UNIVERSITE ABD EL HAMID IBN BADIS MOSTAGANEM

Faculté Des Sciences Et De La Technologie

Département Génie Des Procèdes

N° D'ORDE :M……/2012

Mémoire Présenté Pour Obtenir Le Diplôme De

Magistère

En « Cristallographie & Modélisation Moléculaire »

Par

Mr Mékhatria Zine El Abidine

Détermination De La Densité De Charges Dans Un Composé Inorganique

Mémoire soutenu le : le 16 Janvier 2013

Membres du jury :

Président :	S.Bentata	Pr. Université de Mostaganem
Examinateur :	A.Ghomari	Pr. Université de Mostaganem
Examinateur :	A.Chouaih	M.C.A. Université de Mostaganem
Encadreur **:**	F.Hamzaoui	Pr. Université de Mostaganem

A mes chers parents

A ma petite famille

A mes frères et sœurs

A tous mes amis

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire C.E.A.2M à l'université de Mostaganem, sous la direction de monsieur ***F.Hamzaoui****, professeur à l'université de Mostaganem. Je lui exprime ma reconnaissance pour m'avoir accepté dans son équipe et d'avoir encadré mon travail de recherche pour le présent mémoire*

J'adresse mes vifs remerciements

A monsieur ***S.Bentata****, professeur 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.*

A monsieur ***A .Ghomari****, professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepter de juger ce travail. Je lui suis reconnaissant d'avoir témoigné un intérêt constant pour ce travail.*

A monsieur ***A.Chouiah****, maitre de conférences a l'université de Mostaganem pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail.*

Aussi, je tiens à remercier monsieur ***C.Tabti****, docteur à l'université de Mostaganem, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée.*

Mes remerciements s'adressent aussi a l'ensemble de mes camarades de promo ***M.youcef*** *;* ***S.Badredine*** *;* ***B.Nouredine*** *;* ***Z.Mahdi*** *et* ***D.Mokhtar****.*

Mekhatria Zine El Abidine

Sommaire

Introduction générale *3*
Chapitre 1 : Théorie de la détermination de structure *8*
I.1. Diffraction des rayons X *9*
I.1.1. Interaction des rayons X avec la matière *9*
I.1.2. Diffraction des rayons x par un cristal *9*
I.1.3. *La loi de Bragg* 10
I.1.4. *Conditions de Laue* 11
I.1.5. *Diffusion des rayons X par un électron* 12
I.1.6. *Fonction de densité électronique* 13
I.1.7. *Coefficient de diffusion atomique* 15
I.1.8. *Facteur de structure* 18
I.1.9. *Intensité des rayons diffractés* 20
I.1.10. *Corrections apportées aux intensités mesurées* 21
I.2. Modélisation moléculaire 31
I.2.1. *Equation de Schrödinger* 32
I.2.2. *Approximation de Born-Oppenheimer* 33
I.2.3. *L'approximation orbitale* 35
I.2.4. *La méthode de Hartree-Fock* 37
I.2.5. *Le choix de la base* 41
I.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 43
Chapitre 2 : Dispositif expérimental & traitement de données *48*
II.1. Le d*iffractomètre* 49
II.2. Choix du monocristal 57
II.3. Recherche de la maille 58
II.4. Enregistrement et collecte des données 60
II.5. Analyse du profil 63
II.6. Limites du pic, soustraction du bruit de fond et intégration du pic 64

Chapitre 3 : Analyse structurale du composé Potassium Zinc Triborate *66*

III.1. Résolution & affinement de la structure 67

III.1.1. Stratégie d'affinement 73

III.1.2. Résolution structurale du composé « Potassium Zinc triborate» 77

III.1.3. Affinement de la structure KZnB3O6 86

III.1.4. Analyse structurale 94

III.2. Modélisation moléculaire 106

III.3. Discussion des résultats 114

Chapitre 4 : Etude de la densité électronique *115*

IV.1. Formalisme mathématique 116

IV.1.1. Formalisme kappa 117

IV.1.2. Modèle multipolaire de la densité électronique 118

IV.1.3. Analyse du modèle de densité électronique 119

IV.2. Carte de densité électronique du « Potassium Zinc Triborate » à l'aide du programme « MoPro » 120

IV.2.1. Programme Mopro 120

IV.2.2. Affinement des paramètres structuraux 121

IV.2.3. Affinement KAPPA 122

IV.2.4 Affinement multipolaire 124

IV.2.5 Cartes de densité de déformation expérimentale du « $KZnB_3O_6$ » 128

Conclusion générale *1326*

Références bibliographiques *135*

ANEXE *138*

Introduction générale

Les cristaux ont toujours été une source de fascination par leurs formes géométriques naturelles, en particulier les gemmes et les pierres précieuses. Ils sont étudiés dès l'Antiquité par les grecs à qui on doit leur appellation, en effet le mot cristal tien son origine du mot grecque « *Krystallos* » crée par *Strabon* (58 avant J.-C). Au 1er siècle, Pline l'Ancien consacre une partie de son ouvrage « Histoire naturelle » à la description des minéraux. Vers la fin de la Renaissance, Johannes Kepler s'interroge sur la régularité des flocons de neige et suppose que leur formation provient d'un empilement compact régulier de constituants élémentaires.

La découverte des atomes au début du XXe siècle permet finalement de comprendre la nature des cristaux. On émet l'hypothèse que la forme des cristaux est définie par l'arrangement d'atomes sphériques qui en sont les constituants élémentaires.Il faudrait attendre l'an 1912 ; c'est adire dix sept ans âpres la découverte des rayons X par le physicien allemand *Wilhelm Conrad Röntgen* , pour voir naissance de *la* diffraction des rayons X et ce grâce au physicien *Max Von Laue*, qui dans une seule et brillante expérience a démontré à la fois la régularité de la structure interne des milieux cristallins et le caractère ondulatoire des rayons X. Les comptes rendus de ses expériences étaient lus avec un vif intérêt par deux physiciens anglais, William Henry Bragg et son fils, *William Lawrence*. Le jeune *Bragg* (Nobel de physique en 1915) a analysé l'expérience de *Laue* et il a réussi à définir l'ensemble particulier des conditions qui sont à l'origine de la diffraction. Ces travaux, joints à ceux de son père, ont permis la mise au point du spectromètre à rayons X en 1912. Ceci a ouvrent la voie à la détermination de la structure atomique des cristaux.

D'autres chercheurs vinrent apporter leurs contributions a l'épanouissement de cette science qu'est la cristallographie dont *Victor Goldschmidt, Carl Hermann ,Charles Mauguin* etc… qui se sont consacrés à l'étude des cristaux par des méthodes révolutionnaires qu'ils ont eux même développées.

L'amélioration au cours du XXe siècle des techniques de diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons, la construction de synchrotrons et de sources de neutrons à des fins scientifiques, a permis l'identification de millier de composés chimiques ,ce qui a contribué à l'essor de beaucoup de secteurs de l'industrie , dont l'industrie pharmaceutique qui doit a la cristallographie l'essentiel de ses découvertes dans son combat contre les différentes maladies.

De nombreuses techniques expérimentales s'offrent à L'étude de la structure tridimensionnelle des composés chimiques. En effet pour une caractérisation optimale on a

souvent recourt aux combinaisons de différentes techniques d'analyses pour avoir accès au maximum d'informations à divers degrés de précision. Il faut donc considérer les techniques comme complémentaires et non comme concurrentes et souvent, recourir à plusieurs d'entre elles plutôt qu'à une seule. Parmi ces techniques on peut citer la Spectroscopie Raman, la spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), la diffraction des électrons, la diffraction des neutrons etc…

Le principe de la diffraction des rayons X dans la détermination des structures cristallines, s'appuie sur le fait que lorsque la longueur d'onde de ces particules (photons) est voisine de l'Angström (10^{-10}m), elles sont diffractées par les réseaux cristallins qui jouent le rôle de fentes dont l'espacement est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde. L'analyse des clichés et spectres de diffraction permet de déterminer la structure cristalline.

Ce travail est maintenant entièrement automatisé grâce au développement fulgurant qu'a connu la microinformatique et les multiples programmes développés, c'est ce qu'on appelle la chimie assistée par ordinateur *« Computational Chemistry »*, c'est à dire le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur . Ses applications peuvent être de différentes natures, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique.

Le « Potassium Zinc triborate » de formule chimique brute « $KZnB_3O_6$ » qui fait l'objet de notre étude appartient comme on peut le remarquer à la famille des borates. En effet les Borates suscitent une attention particulière de la part des riches variétés de structures qu'elles peuvent former ainsi que leurs excellentes propriétés physicochimiques telles que la grande transmitance optique dont ils jouissent ou leur seuil de dommage élevé ainsi que leur bonne stabilité thermique et chimique. Au cours des 50 dernières années, plus d'un millier de nouveaux borates fonctionnels ont été trouvés, bon nombre parmi eux ont des propriétés optiques non linéaires, ou sont des matériaux luminescents, ou sont des cristaux à laser. Ces riches et diverses propriétés font des borates l'une des plus importantes classes de composés pour l'exploration de nouveaux matériaux fonctionnels.

On peut trouver Parmi les borates des cristaux de haute qualité dont on peut citer le « $YBa_3B_9O_{18}$ » qui est un matériau prometteur pour les imprimantes de disque laser, ou le « $LiSr_4B_3O_9$ »,composé à

propriétés optiques non linéaires très prometteuses , il cristallise dans le groupe d'espace cubique avec haute symétrie ; une caractéristique très répandue chez les borates.

Sur la base des structures de borate déjà découvertes, les chercheurs ont postulé plusieurs règles comme fondements pour la chimie structurale des borates:

- L'atome de bore se lie à trois ou quatre atomes d'oxygène pour former un triangle ou un tétraèdre BO_3 ou BO_4.
- Les groupes BO_3 et BO_4 peuvent se relier les uns aux autres par l'intermédiaire d'angles communs, par pas de bord de partage ou de face de partage;
- Les coins de partage des blocs BO forment les blocs de construction

La synthèse du « $KZnB_3O_6$ » est faite sous pression ambiante. Constitué à partir de polyèdres BO_4 ce composé reste stable jusqu'à son point de fusion. Ce ci démontre que la haute pression n'est pas une condition préalable indispensable pour la formation des BO_4 : donc l'hypothèse qui prétend que ce genre de composé n'est synthétisable que sous haute pression devrait être réexaminée.

