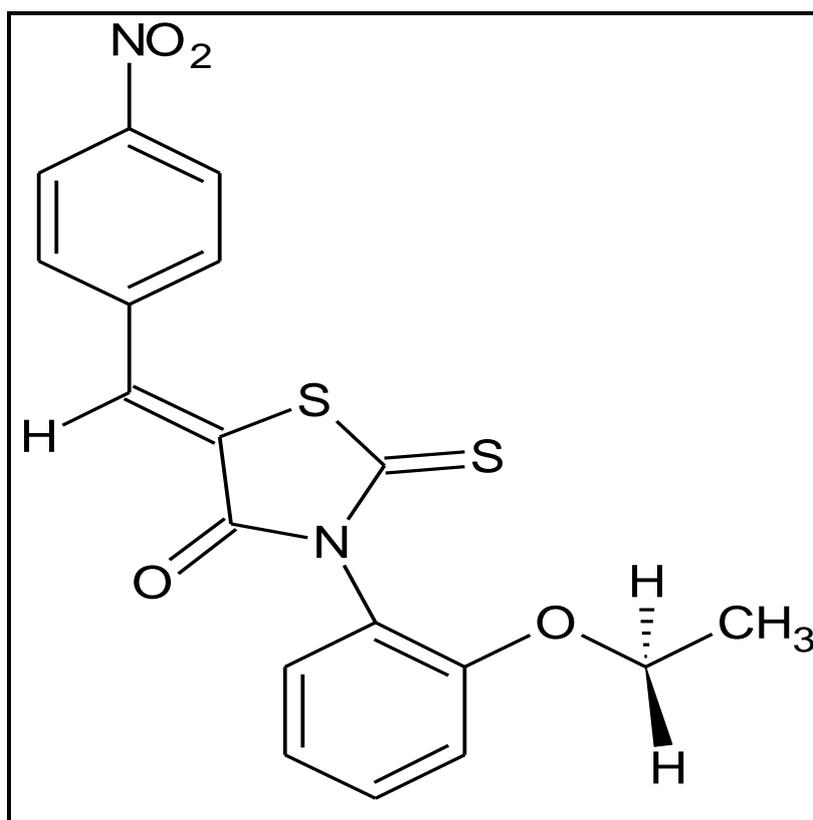


Figure III.1 : La formule développée de la molécule ARNO

3.1. Détermination du nombre de molécules dans la maille (Z) :

Le nombre de molécules par maille (Z), est calculé par l'expression suivante:

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}}$$

$$Z = \frac{\rho V}{M/N} \quad [\text{III} - 10]$$

M: Masse moléculaire;

V: Volume de la maille;

N: Nombre d'Avogadro;

ρ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)$$

Les paramètres linéaires a,b,c et angulaires α, β, γ sont donnés dans la section 3 du chapitre II.

Soit $V = 895.4383 \text{ \AA}^3$

La masse moléculaire du composé étant $M = 386.5 \text{ g / mole}$.

On trouve: $Z \equiv 2$

3.2. Détermination du groupe d'espace :

Le groupe d'espace peut être déterminé soit par l'examen manuellement du fichier filename.hkl ou direct par le logiciel WING X :

Par l'examen direct du fichier filename.hkl :

L'examen attentif du fichier filename.hkl permet de :

- ✓ Rechercher les extinctions systématiques sur hkl dues au mode de réseau A, B, C, I, F ou R
- ✓ Rechercher les extinctions systématiques dues aux plans de glissement et aux axes hélicoïdaux.

Connaissant les règles d'extinctions systématiques, les Tables Internationales de Cristallographie [International tables, vol A, (1999)] permettent de proposer un ou plusieurs groupes d'espace. Cet examen n'a révélé aucune condition de réflexion.

hkl : aucune condition

❖ Le groupe d'espace étant alors : $\overline{P1}$

Nous avons ainsi, deux positions générales:

1. x, y, z
2. $-x, -y, -z$

Les opérations de symétrie donnent la représentation suivante :

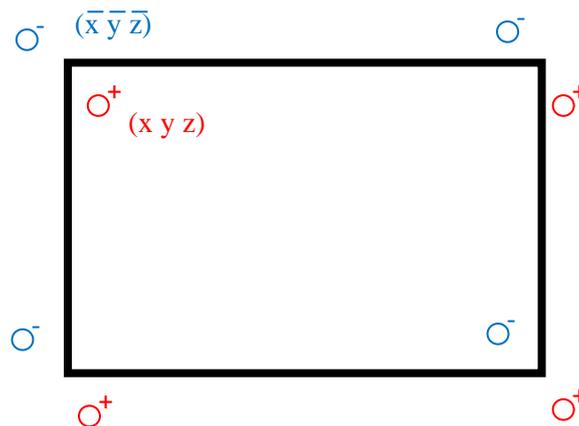


Fig. III.2 : Présentation du groupe d'espace P-1 dans un système cristallin triclinique

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule ARNO dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule

LES PARAMETRES DE LA MOLECULE	
Température (k°)	293
Formule chimique	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ S ₂ O ₄
Masse moléculaire (g/mole)	386.5
LES PARAMETRES DE LA MAILLE	
a(Å)	9.129 (0.002)
b(Å)	9.3717 (0.0007)
c(Å)	12.136 (0.003)
α (degré)	102.133 (0.011)
β (degré)	90.99 (0.02)
γ (degré)	117.165 (0.009)
Z	2
Groupe d'espace	P ₁
Longueur d'onde (Å)	0.7107
Volume (Å ³)	895.43
Densité (g.cm ³)	0.72
DONNEES D'ENREGISTREMENT	
Nombre de réflexions mesurées	4080
h _{max}	11
k _{max}	12
l _{max}	15
h _{min}	-11
k _{min}	-12
l _{min}	-15
2-Théta _{max}	55.00

3. SHELXS:

L'exécution du programme, SHELXS [39] pour la résolution structurale, nécessite la préparation de deux fichiers : .ins et.hkl. Le fichier d'instruction filename.ins (input file) doit contenir, dans cet ordre, les informations suivantes [voir Annexe] :

TITL –CELL –ZERR –LATT –SYMM –SFAC –UNIT –TREF –HKLF –END.

Le fichier d'instruction pour la structure ARNO est le suivant :

Fichier ARNO.ins

TITL ARNO

CELL 0.7107 9.129 9.3717 12.136 102.133 90.99 117.165

ZERR 1 0.002 0.0007 0.003 0.011 0.02 0.009

LATT 1

SFAC C H N O S

UNIT 18 14 2 4 2

OMIT 6

TREF

HKLF 4

END

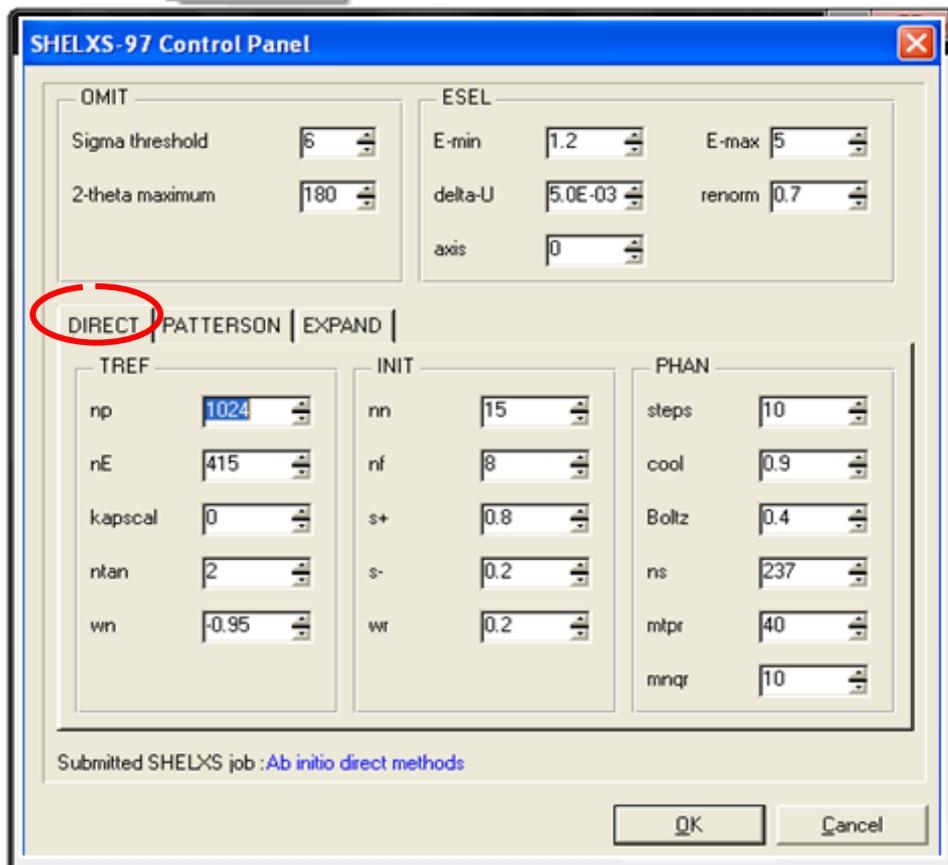
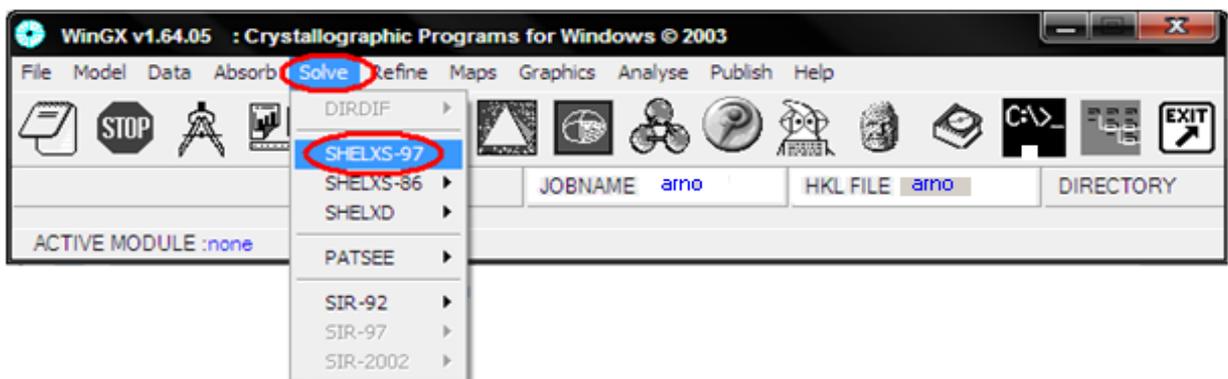
La procédure pour lancer le programme de la résolution structurale est la suivante :

Dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur les menus suivants :

-SOLVE

-SHELXS-97

-DIRECT



Après l'exécution du programme, SHELXS ce dernier va créer deux fichiers (Output files) filename.res (résultats) et shelxs.lst (listing complet) :

- Le fichier shelx.lst contient tous les détails de la résolution structurale (résultats, distances, angles,).
- Le fichier filename.res contient de nouvelles instructions et les résultats de la meilleure solution proposée par le logiciel (les positions des pics).