Notre travail de mémoire consiste à étudier la structure ainsi que la répartition de la densité électronique du composé « $KZnB_3O_6$ » à partir d'un spectre réalisé par diffraction des rayons X à basse température. On a tenu à calculer théoriquement les paramètres de structure avec des méthodes de calcul quantique, pour ensuite les comparer aux résultats de l'expérience.

Dans le premier volet de notre mémoire on a tenu a présenté premièrement les fondements théoriques sur lesquelles repose la diffraction des rayons X sur monocristal ainsi que le formalisme mathématique qui les régisse, ensuite on est passé au calcul théorique ou on a exposé les deux théories sous lesquelles se feront nos calculs à savoir la méthode ***Hartree -Fock*** et la ***DFT(****Density Functional Theory).*

Le deuxième chapitre est consacré à l'expérimentation. On y présentera les différentes parties de l'ensemble diffarctometrique et les programmes informatiques utilisés pour l'obtention du fichier final « hkl » ainsi que l'indexation de spectre.

Dans la première partie du troisième chapitre on abordera la résolution et l'affinement de structure ou il est question de déterminer les paramètres structuraux du composé étudié tels que les distances interatomiques, les angles de valences et les angles de torsion. En seconde partie du même chapitre, on comparera les différents résultats obtenus par la méthode de diffraction des rayons X à ceux obtenus par voie de calcul théorique.

Au quatrième, et dernier chapitre, on établira à l'aide du programme MoPro les cartes de densité électronique calculées a partir du model de densité électronique de « ***Hanssen –Copens*** ».Les résultats obtenus permettront de juger l'ensemble des opérations exécutés depuis le début de la diffraction des rayons X, passant par la résolution puis l'affinement de structure jusqu'au stade de l'affinement multipolaire.

Pour récapituler, en fin de mémoire, une conclusion générale est présentée pour discuter l'ensemble du travail et les résultats obtenus ainsi que les perspectives envisageables qu'ouvre cette science qu'est la radiocristallographie.

Chapitre1 : Théorie de la détermination de structure

I.1. Diffraction des rayons X

I.1.1. *Interaction des rayons X avec la matière*

Lorsqu'un faisceau de rayons X pénètre dans un milieu matériel, on constate une diminution progressive de son intensité. Cette diminution du nombre de photons est due essentiellement à l'interaction des photons avec les électrons. Dans un tel processus, l'énergie perdue se retrouve sous deux formes: une partie EA est absorbée par le milieu, et une partie ED est diffusée et sort de la matière dans une direction différente de la direction du faisceau initial. Les phénomènes d'atténuation et d'absorption sont à l'origine des applications et des effets des rayons X en radiodiagnostic.

Globalement deux types d'interactions entre les photons X et la matière sont envisageables. En effet quand un faisceau de rayons X est atténué par la matière, les photons incidents sont soit absorbés par la matière : c'est « l'effet photoélectrique » ; soit ils diffusent avec perte de leur énergie : c'est «l'effet Compton »; soit ils diffusent en gardant la même énergie : c'est « la diffusion Rayleigh ».

I.1.2. *Diffraction des rayons x par un cristal*

On appelle diffraction la diffusion cohérente d'un rayonnement par une structure périodique. Le terme cohérent désigne une relation définie entre les phases des ondes incidentes et diffusées.

La diffraction est l'éparpillement de la lumière dû à la limitation matérielle des ondes. Ce phénomène se manifeste dès qu'un rayon lumineux rencontre un obstacle de même ordre de grandeur que sa longueur d'onde. Lorsque les rayons X atteignent le cristal, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux et comme les atomes sont ordonnés, c.-à-d. placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux),

ces ondes réfléchies vont s'additionner dans un sens et s'annuler dans un autre sens. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.

La diffraction des rayons X est une méthode de diffusion élastique utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes qui le constituent.

Pour pouvoir utiliser les rayons X il est indispensable d'avoir des cristaux de taille suffisante (quelques nanomètres), un bon choix de l'échantillon à étudier s'impose donc.

I.1.3. *La loi de Bragg*

Un cristal est une répétition périodique tridimensionnelle de motif (atomes ou groupe d'atomes), chaque site qui abrite motif est appelé nœud. Les nœuds sont repérés par des sphères noirs sur la *Figure I.1.2-4* .les plans réticulaires passant par les centres de ces nœuds sont espacés d'une distance d. L'angle ϴ (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur les plans réticulaires. La différence de chemin optique entre le rayon incident k et le rayon diffracté k' vaut : $AC + CB = 2d\sin\theta$

Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier n de longueur d'onde telle que :

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (1)$$

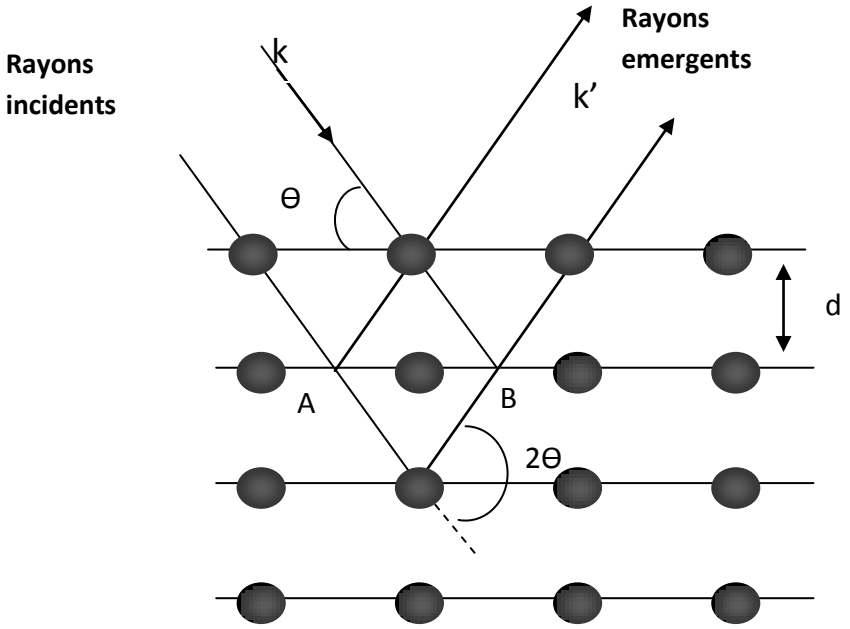


Figure I.1.2-1-Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

I.1.4. *Conditions de Laue*

Dans le cas général, on détermine un rayon incident arrivant sur un nœud par son vecteur d'onde k (de norme 1/λ). Le rayon diffusé par ce nœud dans la direction d'observation (vecteur unitaire u) a un vecteur d'onde k' tel que : $k' = \|k\| u$

Comme l'interaction entre un photon X et la particule du nœud est élastique, les photons diffusés sont de même énergie que les photons incidents et les vecteurs d'onde k' et k ont la même norme. Le vecteur de diffusion est défini par : $K' = k' - k$

La différence de chemin optique entre deux rayons X émergents après diffusion sur deux nœuds différents localisés en r1 et r2 est égale à : $K\left(r_2 - r_1\right)$

En remarquant que tous les vecteurs qui ont des nœuds aux deux extrémités r1 et r2 constituent justement l'ensemble des vecteurs n du réseau direct, on traduit la condition d'interférences constructives en écrivant que le produit scalaire K.n est un entier [11].

Autrement dit, il faut que K soit un vecteur n* du réseau réciproque c'est-à-dire :

$$K = ha^* + kb^* + lc^* \tag{2}$$

C'est ce qu'expriment les conditions de diffraction de Laue :

$$\begin{aligned} \vec{K} \cdot \vec{a} &= h \\ \vec{K} \cdot \vec{b} &= k \\ \vec{K} \cdot \vec{c} &= l \end{aligned} \tag{3}$$

Expérimentalement, la position des pics de diffraction observés nous permet de déterminer les vecteurs du réseau réciproque et donc de décrire la maille cristalline.

I.1.5. *Diffusion des rayons X par un électron*

L'électron est considère comme une particule classique libre accélérée par le champ électrique du rayonnement. Par conséquent il émet un rayonnement secondaire agissant comme une antenne .Au point P, l'onde diffusée par l'électron libre est polarisée dans le plan Eo/s. Son amplitude est proportionnelle à la composante perpendiculaire à s de l'accélération de l'électron, elle est donnée par la relation :

$$\|E(\Phi)\| = \|E_0\| \frac{1}{r} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \sin\Phi \tag{4}$$

c : vitesse de la lumière dans le vide

ε_0 : constante diélectrique du vide

m : masse de l'électron $-e$: charge de l'électron

On appelle longueur de diffusion $d_e = 2.818 \times 10^{-15} m$ le diamètre classique de l'électron

On obtient : $$\|E(\Phi)\| = \|E_0\| \frac{d_e}{r} \tag{5}$$

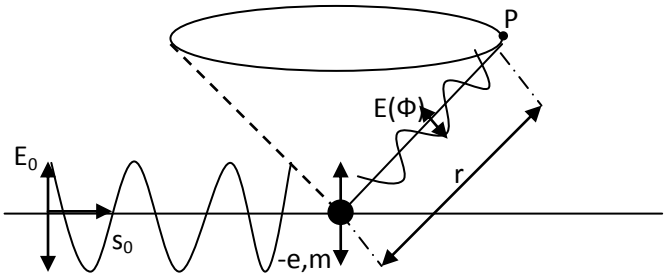


Figure I.1.2-2Diffusion d'une onde électromagnétique

L'équation (4) appliquée au noyau montre que l'intensité diffusée par le proton est $(1840)^2$ fois plus petite que celle diffusée par l'électron.il apparait clairement par la présente méthode que seule la contribution des électrons importe dans la diffusion des rayons X par la matière [1].

I.1.6. *Fonction de densité électronique*

Il a été établi précédemment que la contribution des noyaux étant négligeable dans la diffraction des rayons X, la seule grandeur qui définit la transparence est donc la densité électronique.

Soit $\rho(r)$ la densité de charges, d'après la mécanique quantique on a: $\rho(r)|\Psi(\mathrm{r})|^2$ Avec $\Psi(\mathrm{r})$ fonction d'onde de l'électron [2].