Pour éditer le fichier filename.res, dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur : Refine ensuite il faut activer l'icône Open RES file. Le fichier filename.res de la structure ARNO.res est le suivant :

FICHIER ARNO.RES

```

TITL ARNO in P-1
CELL 0.71073 9.129 9.3717 12.136 102.133 90.99 117.165
ZERR 1 .002 .0007 .003 0.011 0.02 0.009
LATT 1
SFAC C H N O S
UNIT 18 14 2 4 2
OMIT 6.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
S1 5 0.8613 0.2717 0.2851 11.000000 0.05
S2 5 1.1438 0.5838 0.3873 11.000000 0.05
Q1 1 1.1164 0.0837 0.1297 11.000000 0.05 230.06
Q2 1 1.3067 0.2361 0.3986 11.000000 0.05 216.59
Q3 1 1.1553 0.3265 0.2550 11.000000 0.05 214.31
Q4 1 0.8774 0.1045 0.1868 11.000000 0.05 202.73
Q5 1 0.0537 -0.2901 0.0632 11.000000 0.05 186.81
Q6 1 0.7656 -0.0269 0.1225 11.000000 0.05 181.55
Q8 1 0.5788 -0.0918 0.1106 11.000000 0.05 180.69
Q9 1 1.5797 0.4238 0.3584 11.000000 0.05 175.58
Q10 1 -0.0191 -0.3597 -0.0309 11.000000 0.05 170.39
Q11 1 0.4930 -0.2012 0.0125 11.000000 0.05 170.21
Q12 1 1.3375 0.4005 0.2708 11.000000 0.05 167.99
Q13 1 1.0735 0.3986 0.3088 11.000000 0.05 163.79
Q14 1 1.4199 0.5058 0.2073 11.000000 0.05 163.49
Q15 1 0.3065 -0.2783 -0.0029 11.000000 0.05 162.62
Q16 1 1.4148 0.3559 0.3480 11.000000 0.05 162.29
Q17 1 1.6783 0.5373 0.3022 11.000000 0.05 158.58
Q18 1 0.2400 -0.2219 0.0828 11.000000 0.05 154.25
Q19 1 -0.0160 -0.2765 0.1476 11.000000 0.05 153.77
Q20 1 0.3231 -0.1141 0.1792 11.000000 0.05 153.32
Q21 1 1.5983 0.5820 0.2230 11.000000 0.05 147.99
Q22 1 1.3763 0.1812 0.4744 11.000000 0.05 135.53
Q23 1 0.5043 -0.0483 0.1940 11.000000 0.05 124.83
Q25 1 -0.1524 -0.4412 -0.0660 11.000000 0.05 63.88
Q26 1 0.1518 -0.1193 0.0519 11.000000 0.05 60.70
Q27 1 1.0581 0.8448 0.3750 11.000000 0.05 56.93
Q28 1 0.9537 0.5842 0.4633 11.000000 0.05 56.70
Q29 1 1.3191 0.1027 0.0647 11.000000 0.05 56.48
Q30 1 0.7148 0.2137 0.2743 11.000000 0.05 56.21
Q31 1 1.4647 0.6377 0.3791 11.000000 0.05 55.93
Q32 1 1.3115 0.7196 0.2837 11.000000 0.05 52.99
Q33 1 1.5614 0.5151 0.3159 11.000000 0.05 49.16
Q35 1 1.2829 0.4716 0.4171 11.000000 0.05 48.54
Q36 1 1.0658 0.0199 0.6124 11.000000 0.05 48.39
MOLE 2
HKLF 4
END

```

Ce sont des pics de densité électronique élevée, et sont positionnés selon le premier atome dans la formule brute. Il s'agit généralement des atomes de carbone.

Dans le fichier filename.res, nous avons l'identification de position de deux atomes de soufre et la présence d'autres positions étrangères à la molécule. La figure III.3 montre le squelette de la molécule obtenue avec le programme Cameron.

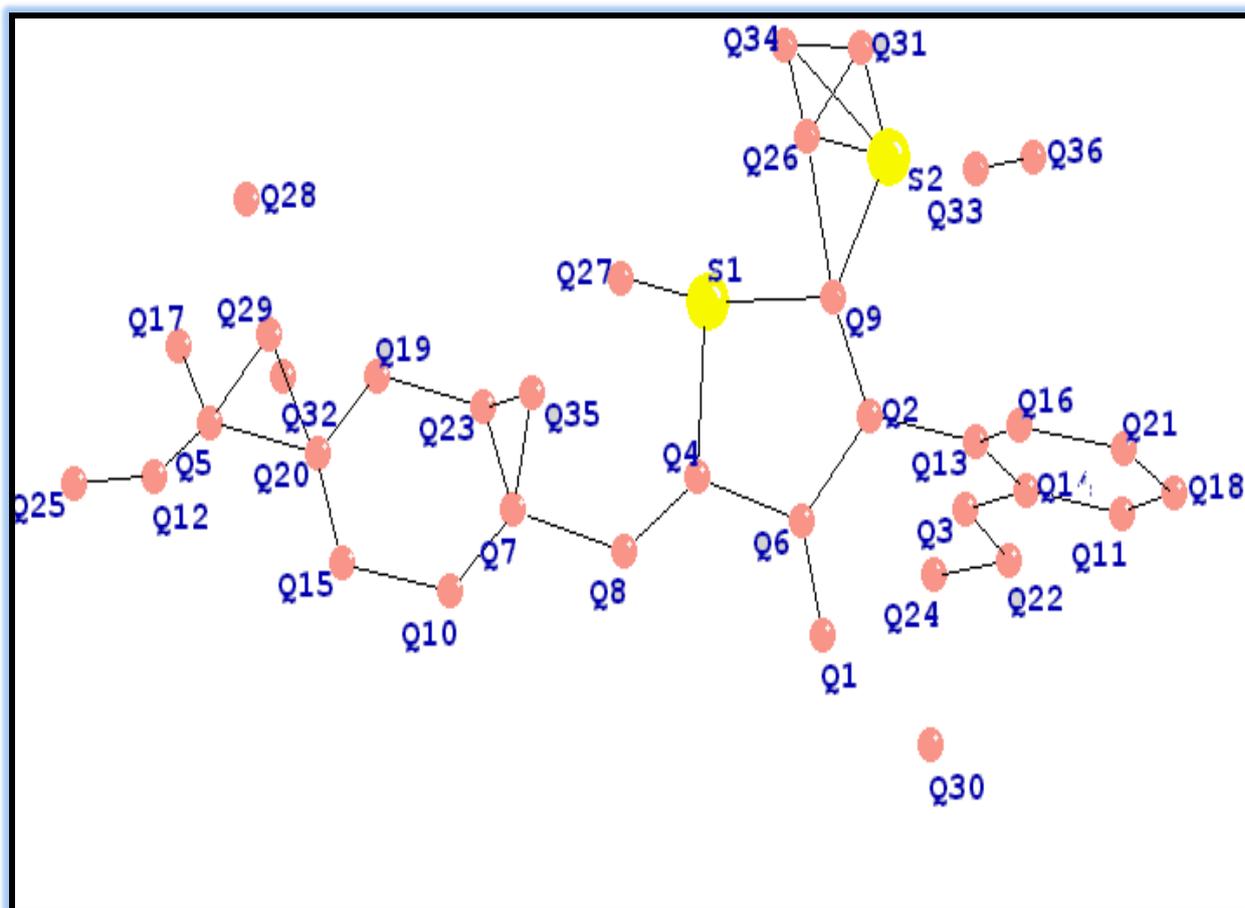


Figure III.3 Pics de la densité électronique

Nous remarquons que les atomes S1 et S2 sont identifiés directement par le logiciel, pourquoi ? Parce que ces pics sont caractérisés par des intensités plus importantes par rapport aux autres pics puisque ils sont considérés comme des atomes lourds.

A l'aide de la nature de la molécule proposée par le laboratoire ayant réalisé la synthèse de la molécule, et les résultats obtenus dans le fichier de sortie shelx.lst (distances et angles de liaisons), nous avons pu identifier les autres atomes.

Nous prenons, comme exemple, les pics Q4 et Q21. Nous remarquons que les longueurs des liaisons Q4—S1 et Q21—Q18 sont égales à 1.75 Å et 1.39 Å, respectivement, et ces valeurs, en les comparant aux distances théoriques inter atomiques, nous pouvons conclure que Q4 et Q21 sont des carbones.

La même démarche est suivie pour identifier le pic Q17, c'est-à-dire, à partir de la valeur de la longueur de liaison Q17—Q5 étant égale à 1.22Å et en se référant aux valeurs des distances théoriques, nous pouvons ainsi conclure que Q17 est un oxygène et que Q5 est un azote.

L'élimination des pics parasites a été basée sur les distances et angles de liaisons, ainsi que les valences des atomes. A titre d'exemple, les pics Q28 ; Q33 ; Q30 et Q36 sont identifiés comme pics parasites.

La forme de la molécule obtenue est proche de celle élaborée par le laboratoire, sauf que nous sommes en présence des positions parasites étrangères à la molécule. Ces dernières sont supprimées pour obtenir la molécule nette.

Nous procédons ensuite à l'identification des pics. Chaque pic intense représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute comme le montre le fichier:

Fichier ARNO.RES							
TITL	ARNO in P-1						
CELL	0.71073	9.129	9.3717	12.136	102.133	90.99	117.165
ZERR	1	.002	.0007	.003	0.011	0.02	0.009
LATT	1						
SFAC	C H N O S						
UNIT	18	14	2	4	2		
OMIT	6.00	180.00					
L.S.	4						
BOND							
FMAP	2						
PLAN	20						
S1	5	0.8613	0.2717	0.2851	11.000000	0.05	
S2	5	1.1438	0.5838	0.3873	11.000000	0.05	
O3	4	-0.1164	0.4165	0.3698	11.000000	0.05	230.23
N2	3	-0.1550	0.1737	0.2455	11.000000	0.05	213.73
O4	4	-0.3066	0.2635	0.1013	11.000000	0.05	211.50
C8	1	0.1223	0.3956	0.3132	11.000000	0.05	201.60
N1	3	0.9455	0.7909	0.4362	11.000000	0.05	187.25
C9	1	-0.0597	0.3345	0.3145	11.000000	0.05	181.07
C6	1	0.4216	0.5917	0.3890	11.000000	0.05	176.87
C7	1	0.2333	0.5271	0.3778	11.000000	0.05	176.73
C10	1	-0.0737	0.1015	0.1908	11.000000	0.05	173.88
C1	1	0.5064	0.7011	0.4860	11.000000	0.05	168.86
C15	1	-0.5798	0.0761	0.1404	11.000000	0.05	168.24
O2	4	1.0184	0.8592	0.5315	11.000000	0.05	168.04
C11	1	-0.3377	0.0998	0.2296	11.000000	0.05	164.70
C16	1	-0.4145	0.1442	0.1514	11.000000	0.05	161.00
C2	1	0.6933	0.7787	0.5032	11.000000	0.05	160.77
C12	1	-0.4201	-0.0052	0.2933	11.000000	0.05	158.73
O1	4	1.0161	0.7773	0.3523	11.000000	0.05	155.77
C14	1	-0.6786	-0.0373	0.1975	11.000000	0.05	154.79
C4	1	0.6774	0.6141	0.3211	11.000000	0.05	154.56
C3	1	0.7603	0.7209	0.4173	11.000000	0.05	152.73
C13	1	-0.5971	-0.0821	0.2771	11.000000	0.05	147.49
C17	1	-0.3762	0.3189	0.0259	11.000000	0.05	133.39
C5	1	0.4960	0.5470	0.3067	11.000000	0.05	121.56
C18	1	-0.2435	0.4432	-0.0188	11.000000	0.05	59.99
HKLF	4						
END							

Les facteurs de confiance à la fin de la résolution sont reportés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 Facteurs de confiance de la résolution.

N_o	N_v	R
2591	235	0.187

N_o : nombre de réflexions indépendantes observées

N_v : nombre de paramètres affinés

R : facteur de reliabilité

Donc le nombre de réflexions mesurées initial (N_o) est réduit de 4080 à 2591 ; ainsi nous entamons l'affinement dans les conditions suivantes : **K = 0.82** **R = 18.7%**

La figure III.3 Représente la géométrie de la molécule ARNO, après résolution, obtenu sans tenir des atomes hydrogène.

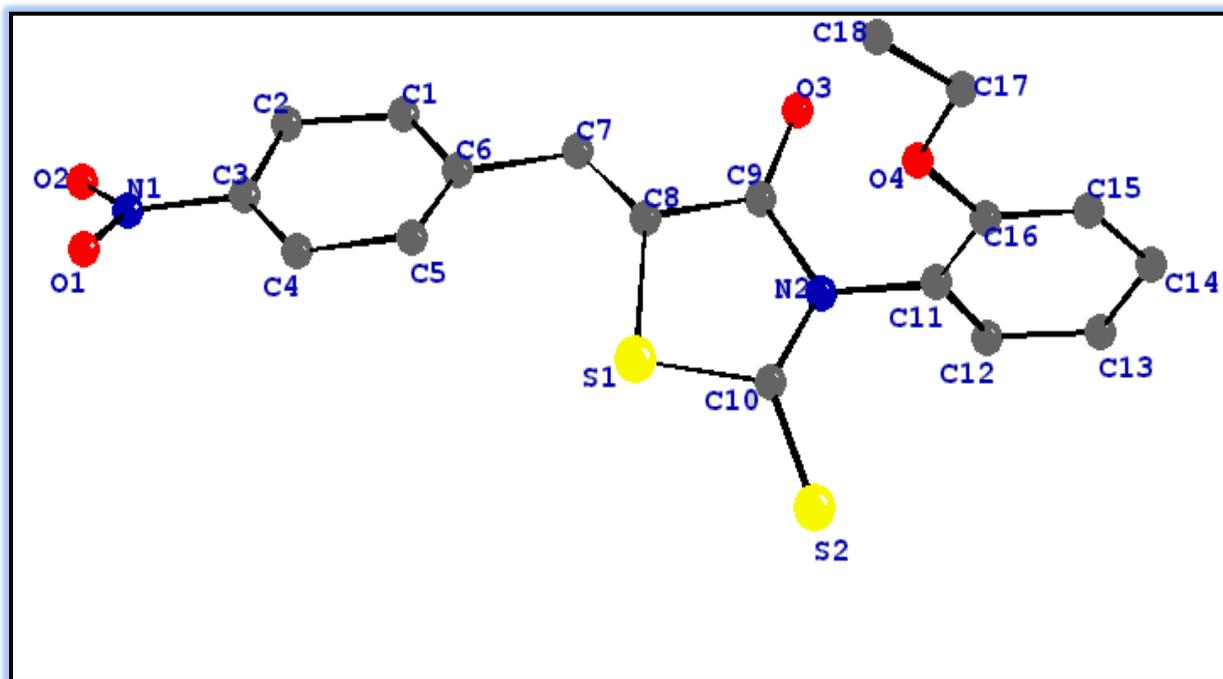


Figure III.4 Structure finale après résolution.

Nous avons jusqu'ici envisagé que des atomes immobiles, sans tenir compte de leurs vibrations.

4. Affinement de la structure de molécule C₁₈H₁₄N₂S₂O₄ :

Le modèle structural obtenu par les méthodes directes est incomplet (dans le sens où tous les atomes n'ont pas été localisés). Il représente une première approximation brute de la structure réelle.

On montre ici l'application pratique à l'affinement de la structure assez simple du C₁₈H₁₄N₂S₂O₄, groupe d'espace P-1, Z = 2). La structure est résolue en utilisant le programme SHELXS. Les coordonnées de tous les 26 atomes (sauf les atomes d'hydrogènes) de la molécule sont ainsi obtenues.

Dans la structure obtenue par le programme de résolution SHELXS, les facteurs de structure sont calculés avec un facteur de température isotrope dont la valeur est de 0,05 pour tous les atomes, donnant un facteur résiduel (R) de 18.7%. A la fin de cette phase, on connaît de manière approchée la position des atomes constituant l'unité asymétrique ; en outre, la qualité du modèle dépend d'autres paramètres tels que le facteur de remise à l'échelle des intensités observées, les intensités calculées et les facteurs d'agitation thermique. Ces grandeurs permettent de recalculer les facteurs de structure à partir d'une certaine forme analytique incorporant des facteurs de température anisotrope et d'avoir ainsi les valeurs de leurs phases.

L'expression analytique du facteur de structure est la suivante :

$$F(hkl) = \sum_i^N f_i \exp \left[\left(-2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right) \right] \exp \left[-2\pi^2 \left(\begin{array}{l} \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 \\ +2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl \end{array} \right) \right]$$

[III.11]

Cette formule montre qu'elle se présente comme une équation à 9N variables. Chacun des N atomes a 9 paramètres: les trois coordonnées et les 6 composantes du facteur de température. En principe, 9N équations suffisent pour résoudre le problème.

La précision de la structure est rendu possible par le processus de l'affinement des paramètres de structure précédemment cités, en utilisant des méthodes des moindres carrés, disponibles dans le programme SHELXL-97 [40].

La méthode des moindres carrés consiste à minimiser les écarts entre les intensités observées et celles calculées, en d'autres termes, à minimiser la somme des carrés des erreurs à savoir :

$$\sum_i^N \omega_i \left| |F_{o_i}| - k_i |F_{c_i}| \right|^2 \quad [\text{III.12}]$$

Pour cela on utilise le programme **SHELXL.97** et son exécution nécessite la préparation de deux fichiers:

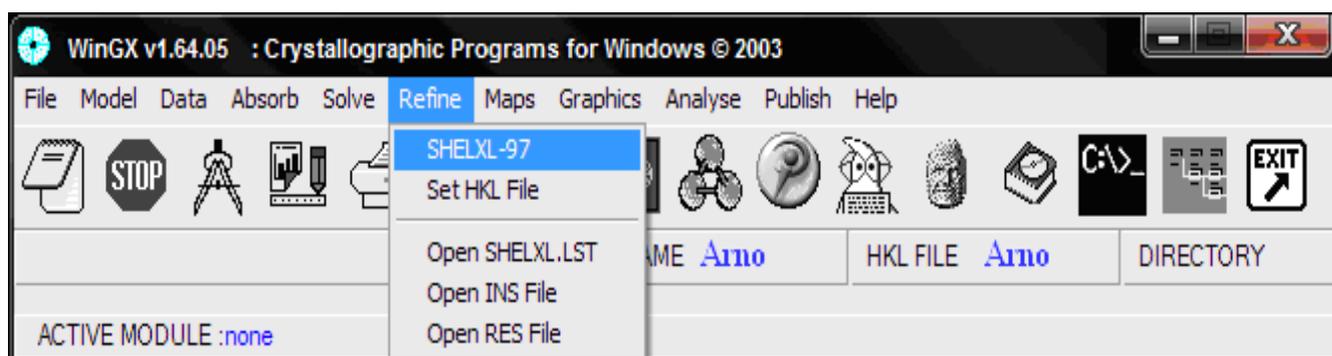
- **Fichier .INS** (les coordonnées et les instructions d'affinement).
- **Fichier .h k l** (les données des réflexions).

L'avancement de l'affinement ainsi que sa validité sont guidés par le facteur de reliabilité R. Cet affinement a pour but de trouver les meilleures paramètres positionnels et de déterminer les paramètres d'agitation thermique pour des atomes non hydrogènes de la molécule. L'affinement permet aussi de repérer les atomes d'hydrogènes (les paramètres de positions). Ces atomes trop légers n'apparaissent qu'après affinement.

Les démarches suivies pour lancer l'affinement des atomes lourds en utilisant toujours le package WINGX sont :

- ✓ Dans la fenêtre de WINGX cliquer sur :

SHELXL-97



Le programme SHELXL-97 affine les paramètres des atomes lourds utilisant la synthèse de Fourier différence et crée les fichiers shelxl.lst et filename.res :

- Le fichier shelxl.lst rassemble les détails de l'affinement.

- Le fichier filename.res contient les paramètres affinés des atomes lourds et ceux des atomes déduits de la synthèse de Fourier différence

En début d'affinement, nous avons pris la précaution de ne pas affiner les facteurs d'échelle et de déplacements thermiques simultanément. Donc, les premiers cycles d'affinement concernent le facteur d'échelle. Ceci permet de ramener les facteurs de structures observés et calculés à la même échelle et les seules réflexions $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ sont prises en considération.

Ensuite, on procède à l'affinement des positions atomiques x, y, z, des atomes de la molécule et du facteur de température isotrope propre à chaque atome. Le facteur de reliabilité R diminue au fur et à mesure que les positions atomiques se précisent, lors des cycles d'affinement.

Le nombre de réflexions utilisées, N_o est réduit à 2951. Dans cet affinement, le nombre de variables. N_v est égal à la convergence du paramètre affiné et le résultat de l'affinement est comme suit:

$$R = 11.8 \%$$

Nous avons ensuite procédé à l'affinement des positions atomiques x_j, y_j, z_j des atomes lourds du matériau à savoir le soufre, l'oxygène et le carbone. Le nombre de variables devient alors $3N$ ($N = 18$ atomes de carbones + 2 atomes de soufre + 4 atomes l'oxygène + 2 atomes d'azote = 26 $\Rightarrow N_v = 78$).

Nous procédons ensuite à l'affinement du facteur de température anisotrope en incorporant les six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes.

Le nombre de paramètres affinés est égal à $9N$. Chacun des N atomes ayant les trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique. A ce niveau d'affinement, le facteur R se trouve alors abaissé à une valeur de 6.1%.

On constate que l'agitation thermique isotrope a permis de réduire la valeur de **R**. Ce résultat, nous amène ensuite à l'anisotropie par l'introduction des six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes.

A cette étape du travail, l'anisotropie a contribué de façon appréciable à faire chuter le facteur **R**.

Les atomes d'hydrogènes sont introduits directement dans leur position théorique par considération de l'hybridation de l'atome porteur de ces derniers avec l'utilisation de l'instruction **HFIX**. Les positions des hydrogènes ne seront pas affinées. Les atomes hydrogènes sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope identique.

Ceci ne correspond pas bien évidemment à la réalité; mais il est très difficile de concevoir l'affinement des paramètres des atomes hydrogènes du fait que ce dernier est très pauvre en électrons.

Ceci termine notre procédure d'affinement avec la convergence du paramètre **R** à la valeur finale de **4.3 %**.

Les facteurs de confiance à la fin de l'affinement sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau III.3 Facteurs de confiance de l'affinement

N_o	N_v	R
2254	284	0.043

N_o : nombre de réflexions indépendantes observées.

N_v : nombre de paramètres affinés.

R : facteur de reliabilité.

De nouveau le nombre de réflexions mesurées (N_o) est réduit de **2591** à **2254**. La stabilité des paramètres variables au cours des cycles d'affinement est un critère d'arrêt de l'affinement.

Le tableau suivant résume les valeurs des paramètres positionnels (x,y,z) et les coefficients d'agitation thermique isotrope U_{iso} .

Tableau III.4 Paramètres des positions atomiques de la molécule.

<i>ATOME</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>U_{iso}</i>
<i>S1</i>	0.14310 (9)	0.23208(10)	0.21732(7)	0.0418(2)
<i>S2</i>	-0.14888(11)	-0.08823(10)	0.11137(8)	0.0526(3)
<i>O3</i>	-0.11985(3)	-0.11985(3)	0.41670(19)	0.0495(6)
<i>O4</i>	-0.30612(3)	0.26373(3)	0.10124(19)	0.0473(5)
<i>O1</i>	1.01954(3)	0.85745(3)	0.52898(2)	0.0674(8)
<i>O2</i>	1.01031(3)	0.77682(4)	0.34682(3)	0.0761(8)
<i>N2</i>	-0.15594(3)	0.17807(3)	0.24595(19)	0.0325(5)
<i>N1</i>	0.94390(3)	0.79049(4)	0.43273(3)	0.0519(7)
<i>C1</i>	0.50040(4)	0.54443(5)	0.30584(3)	0.0498(8)
<i>C2</i>	0.67266(4)	0.60868(5)	0.31853(3)	0.0498(8)
<i>C3</i>	0.76196(3)	0.72216(4)	0.41880(3)	0.0420(7)
<i>C4</i>	0.68717(4)	0.77398(4)	0.50480(3)	0.0444(7)
<i>C5</i>	0.51594(4)	0.70944(4)	0.48949(3)	0.0428(7)
<i>C6</i>	0.41972(3)	0.59266(3)	0.39027(2)	0.0367(6)
<i>C7</i>	0.23842(4)	0.52786(4)	0.37980(3)	0.0394(7)
<i>C8</i>	0.12089(3)	0.38858(4)	0.31124(2)	0.0350(6)
<i>C9</i>	-0.05943(3)	0.33757(4)	0.31451(2)	0.0355(6)
<i>C10</i>	-0.07091(3)	0.09957(4)	0.19060(2)	0.0343(6)
<i>C11</i>	-0.33391(3)	0.10281(3)	0.23150(3)	0.0337(6)
<i>C12</i>	-0.42580(4)	-0.00808(4)	0.29282(3)	0.0434(7)
<i>C13</i>	-0.59815(4)	-0.07813(4)	0.27827(3)	0.0488(8)
<i>C14</i>	-0.67493(4)	-0.03729(4)	0.20009(3)	0.0478(8)
<i>C15</i>	-0.58432(4)	0.07403(4)	0.13751(3)	0.0438(7)
<i>C16</i>	-0.41024(3)	0.14888(3)	0.15458(2)	0.0342(6)
<i>C17</i>	-0.37928(5)	0.32014(4)	0.02474(3)	0.0495(8)
<i>C 18</i>	-0.23818(7)	0.45264(6)	0.01476(4)	0.0792(13)

Le tableau III.5 regroupe les Paramètres d'agitation thermique anisotrope des différents atomes de la molécule étudiée.