On admet que le volume *dv* contient une charge $\rho(r).dv$ et diffuse une onde dont l'amplitude est celle diffusée par un électron, multipliée par $\rho(r)$

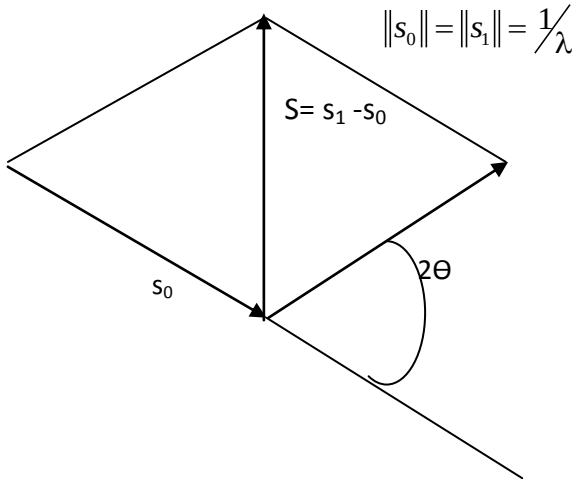


Figure I.1.2-3-Représentation des rayons incident et diffracté sur l'électron

L'amplitude totale diffractée par l'échantillon dans une direction caractérisée par le vecteur S= s_1 -s_0 ($s_0$vecteur d'onde incident, $s_1$vecteur d'onde diffracté) est donc:

$$A_s = A_{él} . \int_{Echant} \rho(r) . e^{i2.\pi.r.S} . dv_r \qquad (6)$$

A_s est la transformée de Fourier de la densité électronique. La transformation inverse permet de déterminer :

$$\rho(r) = \int A_s . e^{-j2.\pi.r.S} . dV_s \qquad (7)$$

La fonction A_S est une fonction complexe :

$$\|A_s\| = \|A_s\| . e^{j2.\pi.\phi(S)} \qquad (8)$$

L'intensité, qui est l'observable, est proportionnelle au carré de l'amplitude :

$$I_s = \|A_s\|^2 \qquad (9)$$

Si la fonction $\rho(r)$ est connue, il est possible de déterminer A_s donc la valeur de l'intensité. Par contre, la mesure de l'intensité ne permet pas de déterminer la phase de A_s. Il est donc a priori impossible de calculer à partir des seules mesures expérimentales.

Pour déterminer les structures, le cristallographe devra faire usage de modèles dont la validité sera testée en comparant les valeurs des intensités calculées à partir du modèle, aux intensités expérimentales.

I.1.7. Coefficient de diffusion atomique

Pour déterminer l'intensité diffusée par un atome isolé, on considère que la matière est constituée d'atomes indépendants et pour négliger l'influence des liaisons chimiques dans la répartition électronique

La densité électronique est seulement fonction de r. Si on désigne par Z le nombre d'électrons, on peut écrire :

$$\int_0^{\infty} \rho(r).4\pi.r.\mathrm{dr} = Z \tag{10}$$

Si A_{el} est l'amplitude diffusée par un électron isolé, l'élément de volume dv qui contient $\rho(r).dv$ électrons diffuse, dans la direction caractérisée par le vecteur S, une amplitude $dA_s = A_{él}.\rho(r).dv$. La phase de l'onde diffusée par l'élément de volume dv est φ (l'origine des phases est prise sur le noyau)

L'intensité diffusée par l'atome est donc :

$$A_s = A_{él} \iiint \rho(r).e^{i\varphi}.dv \tag{11}$$

Soient s_0 et s_1 les vecteurs d'onde incident et diffracté

On pose $2\theta = \{s_0, s_1\}$ et on désigne par ON le vecteur normal à la bissectrice de

$\{s_0, s_1\}$ et par α l'angle $\{OP, ON\}$.

La différence de marche pour le point P est donc :

$$d = (r.s_1 - r.s_0) = r.(s_1 - s_0) \tag{12}$$

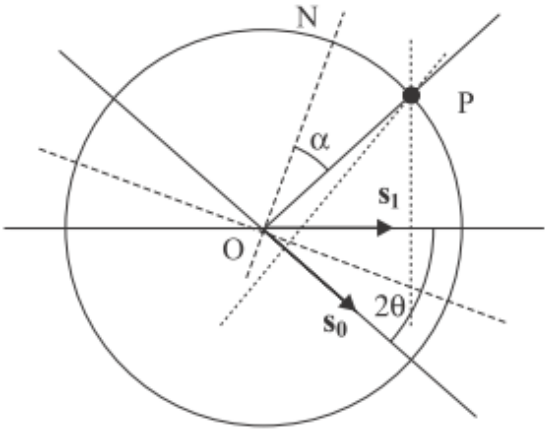


Figure I.1.2-4-facteur de forme

La différence de phase entre les points P et O est donc :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} r.(s_1 - s_0) = \frac{2\pi}{\lambda} r.\|s_1 - s_0\|.\cos\alpha \qquad (13)$$

Si l'on pose que $t = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$ on peut écrire : $\varphi = t.r.\cos\alpha$

Tous les points P d'une couronne circulaire, d'axe ON, d'épaisseur dr et de largeur $r.d\alpha$ présentent les mêmes valeurs de r et de l'angle α

Le volume de cette couronne élémentaire est : $dv = 2\pi.r\sin\alpha.r.d\alpha.d$

Comme $\frac{d\varphi}{d\alpha} = -t.r.\sin\alpha$ on peut écrire dv sous la forme $dv = -\frac{2\pi}{t} r.d\varphi.\delta\rho$

$$A_s = A_{él} \int\int\int \rho(r).e^{-i\varphi.\frac{2.\pi.r}{t}}.d\varphi.dr \qquad (14)$$

On calcule l'intégrale en faisant varier α de 0 à π et r de 0 à l'infini.

(Dans l'hypothèse du modèle en couche, on peut séparer les variables) :

$$A_s = A_{él}.\frac{2.\pi}{t}\int_0^{\infty}\rho(r).r.dr\int_{-tr}^{+tr} e^{i\varphi}.d\varphi. \qquad (15)$$

On aboutit à l'expression suivante de l'amplitude diffractée :

$$A_s = A_{él}.\int_0^{\infty} \rho(r).r.\mathrm{dr}\,\frac{\sin\dfrac{4\pi.r\sin\theta}{\lambda}}{\dfrac{4\pi.r\sin\theta}{\lambda}}\,4\pi.r^2.dr \tag{16}$$

La poursuite du calcul suppose la connaissance de la fonction $\rho(r)$.

On pose :

$$A_s = A_{él}.f\left(\sin\theta/\lambda\right) \tag{17}$$

Le terme $f\left(\sin\theta/\lambda\right)$, qui est la transformée de Fourier de la densité électronique, s'appelle le facteur de diffusion atomique.

I.1.7.A. Propriétés du facteur de diffusion atomique

Le facteur de diffusion atomique est une fonction décroissante de $\sin\theta/\lambda$, tel que $f(0) = Z$ c'est adire si θ est nul, f est égal à Z le nombre d'électrons de l'atome ou de l'ion [3].

Les valeurs du facteur de forme atomique sont données en unités d'électrons classiques.

Les facteurs de forme de tous les atomes neutres et ioniques sont répertoriés dans : « *International Tables for Cristallography Volume* C » ainsi que les corrections $\Delta f'$ pour les logeurs d'ondes les plus importantes.

Quand une onde est diffusée par un atome, il se produit en général un déphasage de π. Le facteur de diffusion est réel. Si la fréquence de l'onde incidente est voisine de la discontinuité d'absorption K de l'atome, on ne peut plus négliger les termes de frottement et de rappel dans l'équation du mouvement de l'électron. Le couplage des fréquences se traduit par de la dispersion que l'on nomme diffusion anomale. Le facteur de diffusion atomique devient :

$$f_t = f + \Delta f' + j.\Delta f'' \tag{18}$$

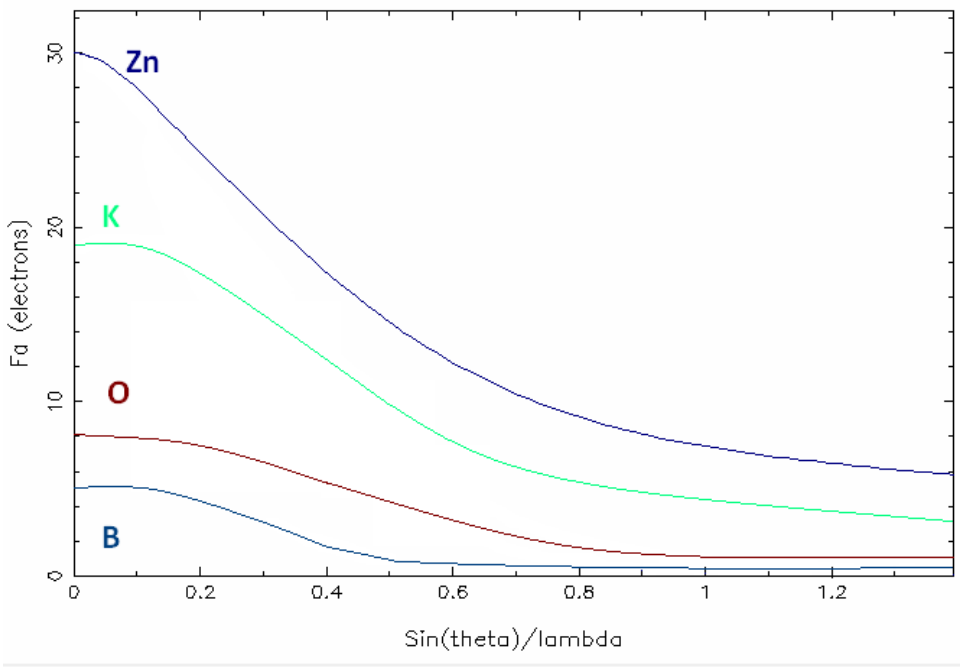


Figure I.1.2-5-*Evolution des valeurs du facteur de diffusion atomique des éléments K,Zn,B et O en fonction de sin Θ/ λ (λ en Å)*

Le déphasage est alors différent de π et le facteur de diffusion atomique comporte une partie imaginaire. En première approximation, on peut considérer que les termes correctifs sont indépendants de l'angle de diffraction θ . $\Delta f'$ est toujours positif, $\Delta f''$ est négatif si ω est inférieur à ω_0 et positif dans le cas contraire.