<i>ATOME</i>	<i>U11</i>	<i>U22</i>	<i>U33</i>	<i>U23</i>	<i>U13</i>	<i>U12</i>
--------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------

<i>S1</i>	0.0267(4)	0.0472(4)	0.0494(4)	0.0044(3)	0.0058(3)	0.0186(3)
<i>S2</i>	0.0427(5)	0.0448(5)	0.0641(5)	0.0016(4)	0.0000(4)	0.0218(4)
<i>O3</i>	0.0374(12)	0.0480(12)	0.0596(13)	0.0005(10)	0.0068(10)	0.0224(10)
<i>O4</i>	0.0377(12)	0.0553(13)	0.0528(12)	0.0265(11)	0.0058(10)	0.0197(10)
<i>O1</i>	0.0378(13)	0.0739(17)	0.0759(17)	0.0320(15)	-0.0093(12)	0.0090(12)
<i>O2</i>	0.0370(14)	0.094(2)	0.089(2)	0.0334(17)	0.0249(14)	0.0185(14)
<i>N2</i>	0.0226(11)	0.0369(12)	0.0387(12)	0.0090(10)	0.0022(9)	0.0149(9)
<i>N1</i>	0.0318(14)	0.0524(17)	0.0692(19)	0.0283(15)	0.0065(14)	0.0122(12)
<i>C1</i>	0.0321(16)	0.055(2)	0.0460(18)	0.0003(15)	0.0018(14)	0.0119(15)
<i>C2</i>	0.0323(17)	0.054(2)	0.055(2)	0.0073(16)	0.0120(15)	0.0153(15)
<i>C3</i>	0.0262(14)	0.0424(16)	0.0555(18)	0.0228(14)	0.0049(13)	0.0101(12)
<i>C4</i>	0.0370(16)	0.0417(17)	0.0456(17)	0.0108(14)	0.0001(13)	0.0113(13)
<i>C6</i>	0.0294(14)	0.0360(14)	0.0421(15)	0.0095(12)	0.0052(12)	0.0133(12)
<i>C7</i>	0.0318(15)	0.0402(16)	0.0461(17)	0.0094(13)	0.0065(13)	0.0174(13)
<i>C8</i>	0.0249(14)	0.0415(15)	0.0389(14)	0.0113(12)	0.0043(11)	0.0154(12)
<i>C9</i>	0.0308(14)	0.0378(15)	0.0397(15)	0.0103(12)	0.0032(12)	0.0174(12)
<i>C10</i>	0.0279(14)	0.0397(15)	0.0374(14)	0.0109(12)	0.0021(11)	0.0171(12)
<i>C11</i>	0.0258(14)	0.0367(14)	0.0389(14)	0.0095(12)	0.0049(11)	0.0148(11)
<i>C12</i>	0.0387(17)	0.0457(17)	0.0520(18)	0.0188(14)	0.0093(14)	0.0221(14)
<i>C13</i>	0.0357(17)	0.0429(17)	0.070(2)	0.0211(16)	0.0195(16)	0.0171(14)
<i>C14</i>	0.0232(14)	0.0443(17)	0.073(2)	0.0099(16)	0.0093(14)	0.0150(13)
<i>C15</i>	0.0329(16)	0.0468(17)	0.0525(18)	0.0087(14)	-0.0001(14)	0.0212(14)
<i>C16</i>	0.0268(13)	0.0359(14)	0.0405(15)	0.0078(12)	0.0057(11)	0.0159(12)
<i>C17</i>	0.057(2)	0.054(2)	0.0463(18)	0.0182(15)	0.0049(15)	0.0316(17)
<i>C18</i>	0.090(4)	0.068(3)	0.077(3)	0.040(2)	0.0130(2)	0.0260(2)

Tableau III.5 Paramètres d'agitation thermique de la molécule.

Le tableau suivant regroupe les paramètres positionnels des atomes d'hydrogène.

Tableau III.6 Paramètres positionnels des atomes hydrogène de la molécule.

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
---------------	----------	----------	----------

<i>H1</i>	0.4643	0.7452	0.54585
<i>H2</i>	0.74985	0.85006	0.57127
<i>H4</i>	0.72510	0.57591	0.26167
<i>H5</i>	0.43847	0.46751	0.23954
<i>H7</i>	0.20091	0.59218	0.42743
<i>H12</i>	-0.37308	-0.37308	-0.03640
<i>H13</i>	-0.66114	-0.15192	0.31994
<i>H14</i>	-0.78983	-0.08524	0.18964
<i>H15</i>	-0.63802	0.09888	0.08498
<i>H17A</i>	-0.44693	0.36424	0.06426
<i>H17B</i>	-0.44858	0.22959	-0.03907
<i>H18A</i>	-0.28153	0.49322	-0.0663
<i>H18B</i>	-0.17204	0.40723	-0.05322
<i>H18C</i>	-0.17103	0.54133	0.04924

A l'issue de l'affinement, les paramètres obtenus ont permis la représentation tridimensionnelle de la molécule ARNO en tenant compte des atomes Hydrogène.

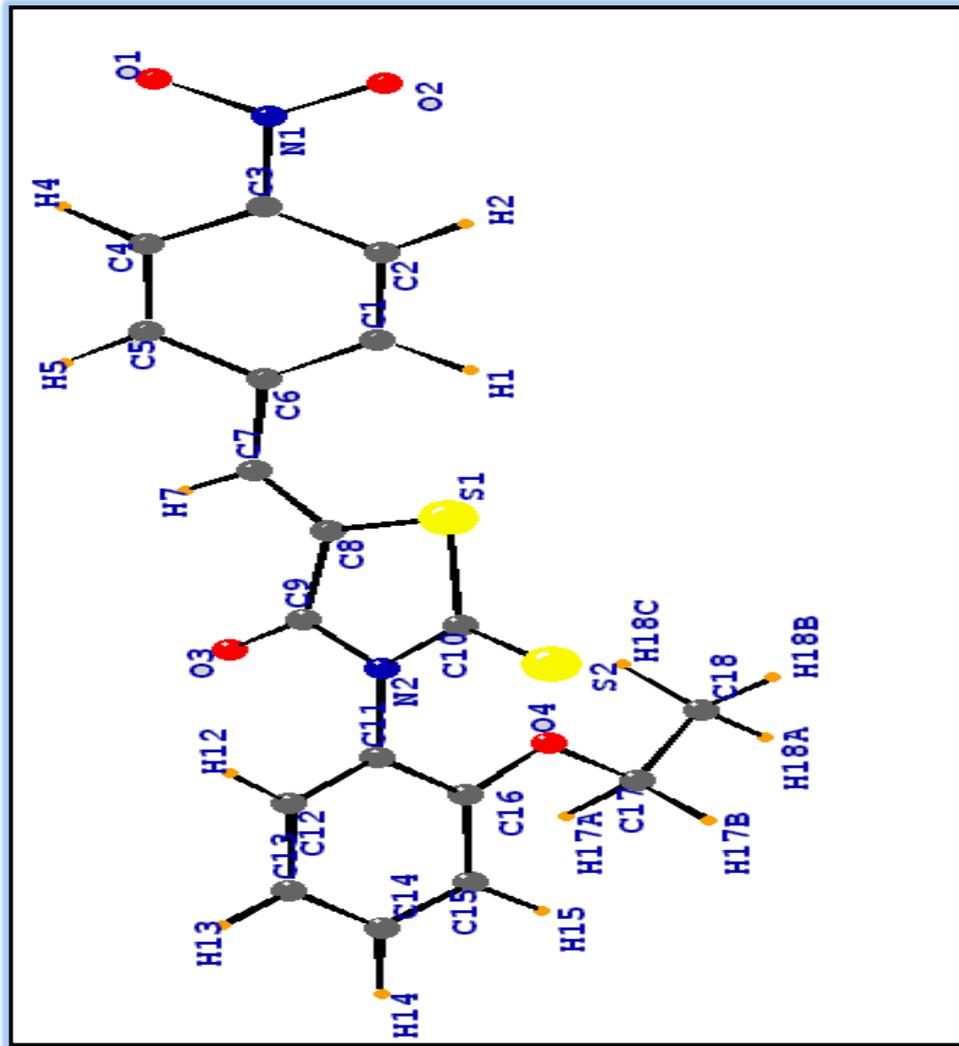


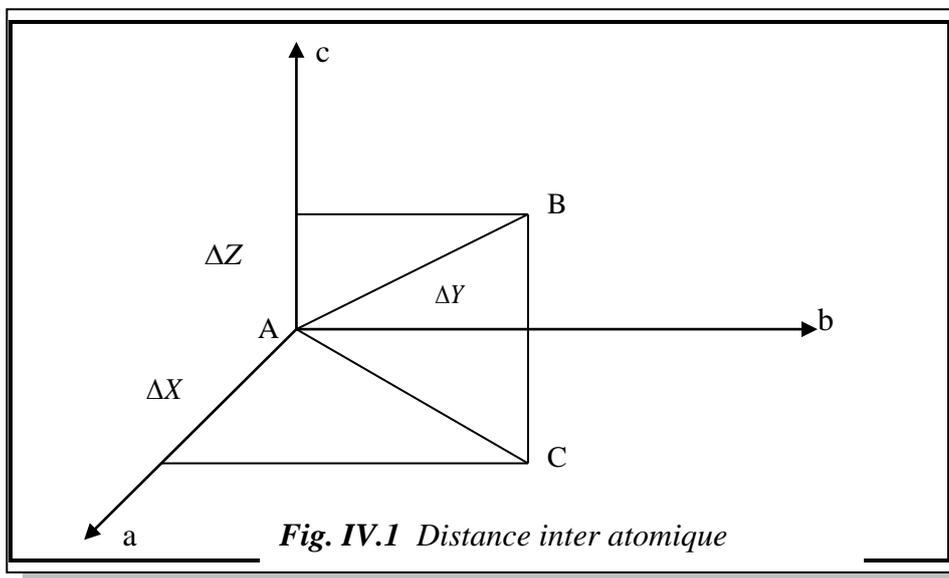
Figure III.5 Structure finale de la molécule ARNO avec les atomes Hydrogène.

IV- ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques x_j, y_j, z_j , mais le plus intéressant pour nous les chimistes est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. A cet effet, on décrit la structure par ses longueurs de liaisons, angles de valence ainsi que les angles de torsion.

IV-1 Longueur de liaison chimique

Soient $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ les différences de coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la figure ci-dessous; le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. \vec{AB} sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ et les coordonnées absolues $a\Delta X, b\Delta Y, c\Delta Z$ (figure IV.1).



La longueur de la liaison AB est donnée par:

$$AB^2 = a^2 (\Delta X)^2 + b^2 (\Delta Y)^2 + c^2 (\Delta Z)^2 + 2 ab \Delta X \Delta Y \cos \gamma + 2 bc \Delta Y \Delta Z \cos \alpha + 2 ca \Delta Z \Delta X \cos \beta \quad (\text{IV.1})$$

IV.2 Angle de valence

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (figure IV.2), le produit scalaire entre deux vecteurs \vec{AB} et \vec{AC} est donnée par:

$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = AB \cdot AC \cdot \cos \gamma$$

$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C$$

$\Delta X_B, \Delta Y_B, \Delta Z_B$ sont les coordonnées de AB.

$\Delta X_C, \Delta Y_C, \Delta Z_C$ sont les coordonnées de AC.

L'angle de valence $\hat{BAC} = \gamma$ est donnée par:

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C}{AB \cdot AC}$$

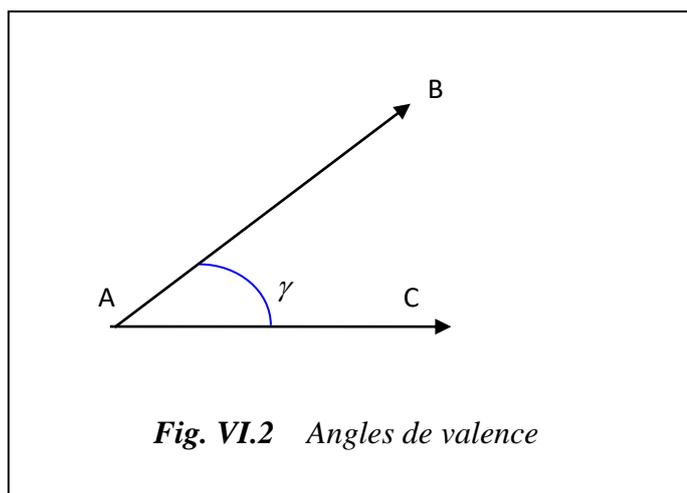


Fig. VI.2 Angles de valence

IV.3 Angle de torsion

Dans la description des molécules, on fait souvent intervenir l'angle de torsion : dans une chaîne d'atomes A, B, C, D, l'angle de torsion est l'angle dièdre entre les plans ABC et BCD.

Pour déterminer l'angle de torsion, on peut chercher l'angle entre les normales aux plans ABC et BCD. Ces normales sont obtenues en effectuant les produits vectoriels $AB \wedge BC$ et $CD \wedge BC$. On peut aussi utiliser la relation métrique dans le triangle AEF :

$$\cos \varphi = (AE^2 + EF^2 - AF^2) / 2.AE.AF$$

On a aussi : $AE = l_{12} \sin \theta_2$

$$EF = l_{34} \sin \theta_3$$

$$AF^2 = AD^2 - DF^2 = l_{14}^2 - DF^2$$

$$DF = EB + BC + DH$$

$$\cos \varphi = \frac{l_{12}^2 + l_{23}^2 + l_{34}^2 - l_{41}^2 - 2l_{12}l_{23} \cos \theta_2 - 2l_{23}l_{34} \cos \theta_3 + 2l_{12}l_{34} \cos \theta_2 \cos \theta_3}{2l_{12}l_{34} \sin \theta_2 \sin \theta_3}$$

On appelle angle de torsion, l'angle de rotation avec lequel la molécule tourne autour d'une liaison chimique (Figure IV.3).