I.1.8. *Facteur de structure*

Le facteur de structure joue un rôle prépondérant dans les calculs sur lesquels repose la théorie de diffraction des rayons X, en effet il rentre dans la détermination des phases et le calcule de l'intensité du rayonnement diffracté. Il est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage φ_j dépendant directement de l'atome j dans la maille.

$$F = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp(i\varphi_j) \tag{19}$$

N : nombre d'atomes par maille

f_j :le facteur de diffusion de l'atome j

φ_j : le déphasage entres les différentes atomes de la maille donné par :

$$\varphi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \tag{20}$$

Le facteur de structure peut s'écrire :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \tag{21}$$

Ou sous la forme :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N} \left[\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right] \tag{22}$$

On a alors :

$$F(hkl) = A_{hkl} + iB_{hkl} \tag{23}$$

On a donc : $$\left|F_{hkl}\right|^2 = A^2{}_{hkl} + B^2{}_{hkl} \tag{24}$$

et $$\tan \varphi_j = \frac{A_{hkl}}{B_{hkl}} \tag{25}$$

Le facteur de structure peut s'écrire encor sous la forme :

$$F_{hkl} = \left|F_{hkl}\right| . \exp i\varphi_{hkl} \tag{26}$$

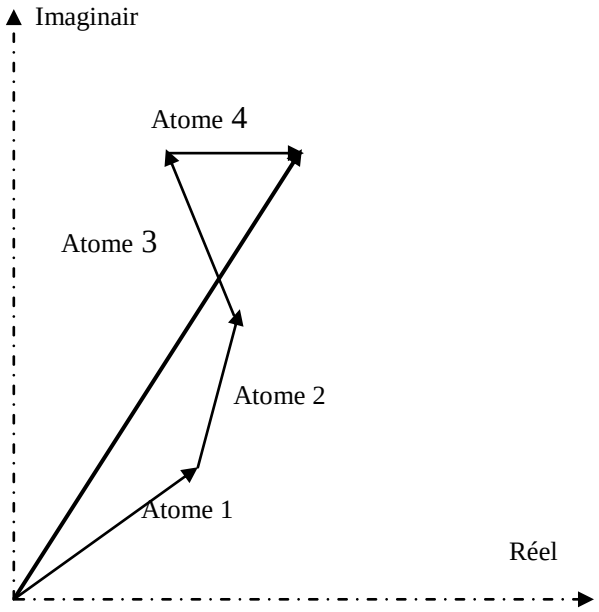


Figure I.1.2-6-Représentation du facteur de structure dans le plan complexe-somme des contributions de chacun des atomes

I.1.9. *Intensité des rayons diffractés*

L'intensité du signal lumineux diffracté est importante à analyser, elle dépend de la nature des atomes et de leurs positions suivant le facteur de structure.

A_s étant l'amplitude diffractée décrite par :

$$A_s = \frac{A_{él}}{V} \sum_{cristal} \left(\int_{maille} \rho(r).e^{j2.\pi.r.S}.dv_r \right).e^{j2.\pi.(u.a+v.b+w.c).S} \quad (27)$$

et si m, n, p sont les nombres de mailles suivant Ox, Oy et Oz, on tire :

$$A_s = F_s.\sum_{u=1}^{m} e^{j2.\pi.v.b.S}.\sum_{w=1}^{p} e^{j2.\pi.w.e.S} \quad (28)$$

Chaque somme vaut :

$$A_q(a_i.S) = \frac{\sin \pi.q.a_i.S}{\sin \pi.a_i.S} \tag{29}$$

L'intensité diffractée est donc :

$$I = \|F_s\|^2 .A_m^2(a.S).A_n^2(b.c).A_p^2(c.S) = \|F_s\|^2 .L^2 \tag{30}$$

L'intensité du rayons est proportionnelle au carré du facteur de structure, elle prend toujours des valeurs positives.

I.1.10. *Corrections apportées aux intensités mesurées*

Les intensités diffractées constituent la matière brute de laquelle dérive la structure cristalline. En effet, elles sont liées aux facteurs de structure observés par la relation :

$$I_{hkl} = \left|F_{obs,hkl}\right|^2 \tag{31}$$

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont entachées de plusieurs erreurs auxquelles il faut apporter des corrections au préalable avant d'entamer les autres étapes de l'étude de la structure cristalline. En effet on distingue deux types d'erreurs :

a. Erreurs qui se rapportent à l'angle de diffraction θ et elles conduisent à deux types de corrections à savoir la correction de Lorentz et la correction de polarisation
b. Erreurs qui sont dues à des propriétés physiques et à la nature du cristal et qui comme l'absorption ou le phénomène d'extinction.

I.1.10.A. Correction du facteur de polarisation

Un faisceau X incident n'est pas polarisé. La polarisation provient des réflexions successives sur le monochromateur et sur l'échantillon. Cette polarisation dépend de l'arrangement du dispositif de diffraction mis en cours et de l'angle avec le quel le faisceau est diffracté.

Sans monochromateur le facteur de polarisation dû à la diffraction sur les plans réticulaires est donné par la formule [3].

$$p = \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \tag{32}$$

$$I_r = I_0 \left(\frac{d_e}{r} \right) P \tag{33}$$

r étant la distance au point d'observation

avec $$\mathrm{d}_e = e^2 / 4\varepsilon_0 mc^2 \tag{34}$$

L'angle 2θ varie entre 0 et $\pm\pi$, $\cos^2 2\theta$ varie entre 0 et 1.par conséquent le facteur de polarisation varie entre $1/2$ et 1.Ainsi pour chaque réflexion ,l'intensité mesurée est égale à P fois l'intensité réelle .la correction de polarisation consiste a diviser l'intensité mesurée par le facteur P

Avec l'utilisation d'un monochromateur l'espressione du facteur de polarisation devient :

- Pour monochromateur placé avant l'échantillon : $p = \dfrac{1+\cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m}{2\cos^2 2\theta_m}$ (35)
- Pour monochromateur placé après l'échantillon : $p = \dfrac{1+\cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m}{2}$ (36)

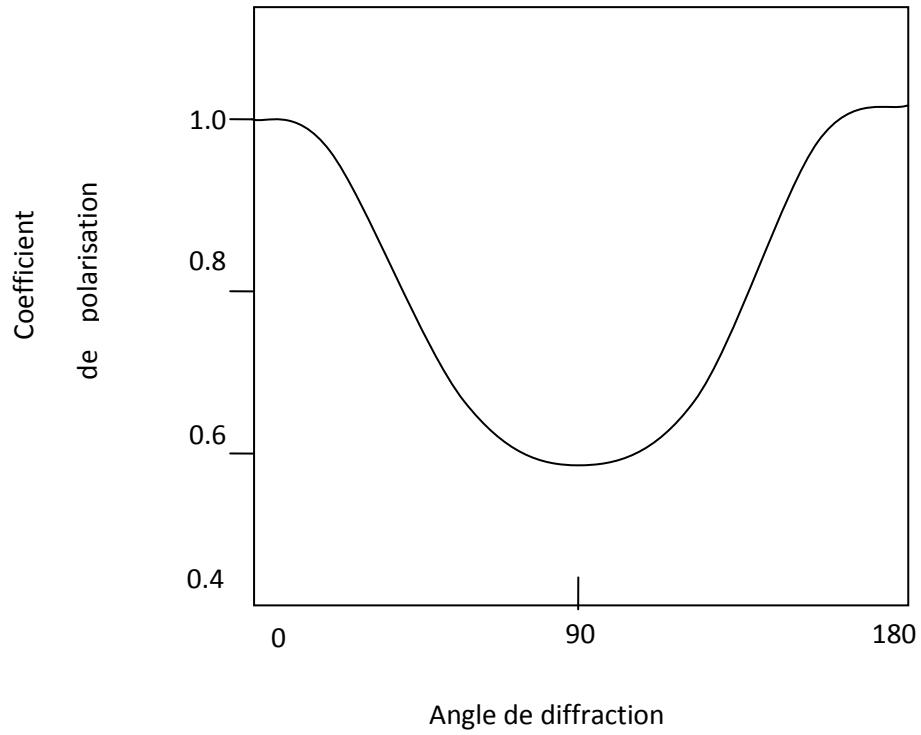


Figure I.1.2-7-Variation des valeurs du facteur de polarisation en fonction de l'angle de diffraction

I.1.10.B. Correction du facteur de Lorentz

Le facteur de Lorentz est une correction angulaire appliquée à toute réflexion *hkl* pour tenir compte des différences entre les vitesses v_n avec lesquelles les nœuds *hkl* traversent la sphère d'*Ewald* [4]. Son expression générale est égale à

$$L(\theta) = \frac{1}{\lambda}\frac{\omega}{v_n} \tag{37}$$

ω étant la vitesse de rotation angulaire du cristal.

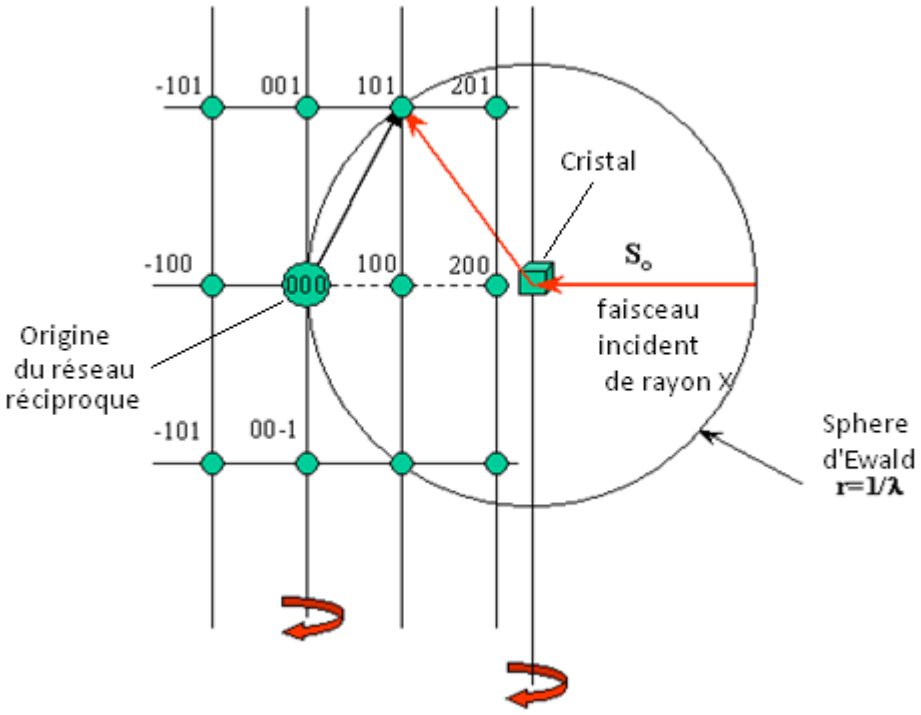


Figure I.1.2-8-Correction de Lorentz

Pour un balayage équatorial s'effectuant dans le plan diamétral perpendiculaire à l'axe de rotation, le facteur de Lorentz est égal à :

$$L(\theta) = 1/\sin 2\theta \tag{38}$$

En pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la polarisation .on parle couramment de la correction de Lorentz-Polarisation exprimée par l équation:

$$Lp = \frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin 2\theta} \tag{39}$$

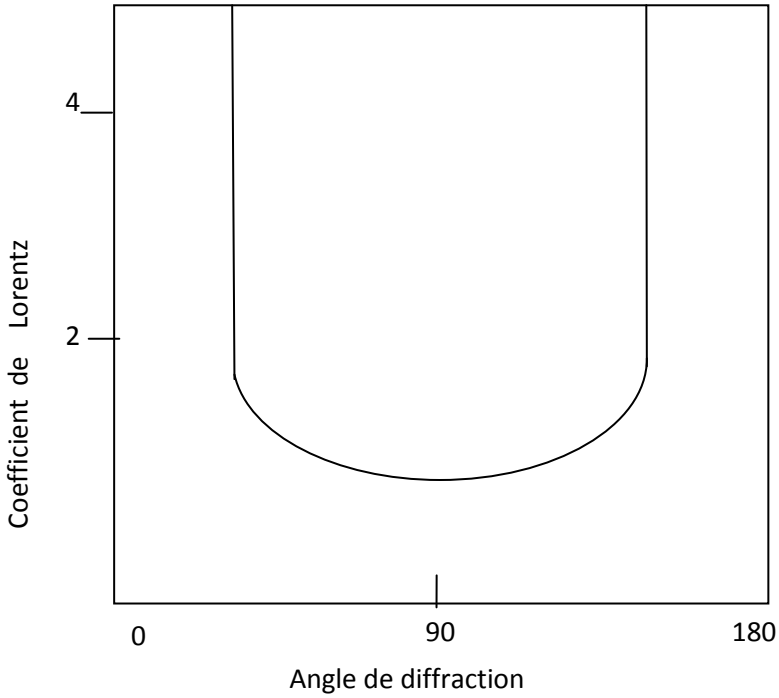


Figure I.1.2-9-Variation du facteur de Lorentz L en fonction de l'angle de

I.1.10.C. Correction de l'agitation thermique

Les atomes d'un cristal ne sont pas immobiles ; ils sont animés de vibration autour de leur position d'équilibres ; vibration dont l'amplitude croît avec la température de façon variable suivant les éléments ; c'est le phénomène d'agitation thermique. A cause de leurs déplacements, la densité électronique de chaque atome va être répartie dans un volume supérieur à son volume au repos, ainsi son facteur de diffusion atomique va diminuer.

L'agitation thermique conduit l'atome à occuper une sphère, et le facteur de diffusion de cet atome est donné par la relation.

$$f = f_o \exp^{\frac{-B\sin^2\theta}{\lambda^2}} \qquad (40)$$

La correction de température associée est : $T = \exp^{\frac{-B\sin^2\theta}{\lambda^2}}$ (41)

fo : le facteur de diffusion de l'atome au repos.

B : le facteur de température isotrope qui peut s'exprimer par la relation :

$$B = 8\pi^2 < U^2 > \quad (42)$$

<U ^{2} > est l'amplitude quadratique moyenne de la vibration de l'atome suivant la direction normale au plan réflecteur.

Dans le cas général d'une agitation thermique anisotrope des atomes l'expression du facteur de température est donnée par :

$$T = \exp\left[-1/4(B_{11}h2a^*2 + B_{22}k2b^*2 + B_{33}l2c^*2 + 2B12hkl^*b^*\cos y^* + 2B13hla^*\cos\beta^* + 2B23klb^*c^*\cos\alpha)\right] \quad (43)$$

où:

B_{ij}: sont les paramètres thermiques exprimés dans les mêmes unités que le paramètre Ben($Å^2$) , ils déterminent un ellipsoïde quelconque.

a *, b * ,c * ,α * ,β * ,γ * sont les paramètres et les angles de la maille du réseau réciproque Le facteur thermique équivalent est défini comme :

$$B_{eq} = 4/3\left[B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + 2B_{12}ab\cos\gamma + 2B_{13}ac\cos\beta + 2B_{23}bc\cos\alpha\right] \quad (44)$$

Avec a,b,c,α,β,γ : les paramètres et les angles de la maille du réseau direct.

Le facteur B_{eq} correspond à une vibration isotrope caractérisée par une sphère dont le volume serait le même que celui de l'ellipsoïde.

L'agitation thermique est la cause de l'important affaiblissement des intensités de Bragg dans le domaine $\theta > 30°$, raison pour laquelle les intensités sont négligeables dans ce domaine.

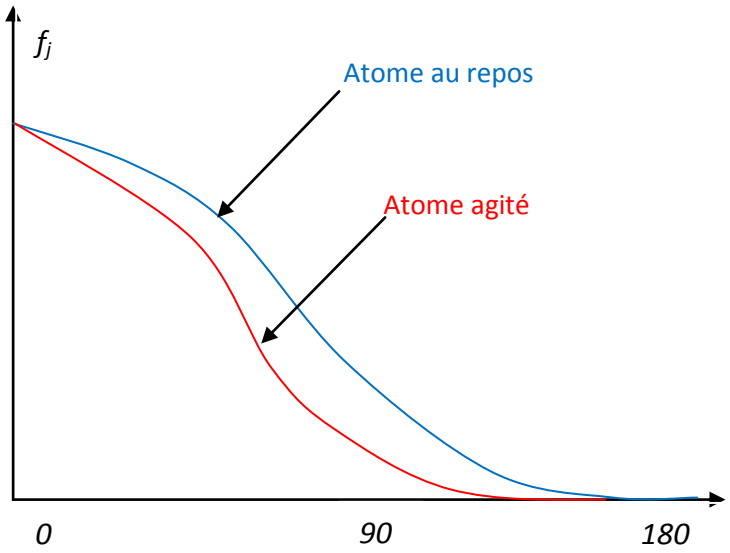


Figure I.1.2-10-facteur d'agitation thermique

I.1.10.D. Correction d'absorption

Un faisceau unidirectionnel monochromatique traverse un écran matériel. Soit I(x) l'intensité du faisceau (nombre de photons franchissant l'unité de surface normale au faisceau par unité de temps) à la position x. Appelons dI la variation d'intensité sur une épaisseur infiniment petite dx. L'expérience montre que dl est proportionnel à l'intensité incidente et à l'épaisseur x

$$-dI = \mu(E,M)Idx. \qquad (45)$$

Le coefficient de proportionnalité $\mu(E,M)$, appelé coefficient d'atténuation linéaire, dépend de l'énergie E des photons incidents et du milieu M. Il a la dimension de l'inverse d'une longueur ($m^{-1)}$. L'intégration de la relation donne la loi d'atténuation d'un faisceau parallèle monoénergétique de rayonnement électromagnétique en fonction de l'épaisseur x:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu(E,M)x} \qquad (46)$$

I(x) est l'intensité du faisceau après avoir traversé une épaisseur x de matière et I_0 l'intensité du faisceau incident I_0 = I pour (x = 0).

L'intensité d'un rayonnement électromagnétique décroît exponentiellement en fonction de l'épaisseur de matière traversée. Le coefficient d'atténuation varie fortement en fonction de la matière et de l'énergie des photons. De manière générale, il croît en fonction du numéro atomique du milieu et décroît en fonction de l'énergie du rayonnement [20].

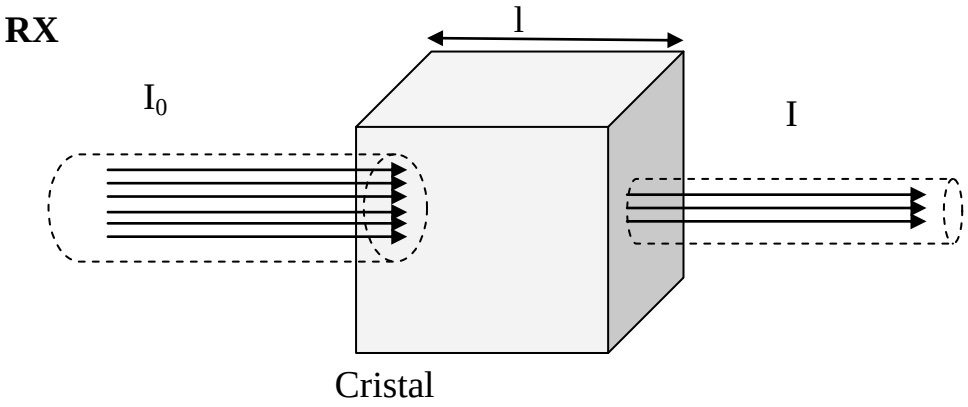


Figure I.1.2-11-Absorption des rayons X par la matière : L'absorption entraîne la décroissance de l'intensité du faisceau.

Remarque : La correction d'absorption peut être négligée en raison de l'absence d'atomes lourds

I.1.10.E. Correction des extinctions

L'extinction est une réduction de l'intensité diffractée due au volume du cristal.

Il existe deux types d'extinction :

• Extinction primaire.

• Extinction secondaire.

I.1.10.E.1. Extinction primaire

Lors de la diffraction Le faisceau incident subit un déphasage de π/2. Ce faisceau diffracté peut à son tour être déphasé de π/2 s'il est diffracté une deuxième fois.

Ce faisceau deux fois diffracté sur un même jeu de plans du réseau est de même direction que le faisceau incident mais déphasé de π. Ces deux faisceaux entre donc en interférences destructives et cela réduit donc l'intensité du faisceau dans la direction incidente. Ce phénomène constitue l'extinction primaire [5,6].