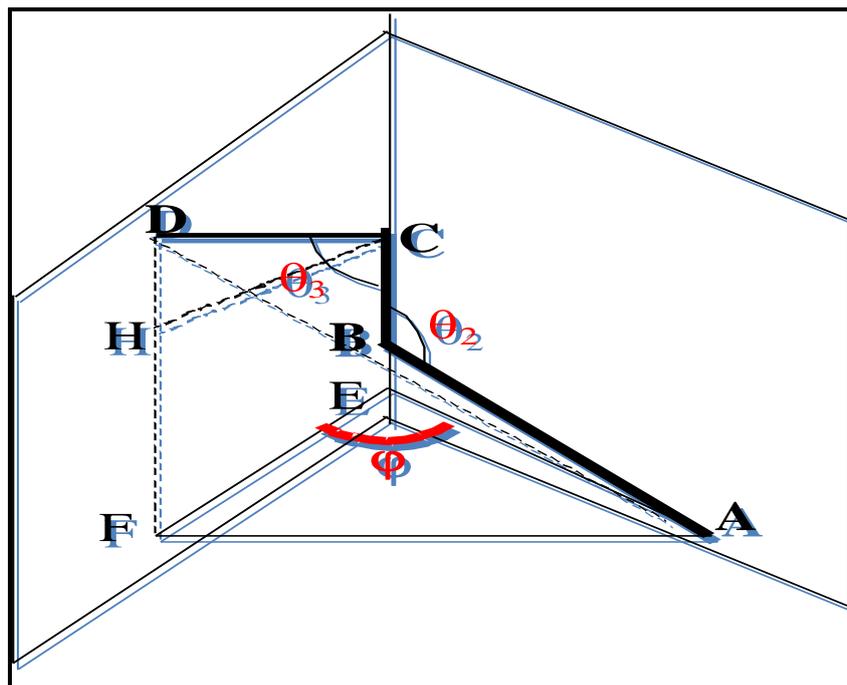


Figure. IV.3 Angles de torsion

Le calcul des distances interatomiques, des angles de valence et de torsion a été effectué à l'aide du programme SHELXL 97 [40].

Les distances interatomiques, les angles de valence et Les angles de torsion sont résumés respectivement dans les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3, avec leurs erreurs.

Tableau IV.1. Les distances inter atomiques (Å) des atomes non hydrogène

Atome 1	Atome 2	Distance
S1	C8	1.7516(2)
S1	C10	1.7487(4)
S2	C10	1.6278(3)
O3	C9	1.2145(2)
O4	C16	1.3642(3)
O4	C17	1.4473(3)
O1	N1	1.2262(4)
O2	N1	1.2279(3)
N2	C9	1.3973(3)
N2	C10	1.3880(2)
N2	C11	1.4352(3)
N1	C3	1.4735(4)
C1	C2	1.3954(3)

<i>C1</i>	<i>C6</i>	<i>1.3900(3)</i>
<i>C2</i>	<i>C3</i>	<i>1.3807(4)</i>
<i>C3</i>	<i>C4</i>	<i>1.3804(3)</i>
<i>C4</i>	<i>C5</i>	<i>1.3868(3)</i>
<i>C5</i>	<i>C6</i>	<i>1.3968(4)</i>
<i>C6</i>	<i>C7</i>	<i>1.4720(4)</i>
<i>C7</i>	<i>C8</i>	<i>1.3345(3)</i>
<i>C8</i>	<i>C9</i>	<i>1.4939(4)</i>
<i>C11</i>	<i>C12</i>	<i>1.3740(3)</i>
<i>C11</i>	<i>C16</i>	<i>1.4018(3)</i>
<i>C12</i>	<i>C13</i>	<i>1.3915(3)</i>
<i>C13</i>	<i>C14</i>	<i>1.3830(3)</i>
<i>C14</i>	<i>C15</i>	<i>1.3842(3)</i>
<i>C15</i>	<i>C16</i>	<i>1.4036(3)</i>
<i>C17</i>	<i>C18</i>	<i>1.4973(3)</i>

Figure.IV.4 : Représentation d'ARNO avec le système de numérotation des atomes Employés et les distances interatomiques

Tableau IV.2 Les angles de valence

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
C8	S1	C10	93.12 (13)
C16	O4	C17	117.89 (2)
C9	N2	C10	116.9 (2)
C9	N2	C11	120.9 (2)
C10	N2	C11	122.1(2)
O1	N1	O2	124.09 (3)
O1	N1	C3	118.2 (3)
O2	N1	C3	117.72 (3)
C2	C1	C6	121.74 (3)
C1	C2	C3	117.80 (3)
N1	C3	C2	118.2 (3)
N1	C3	C4	119.5 (3)
C2	C3	C4	122.3 (3)
C3	C4	C5	118.6 (3)
C4	C5	C6	121.3 (3)
C1	C6	C5	118.3 (3)
C1	C6	C7	123.1 (3)
C5	C6	C7	118.6 (3)
C6	C7	C8	128.7 (3)
S1	C8	C7	128.6 (2)
S1	C8	C9	109.5 (2)
C7	C8	C9	121.7 (3)
O3	C9	N2	122.7 (3)
O3	C9	C8	127.2 (3)
N2	C9	C8	110.1 (2)
S1	C10	S2	121.97 (2)
S1	C10	N2	110.2 (2)
S2	C10	N2	127.8 (2)
N2	C11	C12	120.9 (2)
N2	C11	C16	117.7 (2)
C12	C11	C16	121. 3 (3)
C11	C12	C13	119.8 (3)
C12	C13	C14	119.4 (3)
C13	C14	C15	121.4 (3)
C14	C15	C16	119.5 (3)
O4	C16	C11	116.03 (2)
O4	C16	C15	125.6(2)
C11	C16	C15	118.57(2)
O4	C17	C18	106.61(2)

Figure.IV.5 : *Représentation d'ARNO avec le système de numérotation des atomes employés et les angles de valence*

Tableau IV.3. Les angles de torsion

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Torsion (°)
C10	S1	C8	C7	170.6 (3)
C10	S1	C8	C9	-3.76 (2)
C8	S1	C10	S2	-175.68 (19)
C8	S1	C10	N2	4.00 (2)
C17	O4	C16	C11	-177.42 (3)
C17	O4	C16	C15	3.24 (4)
C16	O4	C17	C18	176.1 (3)
C10	N2	C9	O3	-178.2 (3)
C10	N2	C9	C8	0.4 (3)
C11	N2	C9	O3	3.77 (4)
C11	N2	C9	C8	-177.8 (2)
C9	N2	C10	S1	-3.22 (3)
C9	N2	C10	S2	176.4 (2)
C11	N2	C10	S1	174.9 (19)
C11	N2	C10	S2	-5.5(4)
C9	N2	C11	C12	-99.2(3)
C9	N2	C11	C16	79.6 (3)
C10	N2	C11	C12	82.8(4)
C10	N2	C11	C16	-98.4(3)
O1	N1	C3	C2	-162.2(3)
O1	N1	C3	C4	18. 2(4)
O2	N1	C3	C2	18.00(4)
O2	N1	C3	C4	-161.6(3)
C6	C1	C2	C3	0.41(6)
C2	C1	C6	C5	0.41(5)
C2	C1	C6	C7	179.9(3)
C1	C2	C3	N1	-180.00(3)
C1	C2	C3	C4	-0.59(5)
N1	C3	C4	C5	179.3(3)
C2	C3	C4	C5	-0.2(4)
C3	C4	C5	C6	1.00(5)
C4	C5	C6	C1	-1.1(5)
C4	C5	C6	C7	179.4(3)
C5	C6	C7	C8	-159.75(3)
C6	C7	C8	S1	3.97(5)
C6	C7	C8	C9	177.5(3)
S1	C8	C9	O3	-178.2(3)
S1	C8	C9	N2	2.62(3)
C7	C8	C9	O3	6.3(5)
C7	C8	C9	N2	-172. 2(3)
N2	C11	C12	C13	179.31(3)
C16	C11	C12	C13	0.63(5)
N2	C11	C16	O4	-0.80(4)

A partir des résultats de l'analyse structurale, on remarque qu'ils sont comparables à ceux donnés dans la littérature (voir Tableau de l'annexe) à savoir :

- La valeur moyenne des liaisons aromatiques est de 1.39Å.

Nous rappelons que la longueur de la liaison carbone hydrogène a été fixé à la valeur théorique 1.08, et pour le groupement méthyle 1.09Å.

La figure IV.7 donne les ellipsoïdes d'agitation thermique anisotrope des différents atomes de la molécule.

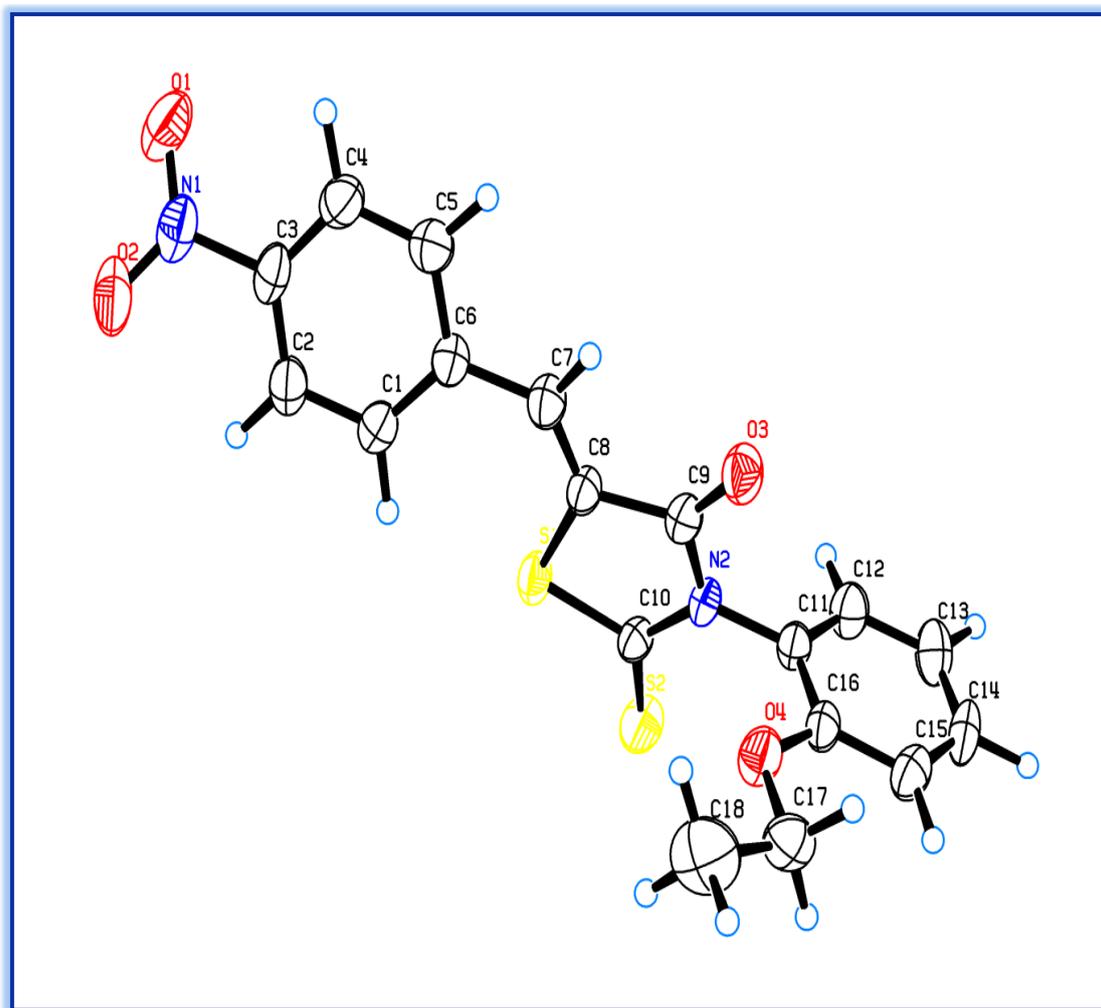


Fig. IV.7 : Représentation tridimensionnelle de la molécule $C_{18}H_{14}N_2S_2O_4$ avec les ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes de la molécule. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

La projection de la maille suivant le plan (010) donne une image lisible de la molécule à trois dimensions de l'espace. Cette projection est représentée sur la figure IV.8.