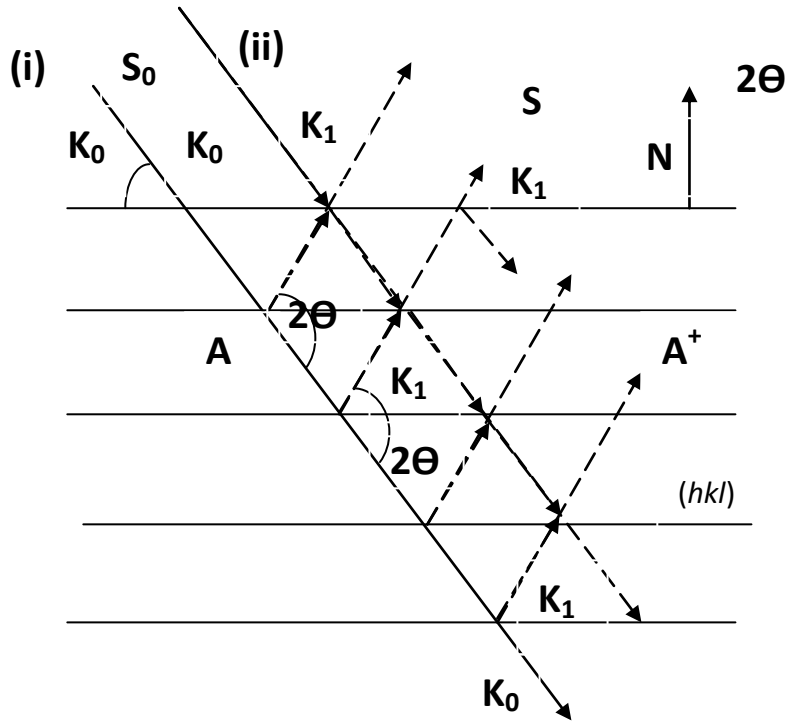


Figure I.1.2-12-Illustration du phénomène d'extinction primaire (K_0 entre en interférences destructrice avec K_2)

I.1.10.E.2. Extinction secondaire

L'effet de cette extinction se manifeste surtout pour les faibles valeurs de sin θ/λ où les intensités sont fortes.

L'intensité des rayons X incidents s'atténue au fur et à mesure qu'on pénètre dans le volume du cristal en raison du phénomène d'absorption, et des réflexions successives par les plans réticulaires rencontrés (extinction primaire). Les premiers plans réticulaires diffractent davantage les rayons X au détriment des plans ultérieurs [7,8].

L'intensité diffractée est atténuée : c'est le phénomène d'extinction secondaire.

L'extinction secondaire peut se corriger. L'expression liant le facteur de structure calculé au facteur de structure observé s'écrit :

$$F_{cal} = F_{obs}(1 + g.I_{cal}) \tag{47}$$

Où g est le coefficient d'extinction secondaire dont La valeur varie de 10^{-7} à 10^{-5}.

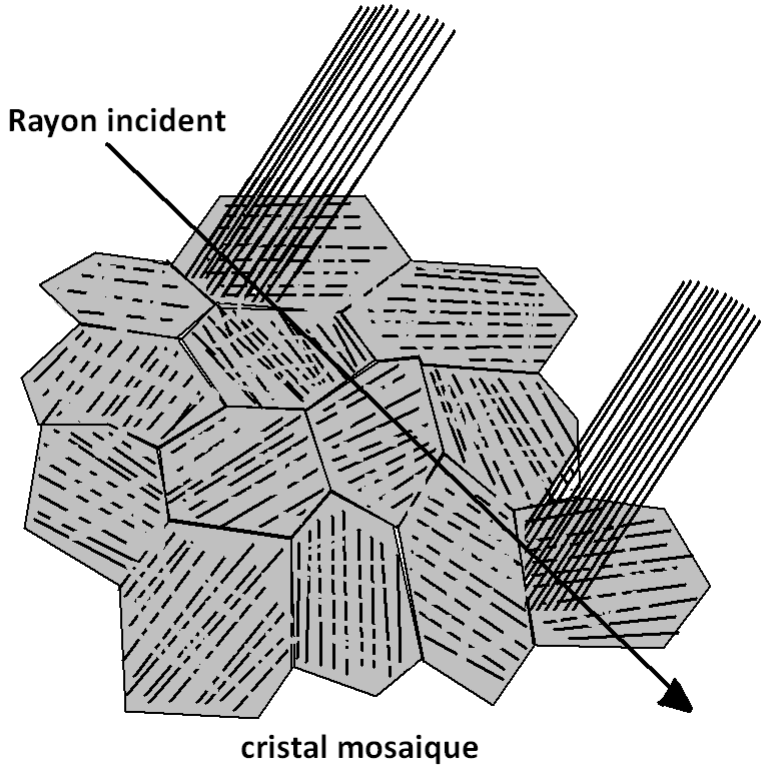


Figure I.1.2-13-Extinction secondaire

I.2. Modélisation moléculaire

Il y a différentes techniques numériques de modélisation moléculaires dont les codes sont disponibles dans le monde académique ou commercial. Un exemple de ces méthodes, les méthodes de la chimie quantique. Ces méthodes permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques encore. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la chimie quantique sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de *Fukui.*

I.2.1. *Equation de Schrödinger*

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde du système. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et $2n$ électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger suivante indépendante du temps [9]:

$$H\Psi = E\Psi \qquad (48)$$

où E est l'énergie du système et H est l'opérateur correspondant : l'hamiltonien du système. est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées.

Pour un système traité comme étant composé de charges ponctuelles (*2n* électrons et *N* noyaux), sans traitement relativiste, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par :

$$H = -\sum_{k-1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_e} \cdot \nabla_k^2 \sum_{k-1}^{2n} \sum_{A-1}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k-1}^{2n} \sum_{\tau>k}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o} - \sum_{A-1}^{N} \frac{\hbar^2}{2.M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A-1}^{N} \sum_{B>A}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (49)$$

$\hbar$ est la constante de Planck ***h*** divisée par 2π , m_e est la masse de l'électron, *e* est la charge de l'électron,M_A est la masse du noyau *A*, r_{kA} est la distance entre l'électron *k* et le noyau *A*, R_{AB} est la distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B dont les charges nucléaires sont respectivement Z_A et Z_B .

On utilisera par la suite les notations en unité atomiques. Dans ce système d'unités on a :

$m_e = 1$; $\hbar = 1$; $e = 1$ et $4\pi\varepsilon_0 = 1$

Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$H = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^{N} \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{\xi>k}^{2n} \frac{1}{r_{k\ell}} - \sum_{A=1}^{N} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{N} \sum_{B>A}^{N} \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (50)$$

On constate que l'équation de *Schrödinger*, basée sur cet hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques ; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de *Born-Oppenheimer* et *l'approximation orbitale* pour la résoudre.

I.2.2. *Approximation de Born-Oppenheimer*

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de *Schrödinger* en écrivant l'hamiltonien *H* sous la forme [10]:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{N}\frac{1}{M_A}\nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^{N}\sum_{B>A}^{N}\frac{Z_A.Z_B}{2} - \frac{1}{2}\sum_{K=1}^{2n}\nabla_K^2 + V(r,R) \qquad (51)$$

où *V(r,R)* est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique *He (r;R)* de la forme :

$$H_e(r;R) = -\frac{1}{2}\sum_{K=1}^{2n}\nabla_K^2 + V(r,R) \qquad (52)$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations que:

$$H_e(r;R)\Psi_e(r;R) = \varepsilon(R)\Psi_e(r;R) \qquad (53)$$

La fonction d'onde $\Psi_e(r)$ est une fonction propre de l'opérateur électronique *He* avec

la valeur propre, $\varepsilon(R)$ pour des positions *R* des noyaux figées. En résolvant l'équation (53) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de *R* :

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A-1}^{N}\sum_{B>A}^{N}\frac{Z_A.Z_B}{R_{AB}}$$

(54)

qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation(53):

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{N}\frac{1}{M_A}\nabla_{R_A}^2+U(R)\right]\Phi(R)=E_N\Phi(R) \tag{55}$$

l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules :

$$H_e=\sum_{K=1}^{2n}\frac{1}{2}\nabla_K^2-\sum_{K=1}^{2n}\sum_{A=1}^{N}\frac{Z_A}{r_{KA}}+\sum_{K=1}^{2n}\sum_{\ell>K}^{2n}\frac{1}{r_{K\ell}} \tag{56}$$

On remarque cependant que le dernier terme $\sum_{K=1}^{2n}\sum_{\ell>K}^{2n}\frac{1}{r_{K\ell}}$ est un opérateur biélectronique alors que les deux premiers sont monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction Ψ_e .

I.2.3. *L'approximation orbitale*

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si 2n est le nombre d'électrons (2n est choisi ici par commodité), Ψ est une fonction à (2n) x3 variables que l'on note communément. $\Psi(1,2,.....2n)$

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [11], consiste à découpler les 2n électrons en développant la fonction $\Psi(1,2,.....2n)$ en un produit de 2n fonctions monoélectroniques, de sorte que :

$\Psi(1,2,.....2n)=\prod_{i=1}^{2n}\Phi_i(i)$ où l'indice i désigne l'orbitale i

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction ϕ est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\phi(r,s) = \chi(r)\eta(s) \tag{57}$$

où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à 2n électrons la fonction d'onde polyélectronique la plus simple

s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \Phi_1(1)\cdot\Phi_2(2)\cdot\Phi_3(3)\cdot.....\Phi_{2n}(2n) \tag{58}$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de *Pauli* [12]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin ½), un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi = (1,2,.....,k,.....2n) = -\Psi(1,k,....,2,.....2n)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de *Pauli* qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de *Hartree* de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron ***i*** occupe précisément la spin-orbitale i.

Hartree et *Fock* ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de *Pauli* est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [13] ; on obtient alors ce qui es connu sous le nom de « déterminant de *Slater* » :

$$\Psi(x_1.x_{2,.....}x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}}\begin{pmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_1) & \phi_1(x_1) \\ .\phi_1(x_2) & \phi_1(x_2) & \phi_1(x_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_{2n})\dots & \phi_1(x_{2n}) & \phi_1(x_{2n}) \end{pmatrix} \tag{59}$$

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation ; *2n* étant le nombre d'électrons.

Le problème consiste dés lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe vibrationnel ; ce but est atteint un utilisant la méthode de *Hartree-Fock.*

I.2.4. *La méthode de Hartree-Fock*

L'énergie moyenne du système s'obtient aisément après quelques manipulations mathématiques sur l'expression générale (56) en utilisant une fonction d'onde de la forme Slater. On obtient alors une expression pour l'énergie électronique moyenne (où l'on somme sur les n orbitales électroniques) : où

$$E_e = 2\sum_{i=1}^{n} H_{ii} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{i=1}^{n}\left(2J_{ij} - K_{ij}\right) \tag{60}$$

où

$$H_{ii} = \int \Phi_i^{\bullet}(1) H \Phi_i(1).dv_1$$
$$J_{ij} = \int \Phi_i^{\bullet}(1)\Phi_j^{\bullet}(2)\frac{1}{r_{12}}\Phi_j(2)\cdot \underbrace{dv_1 dv_2}_{d\tau}$$
$$K_{ij} = \int \Phi_i^{\bullet}(1)\Phi_j^{\bullet}(2)\frac{1}{r_{12}}\Phi_j(2)\cdot d\tau_{12} \tag{61}$$

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont respectivement appelées intégrales de *Coulomb* et l'intégrales d'échange ; l'intégrale de *Coulomb* a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Les intégrales de *Coulomb* et d'échange décrivent les interactions entre électrons. J_{ij} représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j , sans tenir compte de leur spin. L'intégrale d'échange K_{ij} réduit l'interaction coulombienne entre deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j ayant des spins parallèles. Ce terme est une conséquence directe du principe de *Pauli* et conduit à une valeur d'énergie E_e plus basse, donc à une stabilisation.

Nous nous proposons maintenant de résoudre l'équation électronique de *Schrödinger* avec une fonction d'onde Ψ qui a la forme d'un déterminant de *Slater* afin de trouver l'expression des fonctions ϕ_i. Il est évident que ce déterminant ne peut pas être une solution exacte de l'équation de *Schrödinger* car une somme de termes monoélectroniques ne peut jamais être la solution d'une équation différentielle contenant des opérateurs biélectroniques. On doit, par conséquent, utiliser le principe variationnel [14].

En utilisant cette idée, *Fock* et *Slater* ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant connu sous le nom d'équations de *Hartree-Fock* [15]. Le principe variationnel dit qu'étant donnée une fonction d'onde d'essai $\tilde{\Psi}$ de la forme d'un déterminant de *Slater*, on peut montrer que l'on a toujours :

$$\tilde{E} = \left\langle \tilde{\Psi} \middle| H \middle| \tilde{\Psi} \right\rangle \geq E_0 \tag{62}$$

Où E_0 est l'énergie de la solution exacte $\left\langle \Psi \middle| H \middle| \Psi \right\rangle$. La « meilleure » fonction d'onde de type déterminant de *Slater* sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse.

Cela revient à minimiser la quantité $\left\langle \tilde{\Psi} \middle| H \middle| \tilde{\Psi} \right\rangle$. En se rappelant qu'au cours de la minimisation, la fonction d'essai doit respecter la condition de normation $\left\langle \tilde{\Psi} \middle| \tilde{\Psi} \right\rangle = 1$,le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des « multiplicateurs de *Lagrange* ».

Soit une fonction G dépendante de plusieurs fonctions inconnues telle que :

$$G = \left\langle \tilde{\Psi} \middle| H \middle| \tilde{\Psi} \right\rangle - 2\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{ij} S_{ij} \tag{63}$$

Où S_{ij} provient de la condition d'orthonormalité : $S_{ij} = \int \Phi_i \Phi_j dv = \delta_{ij}$

ε_{ij} sont les multiplicateurs de *Lagrange* supposés réel

On a alors :

$$G = 2\sum_{i=1}^{n} H_{ij} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij} - K_{ij}) - 2\underbrace{\sum_{i=1}^{n}\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_{ij}S_{ij}}_{contra\,int\,e} \qquad (64)$$

et on obtiendra les points stationnaires de la fonction G, au premier ordre, en résolvant l'équation : $\delta G = 0$

La variation infinitésimale δG est obtenue en faisant varier d'une quantité infinitésimale ϕ_i chaque orbitale ce qui revient à remplacer ϕ_i par $\phi_i + \delta\phi_i$ et ϕ_j par $\phi_j + \delta\phi_j$ On aura alors :

$$\delta G = 2\sum_{i=1}^{n}\delta H_{ii} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{i=j}^{n}(2\delta j_{ij} - \delta K_{ij}) - 2\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{ij}\delta S_{ij}$$
$$\delta G = 0$$

(65)

Après quelques manipulations mathématiques, il est possible de se ramener à un système d'équations différentielles, les « équations de Hartree-Fock » :

$$\left[h(1) + \sum_{j} 2J_j(1) - K_j(1)\right]\Phi(1) = \sum_{j=1}^{2n}\varepsilon_{ij}\Phi_j \quad (1) \qquad \text{i=1,2,…….,2n} \qquad (66)$$

avec

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla(1)^2 - \sum_{A-1}^{M}\frac{Z_A}{r_{12}}$$
$$J_j(1) = \int \phi_j^{\cdot}(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(2)d\tau_{12}$$
$$K_j(1)_i(1) = \left\{\int \phi_j^{\cdot}(2)\frac{1}{r_{12}}\phi i(2)d\tau_{12}\right\}\phi_j(1) \qquad (67)$$

h(1) est l'opérateur qui prend en compte l'énergie cinétique de l'électron *1* et son énergie potentielle d'interaction avec le noyau *A*. Les termes *J* et *K* ont été définis précédemment. Il faut encore noter que l'opérateur *K* est non-local car, comme le montre l'expression ci-dessus, il dépend de la valeur de ϕ (1) sur tout l'espace.

On constate ici que les opérateurs *J* et *K* s'expriment en fonction des solutions ϕ de l'équation (66). On se trouve donc en présence d'un ensemble de N équations monoélectroniques non linéaires qu'il faudra résoudre par un processus itératif : à partir d'un jeu de spin-orbitales ϕ_i d'essai on calcule l'opérateur

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right] \tag{68}$$

pour en déduire ensuite un nouveau jeu de fonctions ϕ_i .Ce processus est nommé auto-cohérent.

Il est possible de montrer qu'il existe une transformation orthogonale des ϕ_i amenant la matrice des multiplicateurs de *Lagrange* $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}$ à sa forme diagonale. En appliquant cette transformation à nos orbitales ϕ_i, on est apparemment conduit à un problème de valeurs propres puisque les équations (8) s'écrivent alors sous la forme :

$$F(1)\phi'_i(1) = \varepsilon_i(1) \tag{69}$$

Ici $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ est l'énergie de l'orbitale ***i*** et *F* est l'opérateur monoélectronique de Fock donné par :

$$F = h(1) + \sum_j \left[2J_j(1) - K_j(1) \right] \tag{70}$$

Ce système d'équations ne prend en compte que les orbitales spatiales $\phi_i$référence au spin est faite lors du remplissage des orbitales où deux électrons seront placés par orbitale spatiale (principe de complémentarité appelé « *aufbau* »).

Les équations de *Hartree-Fock* sont un jeu d'équations intégro-différentielles couplées, et ne peuvent être résolues que par une méthode itérative. Le couplage se constate par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales ϕ_i et ϕ_j ce qui veut dire que pour déterminer *F(1)* dans (10) on a besoin de connaître les autres orbitales ϕ_j

Pour résoudre ces équations, un jeu d'orbitales d'essai est donc choisi : l'opérateur de *Fock* est ensuite construit et le système d'équations (71 est résolu de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est appelée « méthode à champ auto cohérent » (SCF = Self Consistent Field), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique

ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire.

Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies monoélectroniques ε_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales. Il reste maintenant à expliciter la forme des spin-orbitales ϕ_i pour résoudre les équations de *Hartree-Fock.*

Pour un développement HF, les calculs sont en n4, avec n représentant le nombre d'orbitales atomiques. Le nombre trop élevé des intégrales à calculer rend le travail très laborieux et très coûteux. Notons que le temps de calcul dépend de la nature et de la taille de la base utilisée.

I.2.5. *Le choix de la base*

Le choix de la base constituée par les orbitaux atomiques est fondamental. En effet, il influe sur la précision des résultats et sur les temps de calculs nécessaires. Nous pouvons distinguer deux types de bases d'orbitales atomiques utilisées dans le calcul ab initio.

- ✓ Les orbitales de Slater (STO) (Slater type orbital).
- ✓ Les orbitales Gaussiennes (GTO) (Gaussian type orbital).

I.2.5.A. Les fonctions de Slater STO

Les fonctions de Slater STO [16], s'écrivent dans leur forme générale:

$$\chi^{s}_{n'},l,m(r,\theta,\varphi) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\xi r} \cdot Y\left(\theta,\varphi\right) \tag{72}$$

n', l et m sont les nombres quantiques principal effectif, secondaire et magnétique, r, θ et j sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron, Y(θ, ϕ.) sont les harmoniques sphériques et ξ est l'exposant de *Slater*, donné par :

$$\xi = \frac{Z'}{n'a_0} \tag{73}$$

N représente le facteur de normalisation, qui a pour expression :

$$N = \frac{(2\xi)^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n'!}}$$

(74)

Les bases de *Slater* sont moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques. On résout pratiquement ces difficultés en utilisant le plus souvent des combinaisons linéaires de fonctions de *Slater* comme fonction de base atomique, qui permet d'obtenir des représentations précises des orbitales atomiques de *Hartree-Fock-Roothaan*. Il existe plusieurs types de bases STO :

- Bases dites simple zeta (SZ) dans lesquelles chaque orbitale de *Hartree-Fock*, est décrite par une seule fonction.
- Bases dites double zeta (DZ), triples zéta (TZ), quand elles sont représentées par 2, 3 STO.
- Quand on utilise une seule STO pour représenter chaque orbitale interne et 2, 3,… STO pour représenter les orbitales de valence. La base de fonctions obtenue est dite Split valence (SV-DZ, SV-TZ,…).

I.2.5.B. Les fonctions gaussiennes GTO

Les fonctions gaussiennes *GTO*, ont été proposées par *Boys* [17], elles sont de la forme :

$$\chi_{lik}^{G}(X,Y,Z) = N.X^{i}.Y^{i}.Z^{k}\exp(-\alpha r^{2}) \quad (75)$$

où i, j et k sont les nombres entiers simulant les nombres quantiques n', l et m. la somme i+ j+ k = l définit la symétrie de la GTO.

Si l = 0 (i+ j+ k = 0) , la gaussienne est de symétrie *s*.

Si l = 1(i+j+ k = 1), la gaussienne est de symétrie p, etc...

α est une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. *N* est le facteur de normalisation, il est donné par :

$$N = \sqrt{\frac{2^{2n'}(n'-1)}{(2n'-1)!}} \sqrt{\frac{(2\xi)^{2n'+1}}{\pi}} \tag{76}$$

L'utilisation de ce type de base simplifie le calcul des intégrales biélectroniques. L'inconvénient des bases gaussiennes réside dans la description assez pauvre du comportement exact des orbitales atomique à l'origine et aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, des combinaisons linéaires de gaussiennes sont utilisées comme fonction de base. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées (CGTO : *Contracted Gaussian Type Orbital*). Ce type de base a été introduit par *Dunning* [18]. Ces gaussiennes ont pour expression :

$$g_c = \sum_{i=1}^{i=n} C_i g_p \tag{77}$$

$\boldsymbol{C_i}$ représente le coefficient de contraction.

$\boldsymbol{g_p}$ sont le fonctions primitives.

$\boldsymbol{g_c}$ sont les fonctions contractées.