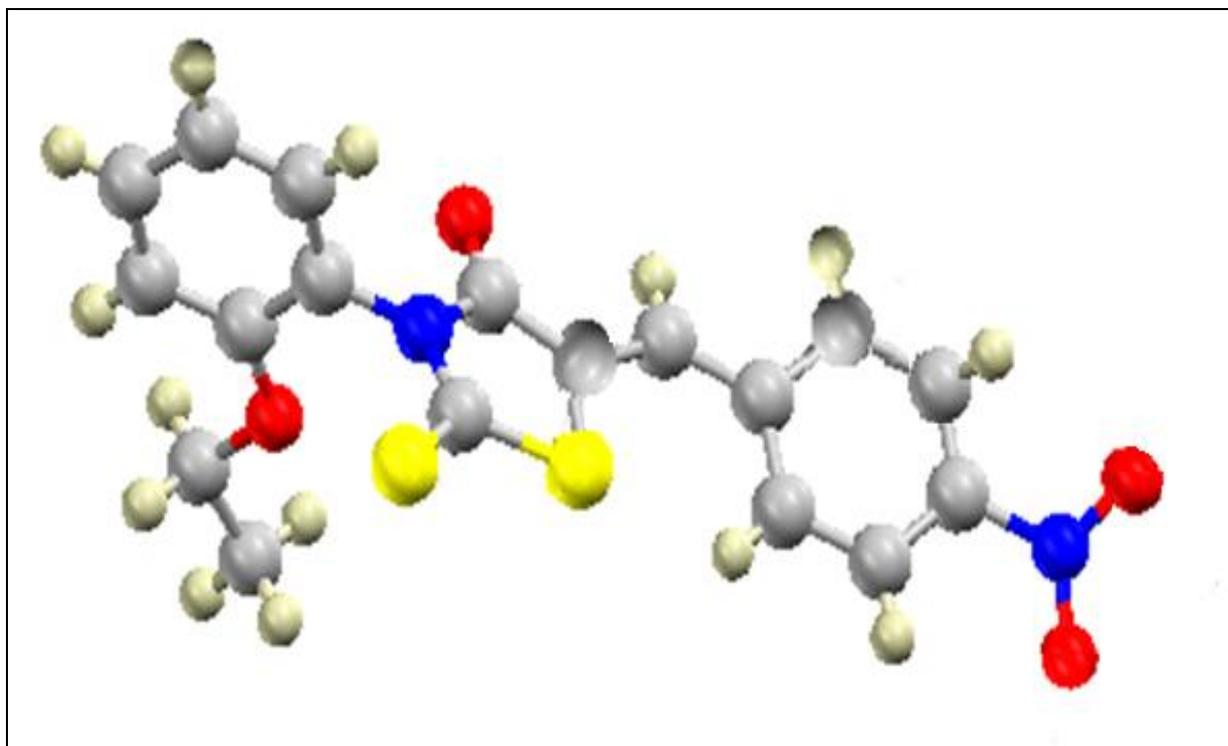


Fig. IV.8 : Vue perpendiculaire au plan (010)

IV.4 Liaison d'hydrogène

Les atomes H ont été placés dans leurs positions théoriques avec une longueur de liaison de 1,08 Å pour les liaisons C – H des deux cycles benzéniques et de 1.09 Å pour les autres liaisons C – H.

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes sont au nombre neuf (Tableau IV.6). Dans le cristal ARNO, il y a deux molécules dans la maille dans un système triclinique.

Tableau IV.6 : Différentes liaisons hydrogène possibles

<i>D</i> – <i>H</i> (Å)	<i>D</i> – <i>A</i> (Å)	<i>H</i> – <i>A</i> (Å)	<i>D</i> – <i>H</i> ... <i>A</i> (°)
<i>C1</i> – <i>H1</i> 1.056(.029)	<i>C1</i> ... <i>S1</i> (0) 3.194(.003)	<i>H1</i> ... <i>S1</i> (0) 2.508(.030)	<i>C1</i> – <i>H1</i> ... <i>S1</i> (0) 121.87 (2.67)
<i>C2</i> – <i>H2</i> 1.062(.046)	<i>C2</i> ... <i>O2</i> (0) 2.721(.005)	<i>H2</i> ... <i>O2</i> (0) 2.451(.033)	<i>C2</i> – <i>H2</i> ... <i>O2</i> (0) 92.97 (2.91)
<i>C4</i> – <i>H4</i> 1.081(.025)	<i>C4</i> ... <i>O1</i> (0) 2.759(.005)	<i>H4</i> ... <i>O1</i> (0) 2.476(.041)	<i>C4</i> – <i>H4</i> ... <i>O1</i> (0) 93.33 (2.40)
<i>C7</i> – <i>H7</i> 1.005(.040)	<i>C7</i> ... <i>O3</i> (0) 2.936(.004)	<i>H7</i> ... <i>O3</i> (0) 2.604(.032)	<i>C7</i> – <i>H7</i> ... <i>O3</i> (0) 99.09 (2.70)
<i>C2</i> – <i>H2</i> 1.062(.046)	<i>C2</i> ... <i>O3</i> (1) 3.277(.006)	<i>H2</i> ... <i>O3</i> (1) 2.835(.055)	<i>C2</i> – <i>H2</i> ... <i>O3</i> (1) 105.18 (3.03)
<i>C2</i> – <i>H2</i> 1.062(.046)	<i>C2</i> ... <i>O4</i> (1) 3.801(.005)	<i>H2</i> ... <i>O4</i> (1) 2.903(.045)	<i>C2</i> – <i>H2</i> ... <i>O4</i> (1) 142.57 (2.86)
<i>C4</i> – <i>H4</i> 1.081(.025)	<i>C4</i> ... <i>O2</i> (2) 3.823(.004)	<i>H4</i> ... <i>O2</i> (2) 2.934(.029)	<i>C4</i> – <i>H4</i> ... <i>O2</i> (2) 139.72 (2.21)
<i>C7</i> – <i>H7</i> 1.005(.040)	<i>C7</i> ... <i>O3</i> (3) 3.267(.004)	<i>H7</i> ... <i>O3</i> (3) 2.567(.032)	– <i>H7</i> ... <i>O3</i> (3) 126.61 (2.33)
<i>C12</i> – <i>H12</i> 1.032(.044)	<i>C12</i> ... <i>O1</i> (4) 3.753(.005)	<i>H12</i> ... <i>O1</i> (4) 2.992(.033)	<i>C12</i> – <i>H12</i> ... <i>O1</i> (4) 131.19 (2.62)
<i>C13</i> – <i>H13</i> 1.017(.035)	<i>C13</i> ... <i>O2</i> (5) 3.385(.005)	<i>H13</i> ... <i>O2</i> (5) 2.718(.039)	<i>C13</i> – <i>H13</i> ... <i>O2</i> (5) 123.30 (2.75)
<i>C14</i> – <i>H14</i> 1.038(.026)	<i>C14</i> ... <i>O2</i> (5) 3.372(.005)	<i>H14</i> ... <i>O2</i> (5) 2.689(.035)	<i>C14</i> – <i>H14</i> ... <i>O2</i> (5) 123.25 (2.45)
<i>C15</i> – <i>H15</i> 1.072(.042)	<i>C15</i> ... <i>S2</i> (6) 3.909(.004)	<i>H15</i> ... <i>S2</i> (6) 2.875(.038)	<i>C15</i> – <i>H15</i> ... <i>S2</i> (6) 162.19 (2.46)

D : Donneur*A* : Accepteur**Les positions équivalentes :**

- (0) x, y, z
- (1) x+1,+y,+z
- (2) -x+2,-y+2,-z+1
- (3) -x,-y+1,-z+1
- (4) -x+1,-y+1,-z+1
- (5) x-2,+y-1,+z
- (6) -x-1,-y,-z

Les différentes liaisons hydrogène possibles dans le composé ARNO sont représentées sur la figure IV.8 par des traits discontinus. Ces liaisons sont responsables de l'empilement moléculaire dans la maille élémentaire.

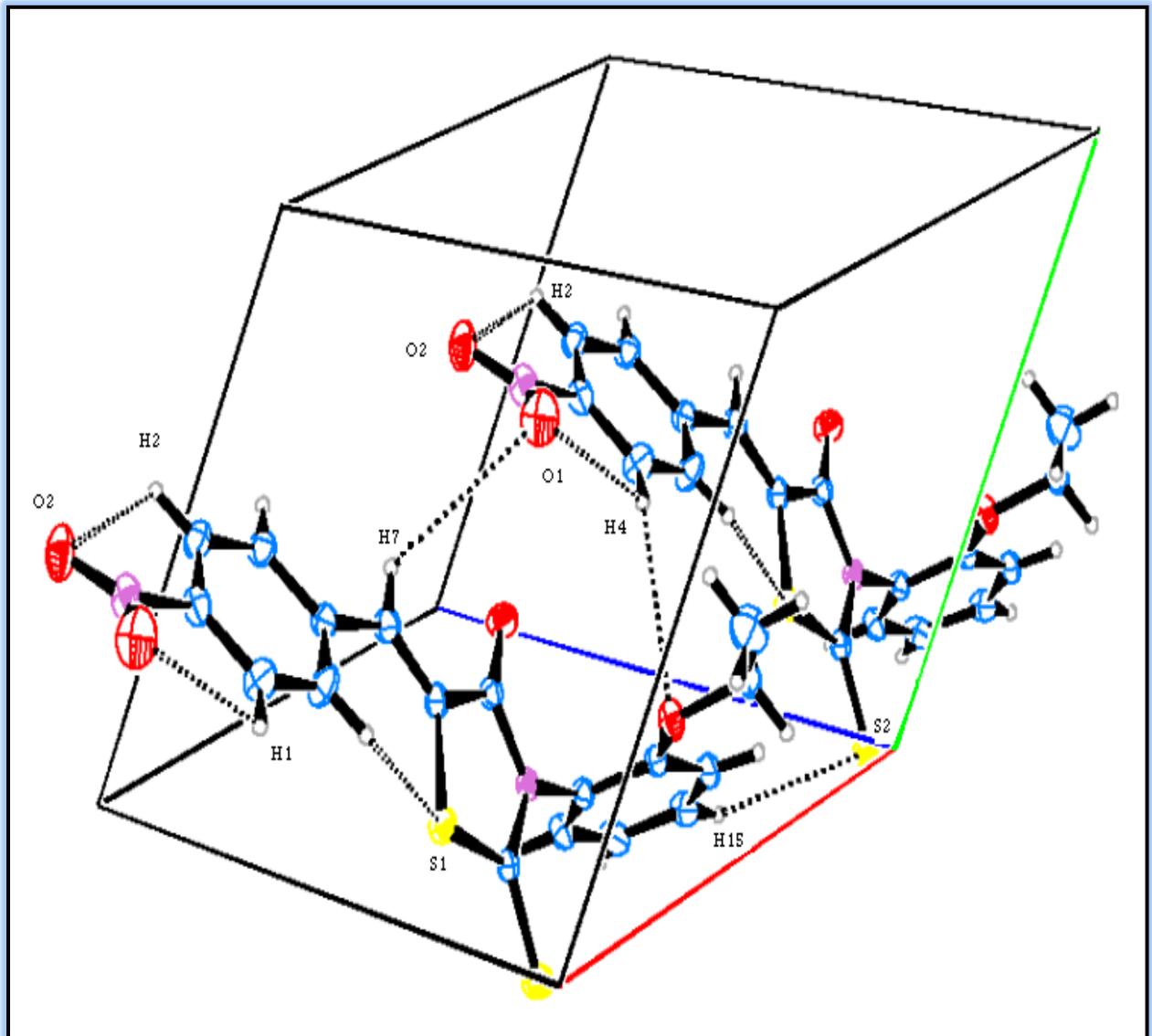


Figure IV.8 : Représentation des liaisons hydrogènes.

IV-5 Empilement moléculaire cristallin :

La figure IV.9 illustre l'empilement moléculaire dans la maille. Cette représentation montre qu'il y a deux molécules par maille ce qui confirme que notre groupe d'espace est bien $P\bar{1}$ avec deux molécules par maille. Les deux positions sont symétriques l'une par rapport à l'autre.

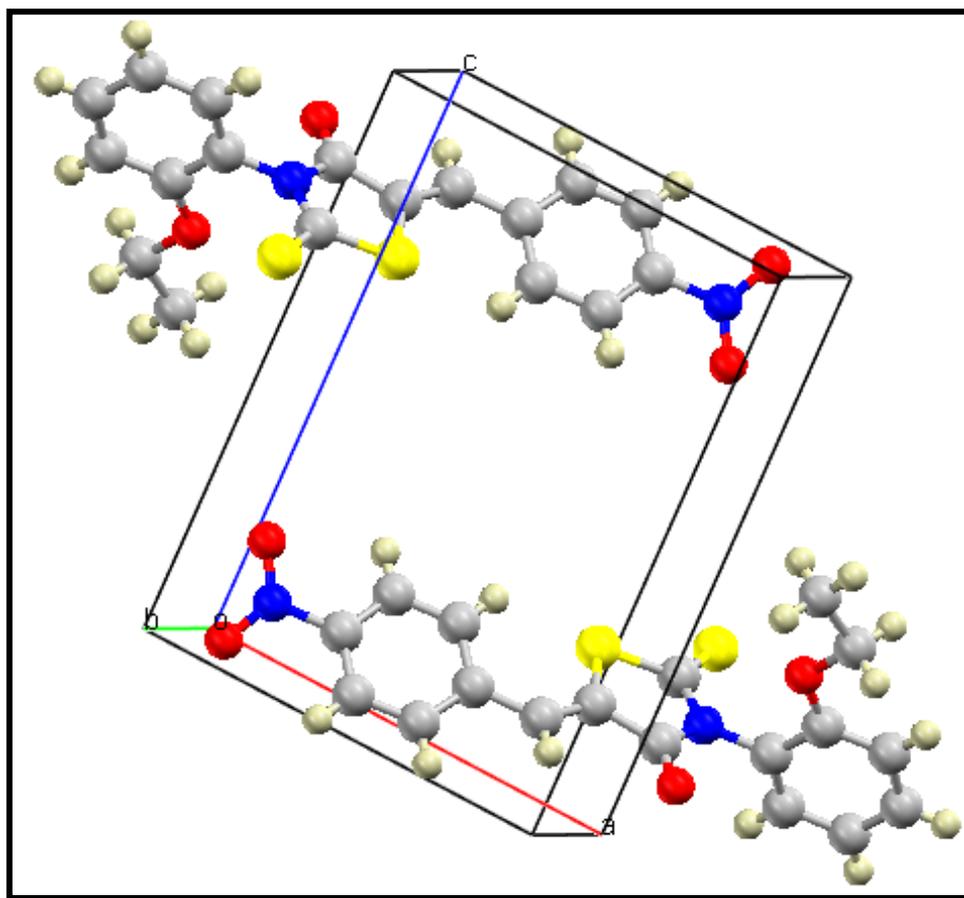


Figure IV.9 Empilement de la molécule ARNO dans la maille cristalline

Ces résultats attestent de la qualité du spectre et l'efficacité des modèles utilisés lors de la résolution et l'affinement structural.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but la détermination de la structure absolue de la molécule *5-(p-nitrobenzylidène)-2-thioxo-3-N(o.OEthylphénylthiazoline-4-one)* de formule chimique $C_{18}H_{14}N_2S_2O_4$ connue sous l'acronyme « ARNO » d'une part, et d'autre part l'affinement des paramètres structuraux à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

Nous avons montré que la résolution structurale 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. Par la suite, ces intensités diffractées obtenues seront traitées soigneusement à l'aide des différents programmes. Pour cela, nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités en tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures (Lorentz-Polarisation, extinction,...), nous avons abouti aux modules des facteurs de structure lesquels interviennent à la résolution et l'analyse structurale de la molécule.

Pour la résolution structurale, le recours à un modèle mathématique est indispensable pour le calcul des phases, car à partir de ces valeurs on construit la distribution électronique et ces maxima correspondent aux positions des différents atomes de la molécule.

Aussi, nous avons effectué l'affinement par la méthode des moindres carrés qui était très efficace pour l'ajustement d'un modèle théorique sur un ensemble d'observables.

Au stade de l'analyse structurale, nous avons utilisé le programme SHELXL, pour calculer les distances interatomiques et les angles de valence et de torsion entre les différents atomes de la molécule.

Les longueurs des liaisons ainsi que les angles de valence obtenues par l'analyse structurale sont en bon accord avec les distances et les angles théoriques. Ceci témoigne de la qualité de la structure retenue.

L'ambition sous-jacente à ce travail, au delà de la détermination structurale est l'étude par diffraction des rayons X de l'analyse de la densité électronique précise expérimentale et dynamique afin de remonter aux propriétés optiques non linéaires de la molécule ARNO, à savoir les charges nettes atomiques, le moment dipolaire, la polarisabilité et hyperpolarisabilité quadratique.

Les programmes utilisés pour le traitement d'une structure :

Cette partie décrit les programmes informatiques utilisés. Ces logiciels sont cités depuis la sélection du cristal jusqu'à l'obtention de sa géométrie; ce sont par ordre:

- ✓ **ENRAF NONIUS CAD4 software**: collecte des données.
- ✓ **ENRAF NONIUS CAD4 software**: recherche et affinement de la maille.
- ✓ **SHELXS97 (1997), Sheldrick** : résolution de la structure.
- ✓ **SHELXL97(1997), Sheldrick** : affinement de la structure.
- ✓ **ORTEP (1997), Johnson**: dessin de la molécule.
- ✓ **PLUTO (1990), Motherwell & Clegg** : dessin de la molécule.

1. Présentation des programmes appliqués dans le traitement des données brutes :

- **Programme CAD4tape :**

Ce programme décode les données de l'enregistrement. Il produit un fichier nommé (ARNO.RAW) contenant les réflexions de Bragg et leurs intensités correspondantes (ARNO.HKL).

- **Programme REFPK :**

Ce programme examine et analyse les profils des réflexions. Son exécution nécessite un fichier fourni par l'utilisateur (REFPK.DAT). Ce dernier fichier contient les informations suivantes :

1. TITRE: titre attribué au fichier résultats.
2. FILE2: nom du fichier des résultats.
3. Paramètres de la maille : a, b, c ; α , β , γ .
4. DIFF(A): type de diffractomètre (CAD4 NONIUS).
5. TARGET : type du tube à rayons X (M_o).
6. MONOCR: nature du monochromateur (graphite).

- **Programme BGLP :**

A ce niveau, on effectue la correction de Lorentz- Polarisation, soustraction du bruit de fond et calcul de l'intensité nette intégrée. Ce programme utilise les résultats de l'exécution de l'étape précédente et ne nécessite aucun fichier de données supplémentaire.

- **Programme scale3 :**

Ce programme permet de corriger les intensités des réflexions par rapport à la croissance du faisceau incident au cours du temps. Le lancement du programme SCALE3 nécessite la présence du fichier SCALE3.DAT dont le contenu est le suivant:

1. TITLE : décodage des données du composé: ARNO.
2. FILE1 : nom du fichier contenant les réflexions.
3. FILE2 : nom du fichier des résultats.
4. VARIABLES DE CONTRÔLE: permettent de mieux suivre l'exécution.

- **Programme SORTAV :**

Ce programme calcule la moyenne des réflexions équivalentes. Pour le lancement, l'utilisateur doit remplir le fichier SORTAV.DAT qui contient essentiellement les données suivantes:

1. TITLE : décodage des données du composé ARNO.
2. NFILE: nombre de fichiers contenant les réflexions.
3. FILE1 : nom du fichier contenant les réflexions.
4. GROUPE: groupe de symétrie, paramètres de la maille.

2. Présentation des programmes appliqués dans la résolution et l'affinement de la structure :

Au cours de la résolution et l'affinement de la structure d'ARNO, on a utilisé respectivement les deux programmes suivants:

- SHELXS [39].
- SHELXL [40].

L'exécution de chaque programme nécessite la présence de deux fichiers:

- **Fichier .INS :** Contenant les paramètres de contrôle ainsi que des données concernant la symétrie de la maille et les positions atomiques.
- **Fichier .h k l :** Contient l'ensemble des réflexions ($h k l$, F_o , $\sigma(F_o)$) avec $\sigma(F_o)$ est l'erreur commise sur F_o .

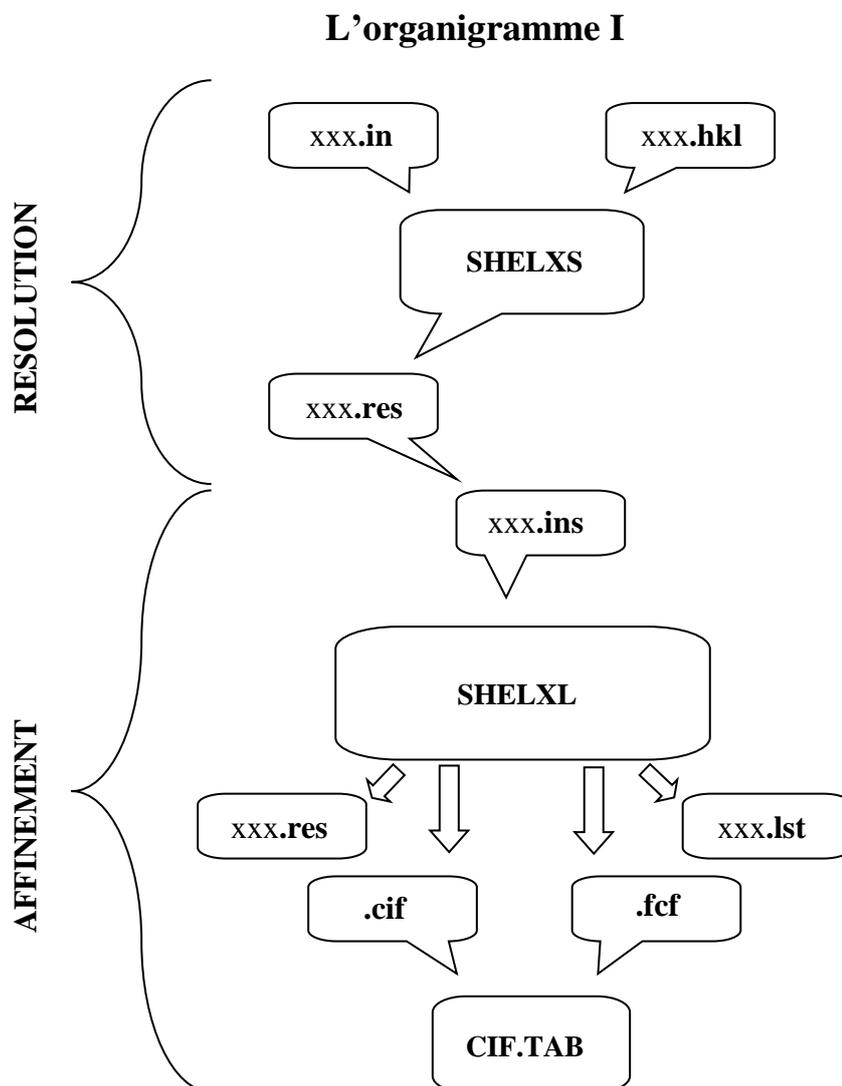
❖ L'accord entre SHELXS et SHELXL :

Le passage de la première étape concernant la résolution structurale à la seconde étape qui est l'affinement de la structure est résumé dans l'organigramme I.

On désigne par xxx le nom de la structure à résoudre. L'utilisateur doit fournir un fichier xxx.hkl contenant l'ensemble des réflexions observées. En premier lieu, on introduit le fichier xxx.hkl et le fichier xxx.ins. Ce dernier contient les paramètres de contrôle.

A la fin du traitement du premier modèle (SHELXS), il résulte un fichier xxx.res, qui maintient la meilleure structure obtenue. Celle-ci est assez grossière ou incomplète, elle peut être améliorée avec le programme SHELXL. Donc l'exécution de ce dernier nécessite le même type de fichiers employés au cours de la première procédure. Le fichier xxx.res est utilisé comme fichier xxx.ins après certaines modifications.

Un résumé du progrès de l'affinement est donné dans la liste xxx.lst; et comme résultat de ce traitement, on obtient le fichier.CIF pour l'archive et un autre pour les données de réflexions nommé xxx.fcf.



❖ **Définition des différentes instructions utilisées dans le fichier .ins :**

TITL : Titre attribué à la structure étudiée.

CELL : Longueur d'onde (λ) et les paramètres de la maille élémentaire (a, b, c ; α , β , γ).

ZERR: Nombre de molécules dans la maille et les erreurs affectées à chaque paramètre.

LATT: Type du réseau et la centrosymétrie affectée d'un signe (+) ou de la, non centrosymétrie affectée d'un signe (-).

SYMM : Carte de symétrie engendrée par les différents éléments de symétrie du groupe considéré.

SFAC : Type d'atomes contenus dans la maille. L'ordre de leur introduction est important, le premier atome portera le numéro 1 et le second le numéro 2 et ainsi de suite.

UNIT : Nombre d'atomes dans la maille; il faut respecter l'ordre précisé précédemment.

L.S : Nombre de cycles d'affinement (Least-squares).

OMIT : Supprimer les mauvaises réflexions.

ANIS : Introduction du caractère anisotrope.

FVAR : facteur d'échelle.

WGHT : pondération affectée à chaque réflexion.

AFIX : Fixer les positions atomiques (pour générer les hydrogènes).

HFIX : fixer les atomes d'hydrogènes.

HKLF : Lire les paramètres h, k, l, F_o , $\sigma(F_o)$.

BOND : calcul des distances et des angles.

PLAN : dessin de la molécule.

DFIX : contraintes sur les distances.

END: dernière instruction.

Après la résolution structurale, nous avons utilisé le programme 'PLUTO' pour avoir le dessin de notre molécule.

❖ *Le programme PLUTO avec les définitions des différentes instructions utilisées dans ce fichier:*

LABEL ALL : mettre le nom de tous les atomes.

UNLABEL H: ne pas mettre le nom des atomes d'hydrogènes.

COLR O RED S YELLOW H BLUE: Choix des couleurs.

VIEW XO XROT 95 YROT 185: projection selon l'axe X.

RADHATOMS S 1.04 O 0.66 C 0.77 H 0.37: diamètre des atomes.

RADII BONDS ALL .03 5 : mettre les liaisons.

❖ *Le facteur de diffusion atomique et les distances interatomiques :*

1 – Les distances interatomiques :

Type de liaison		Longueur (Å)
C - C	$Sp^3 - Sp^3$	1.53
	$Sp^3 - Sp^2$	1.50
	$Sp^3 - Sp^1$	1.46
	$Sp^2 - Sp^2$	1.45
	Aromatique	1.39
	$C_{ar} - Sp^2$	1.47
	$C_{ar} - C_{heterocycle}$	1.49
C = C	>C=C	1.33
C - N	$Sp^3 - Sp^3$	1.47
	$Sp^2 - Sp^2$	1.36
C - O	R-O-R	1.43
	RCO-OR	1.34
	RCOO-R	1.44
C = O	>C=O	1.20
C - S	Sp^3-S	1.75
C = S		1.61
C - H	Sp^3-H	1.09
	$C_{ar}-H$	1.08

N – O	Sp ² -H	1.07
	>N-O-	1.36
	N _{Sp²} -O-C	1.42
	-NO ₂	1.22

2 - Le facteur de diffusion atomique : pour les atomes H, C, N, O et S en fonction $\sin\theta/\lambda$

(International Tables for X-ray Crystallography, 1999, Vol. C).

$(\sin\theta/\lambda)$ (\AA^{-1})	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>H</i>	<i>S</i>
0	6.000	7.000	8.000	1.000	16.000
0.01	5.99	6.991	7.992	0.998	15.979
0.02	5.958	6.963	7.967	0.991	15.915
0.03	5.907	6.918	7.926	0.98	15.809
0.04	5.837	6.856	7.863	0.966	15.665
0.05	5.749	6.776	7.798	0.947	15.484
0.06	5.645	6.682	7.712	0.925	15.271
0.07	5.526	6.574	7.612	0.9	15.030
0.08	5.396	6.453	7.501	0.872	14.764
0.09	5.255	6.321	7.378	0.842	14.478
0.1	5.107	6.18	7.245	0.811	14.177
0.11	4.952	6.03	7.103	0.778	13.865
0.12	4.794	5.875	6.945	0.744	13.546
0.13	4.633	5.714	6.798	0.71	13.224
0.14	4.472	5.551	6.637	0.676	12.902
0.15	4.311	5.385	6.472	0.641	12.583
0.16	4.153	5.218	6.304	0.608	12.270
0.17	3.998	5.051	6.134	0.574	11.964
0.18	3.847	4.886	5.964	0.542	11.668
0.19	3.701	4.723	5.793	0.511	11.382
0.2	3.56	4.563	5.623	0.481	11.109
0.22	3.297	4.254	5.289	0.424	10.598
0.24	3.058	3.963	4.956	0.373	10.138
0.25	2.949	3.825	4.808	0.35	9.927
0.26	2.846	3.693	4.655	0.328	9.727
0.28	2.658	3.445	4.363	0.287	9.363
0.3	2.494	3.219	4.089	0.251	9.039
0.32	2.351	3.014	3.834	0.22	8.752
0.34	2.227	2.831	3.599	0.193	8.494
0.35	2.171	2.747	3.489	0.18	8.376
0.36	2.12	2.667	3.383	0.169	8.262
0.38	2.028	2.522	3.186	0.148	8.051
0.40	1.948	2.393	3.006	0.13	7.856
0.42	1.88	2.278	2.844	0.115	7.673
0.44	1.821	2.178	2.697	0.101	7.501
0.45	1.794	2.132	2.629	0.095	7.417
0.46	1.77	2.089	2.564	0.09	7.335
0.48	1.725	2.011	2.445	0.079	7.174
0.5	1.685	1.942	2.338	0.071	7.017
0.55	1.603	1.802	2.115	0.053	6.633
0.6	1.537	1.697	1.964	0.04	6.254
0.65	1.479	1.616	1.816	0.031	5.877
0.7	1.426	1.551	1.714	0.024	5.505
0.8	1.322	1.445	1.568	0.015	4.790
0.9	1.219	1.353	1.463	0.01	4.138
1	1.114	1.256	1.377	0.007	3.57
1.1	1.02	1.172	1.298	1.005	3.092
1.2	0.914	1.09	1.221	0.003	2.699
1.3	0.822	1.004	1.145	0.003	2.384
1.4	0.736	0.921	1.07	0.002	2.133
1.5	0.659	0.843	0.997	0.001	1.935
1.6	0.588	0.769	0.926		1.779
1.7	0.525	0.7	0.857		1.655
1.8	0.468	0.636	0.792		1.557
1.9	0.418	0.578	0.731		1.477
2	0.373	0.525	0.674		1.411
2.5	0.216	0.324	0.443		1.182
3	0.13	0.204	0.292		1.009

Références bibliographiques

- [1] V.Smokal, B.Derkowska, R.Czapliki, O.Krupka, A.Kolendo, B.Sahraoui, International Journal Of optical materials 112, 517-518, 2009.
- [2] Delhaes L., Clerac R., *Adv. Mater.*, 9, 1997, 1052.
- [3] Hantzsch, A. ; *Ann J.Org. Chem.* 31, 1983, 249.
- [4] Baudrion ,C. ; thèse de doctorat Université d'Aix-Marseille, France, 1991.
- [5] R. H. Blessing; *Crys. Rev.*, 1, 1987, 3-58.
- [6] M. Souhassou, C. Lecomte, R. H. Blessing, A. Aubry, M. M. Rohmer, R. Wiest, M. Benard, M. Marraud, *Acta Cryst.* B47, 1991, 253.
- [7] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peter, and G. Weinreich (1961)
- [8] J. Badan, R. Hierle, A. Perigaud and P. Vidakovic "Growth and characterization of molecular crystals", p.287, Eds D. Schemla and J. Zyss, Academic Press (New York, 1997).
- [9] Non linear optical and electroactive polymers Eds P. N. Prasad and D. R. Fulrich, Plenum Press (New York, 1998).
- [10] Optical Non linearities and Instabilities in Semi conductors " Eds H. HUAG", Academic Press (London, 1998).
- [11] Y. R. Shen The principles of Non linear optics Wiley and Sons (New York, 1994).
- [12] J. Zyss and D. S. Chemla " Non linear optical properties of organic molécules and cystals", p.29, Eds. D. S. Chemla and J. Zyss, Academic Press (New York, 1997).
- [13] D. J. Williams, *Angew. Chem. Eds.*, N°23, p.690, (1994)
- [14] G. F. Lipscomb, A. F. Garito and R. S. Narang, *J. Appl. Phys.*, N°75 (3), p.1509 (1991).
- [15] A. Yariv, and P. Yeh, *Optical waves in crystals*, Wiley, New York (2003)
- [16] B. Boulanger, and J. Zyss, *International Union of Cristallography*, Kluwert Academic, Dordrecht (2003).
- [17] B. Sahraoui, Propriétés optiques non linéaires Dans des nouveaux dérivés du tétrathiafulvalène, Thèse de l'Univers d'Angers, 239 (1996).
- [18] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.*, N°67, pp.446-457 (1977).
- [19] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, Academic Press Inc. (1992).

- [20] P. Becker; Computing in crystallography, Indian academy of science. India, 1980.
- [21] Bettahar, N. et F. Hamzaoui, Cours de cristallographie, édition ELBAYAN (2001).
- [22] S. Khriji, thèse de doctorat. Université des sciences et technologies de Lille, 1996.
- [23] A. Guelzim, thèse de doctorat. Université des sciences et technologies de Lille, 1985.
- [24] W. H. Zachariasen; Theory of X-Ray diffraction in crystals. Dover publication, New York. 23,558,1967.
- [25] R. Ouahes ; Eléments de Radiocristallographie. Office des publications universitaires. Alger. 1995.
- [26] C. G. Darwin phil. Mag, N°43, p.800, 1922.
- [27] P. P. Ewald Ann. Phys, N°54, 1971.
- [28] F. Dunsteller. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris - VI, 1981.
- [29] W. H. Zachariasen, Acta Cryst., 23,558, 1967.
- [30] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti ; Fundamentals of crystallography. IUCR, Oxford Science publications, 1998.
- [31] Manuel d'utilisation du diffractomètre CAD4, Enraf Nonius Delft, The Netherlands, 1984.
- [32] M. Muller Mémoire d'ingénieur C.N.A.M. Conservatoire national des arts et métiers. Lille, 1981.
- [33] L. E. Alexander, J. Appl. Phys., 21, pp.126-136, 1950.
- [34] N. Spielberg and J. Ladd. Acta. Cryst., 21, pp.103-118, 1966.
- [35] Smart, L E. Mook, Introduction à la chimie du solide, Masson, (1997).
- [36] M. F. C. Ladd, R. A Palmer; Structure determination by X-ray crystallography. 3^{ème} Edit, Plenum Press, New York, 1994.
- [37] W. Clegg; Crystal structure determination, Oxford science pub, 1998.
- [38] A Kelly, G. W. Groves, P. Kidd; Crystallography and crystal defects, John Wiley, England, 2000.
- [39] Sheldrick Shexs-97 Acta Cryst. A46 (1990) 467-473 direct methods, Acta Cryst. D49 (1997) 18-23 Patterson methods (SHELXS-97).
- [40] G.M.Sheldrick & T.R.Schneider. SHELXL: High-Resolution Refinement.
- [41] J. P. Eberhart; Analyse structurale et chimie des matériaux, Dunod, Paris, 1997.
- [42] J. D. Dunitz; X-Ray and the structure of organic molecules, Verlag Helvetica Chimica Acta; Switzerland, 1995.

Références non citées dans le texte :

1. A. Fkyerat , F.Baert .C.R. Acad. Sci. Paris, 317 , Série Ii , 1993, 1051-1057.
2. F. Hamzaoui , F.Baert And G.Wojcik Acta Cryst. (1996) .B52 , 159-164.
3. F.Hamzaoui , F.Beart And J.Zyss.J. Mater ,Chem , 6(7), 1996, 1123 – 1130.
4. K.N.Hirshfeld Theor .Chim .Acta 44, 129 (1977).
5. G.Wojcik, B. Jakubowski Et M. M. Szostak.Phys. Stat.Sol. (A) 134(1992).
6. M.S. Lehmann Et F.K. Larsen Acta Cryst. , 7,745-746 (1976).
7. R. H. Blessing. J.Appl. Cryst .22, 396 – 397 (1989).
8. M.S .Lehmann Et F.K. Larsen Acta Cryst , 7,488 (1974).
9. J.Labelle, W. Parrish Et J.Taylor Acta Cryst., 12, 561-467.
10. C.K .Johnoson . Ortep3 Raport O.R.Nl. 3794 , Oak National Laboratory , Tennessee (1997).
11. J. Giermanska , G.Wojcik , Y.Marqueton, C.Ecolivet . Journal of Raman spectroscopy .vol. 22, 375 -381. (1991).
- 12.Fodil Hamzaoui, Abelkader Chouaih, Philipe Lagant, Ouassila Belarbi And Gérard Vergoten, International Journal of Molecular Sciences 2006,7, 255-265.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

CHAPITRE II

Dispositif expérimental et traitement des données

Chapitre III
Chapitre III

Résolution
et

affinement de la structure
affinement de la structure

Chapitre IV
Chapitre IV

Analyse structurale
de
la molécule
la molécule

Références bibliographiques

ANNEXE

Conclusion générale

*Conclusion
générale*