I.2.6. *La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*

Une fonctionnelle est une application qui associe un nombre à une fonction. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent *Thomas* [23] et *Fermi* [24] en 1927. Dans leur modèle, l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique homogène est exprimée en fonction de sa densité.

$$E_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(r)dr - Z\int \frac{\rho(r)}{r}dr + \int\int \frac{\rho(r)\,p(r_2)}{|r-r_2|}drdr_2 \qquad (78)$$

Le premier terme correspond à la fonctionnelle énergie cinétique évaluée à partir du modèle de gaz de *Fermi.*

Le deuxième terme représente la fonctionnelle énergie d'attraction électron - noyau.

Le troisième terme représente la fonctionnelle énergie coulombienne entre deux distributions de charge J[ρ]. Ce modèle a été amélioré par *Dirac* [25], en introduisant une fonctionnelle d´échange. L'insuffisance de ces deux approches réside dans le traitement des liaisons chimiques [26]. En effet, ces modèles prédisent que la molécule est moins stable que les atomes [27]. En se basant sur les travaux de *Wigner* [28], *VonWeisacker* [29] a proposé en 1935, d'ajouter à la fonctionnelle énergie cinétique, un terme non local dépendant du gradient de la densité électronique. L'inconvénient de cette fonctionnelle est qu'elle ne permet pas d'étudier des ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation électronique [30]. En 1951, *Slater* [31] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée où le potentiel d'échange et de corrélation est une fonction de la densité électronique. Cette méthode, appelée *Hartree-Fock-Slater* ou Xα fut essentiellement utilisée en physique du solide.

I.2.6.A. Fondements de la DFT

La DFT a véritablement débuté avec les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* en1964 dont voici les énoncés [32] :

I.2.6.B. Premier théorème

Dans un premier théorème, *Hohenberg* et *Kohn*, ont établi une relation fonctionnelle entre l'énergie totale $E[\rho(r)]$ d'un système à n électrons d'un état fondamental non dégénéré et sa densité $\rho(r)$, qui s'écrit pour un potentiel (v(r)) :

$$E\left[\rho(r)\right] = T\left[p(r)\right] + E_{ne}\left[\rho(r)\right] + V_{ee}\left[\rho(r)\right] \tag{79}$$

tel que :

$$\rho(r) = n\int \psi^*(1,2,.....,n)\psi(1,2,.....,n)dr_2 dr_n \tag{80}$$

L'énergie d'un système moléculaire peut alors être décomposée en une somme de fonctionnelles :

$T[\rho(r)]$ est la fonctionnelle énergie cinétique.

$E_{ne}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau.

$$E_{ne}\left[\rho(r)\right] = \int v(r)\rho(r)dr \tag{81}$$

Le terme $V_{ee}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron. Ce terme est lui-même décomposé en deux fonctionnelles :

$$V_{cc}\left[\rho(r)\right] = J\left[p(r)\right] + \text{ terme non classique} \tag{82}$$

où $J[\rho(r)]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron

tel que :

$$J\left[\rho(r)\right] = \frac{1}{2}\int\int \rho(r_1)\rho(r_2)dr_1 dr_2 \tag{83}$$

Remarquons que comme la méthode DFT utilise l'approximation de *Born Oppenheimer*, le terme de répulsion nucléaire V_{nn} , n'apparaît pas dans la relation (33) car il est constant. Cette relation peut se mettre sous la forme suivante:

$$E\left[\rho(r)\right] = F_{HK}\left[\rho(r)\right] + \int v(r)\rho(r)\,dr \tag{84}$$

Avec $F_{HK}\ [\tilde{n}(r)]$, qui représente la fonctionnelle universelle de *Hohenberg* et *Kohn*, définie par :

$$F_{HK}\left[\rho(r)\right] = T\left[\rho(r)\right] + V_{ee}\left[\rho(r)\right] \tag{85}$$

I.2.6.C.Second théorème

Le concept du second théorème de *Hohenberg* et *Kohn* introduit le principe variationnel sur l'énergie. Il est alors démontré que pour un potentiel V(r) donné, la densité électronique exacte d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de l'état fondamental $E_0[\rho\ (r)]$. Aussi toute autre densité ρ', entraîne :

$$E_0\left[\rho'(r)\right] \geq E_0\left[\rho(r)\right] \tag{86}$$

L'énergie totale E[ρ(r)] est déterminée par la minimisation de $FHK[(r\ \rho)]$ par rapport à la densité électronique.

$$E_v\left[\rho(r)\right] = \min_{\rho} F_{HK}\left[\rho(r)\right] + \int V(r)\rho(r)dr \tag{87}$$

L'indice v dans Ev indique que la minimisation d'énergie se fait en utilisant le principe variationnel. Pour un état fondamental non dégénéré, la fonctionnelle F[ñ (r)] correspond dans ce cas à celle de *Hohenberg* et *Kohn*.

$$F\left[\rho(r)\right] = F_{HK}\left[\rho(r)\right] \tag{88}$$

Il est évident que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. C'est à dire, qu'ils ne s'appliquent que pour les densités qui correspondent à un potentiel externe V(r) au travers du premier théorème *Hohenberg* et *Kohn*. Ce problème, connu sous le

nom de V-représentabilité [33,34], limite l'utilisation de la fonctionnelle de *Hohenberg* et *Kohn*. Pour contourner ce problème, *Levy* [36], puis *Lieb* [37], ont étendu la validité du second théorème aux états dégénères et aux densités dites N-représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à N particules). Le formalisme des deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* a permis d'exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction de sa densité électronique mais ne fournit pas d'information sur la manière de trouver la fonctionnelle *FHK [ρ]*.

I.2.7. *La méthodologie de Kohn-Sham*

Kohn et *Sham* [38], ont introduit des orbitales atomiques dans l'expression de la fonctionnelle F HK [ρ*f*n(r)], en vue de calculer l'énergie cinétique *Ts [ρ fv(r)]*.

$$T_s\left[\rho(r)\right] = \sum_1^N n_i < \psi_i^* \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \psi_i > \tag{89}$$

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_s \left|\psi_i(r,s)\right|^2 \tag{90}$$

Où les ψ_i sont les spinorbitales du système et n i est leur nombre d'occupation respectif. Le principe de *Pauli* impose la condition 0. ni. 1.

Kohn et *Sham* ont réécrit la fonctionnelle F[ρ(r)] de la manière suivante :

$$F\left[\rho(r)\right] = T_s\left[\rho(r)\right] + J\left[\rho(r)\right] + E_{\chi c}\left[\rho(r)\right] \tag{91}$$

Avec $$E_{\chi c}\left[\rho(r)\right] = T\left[\rho(r)\right] - T_s\left[\rho\left[r\right]\right] + V_{ee}\left[\rho(r)\right] - J\left[\rho(r)\right] \tag{92}$$

La quantité $E_{xc}[\rho]$ est appelée la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation. Les calculs aboutissent à un système à n équations monoélectroniques semblables aux équations de *Hartree-Fock* (HF), dites équations *de Kohn et Sham* (KS)suivantes :

$$\hat{h}_{eff}^{ES}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\Delta v_{eff}(r)\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad \text{i=1.....N} \qquad (93)$$

$\hat{h}_{eff}^{ES}$ est l'opérateur monoélectronique de *Khon et Sham* V_{eff} (r) est l'opérateur potentiel local. La résolution de ces équations se fait d'une manière itérative selon un processus SCF et aboutit à la connaissance de l'énergie électronique totale du système.

La résolution des équations de *Kohn et Sham* permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ soit déterminée exactement.

Chapitre2 : Dispositif expérimental et traitement de données

II.1.Le diffractomètre

La collecte des données expérimentales a été réalisée sur un diffractomètre automatique « **Rigaku** » à quatre cercles **ω, χ, φ, 2θ** .Le modèle « Rigaku »(utilisé pour la présente étude) est particulièrement recommandé pour l'analyse des quantités de l'ordre du milligramme ou des surfaces de l'ordre de 30 μm^2, c'est un diffractomètres très performant permettant d'analyser très peu de matière, avec possibilité de détection annulaire (et non plus circulaire comme dans le goniomètre) et une grande puissance du tube à rayons X (« haute brillance » : 60 kV, 200 mA).Possédant la géométrie « KAPPA » .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 a haute pression... etc.

Le système diffractométrique comprend quatre parties principales : Un goniomètre à quatre cercles ; un générateur des rayons X; un dispositif de détection du rayonnement ; un dispositif de basse température et un ordinateur pour piloter le goniomètre et accumuler les données

II.1.1. Production des rayons X

Le générateur de rayons X est principalement, un tube de Coolidge dont le principe de fonctionnement est le suivant :

Dans ce tube nous avons un filament de tungstène. Lorsque celui-ci va commencer à chauffer par effet joule, il va envoyer des électrons et ils seront accélérés par un champ électrique (crée par la tension de *50 KV* et d'intensité *35mA*, appliquée entre le filament et l'anode), et viennent bombarder l'anode (A) qui émet des rayons X. Étant donné qu'il est bombardé par un faisceau d'électrons, l'anode va restituer en grande partie l'énergie reçue sous forme de chaleur, d'où derrière un circuit de refroidissement avec de l'eau à une pression de 6 bar et, une petite partie sera sous forme de rayons X.

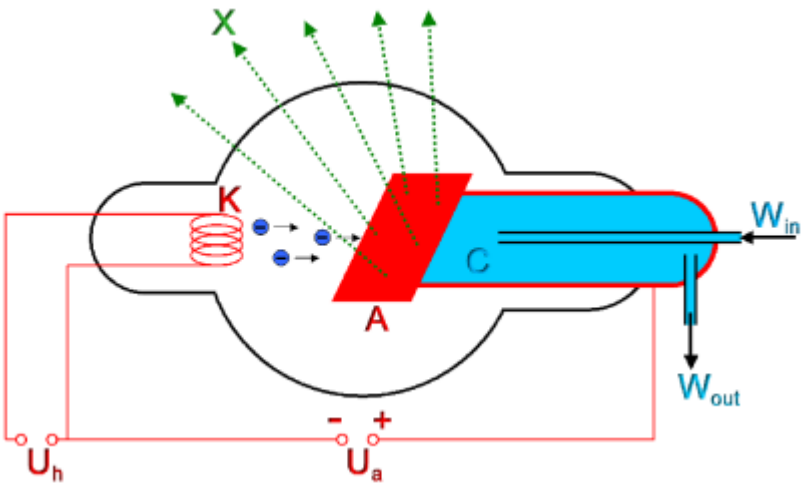


Figure II.1.1-1-Schéma d'un tube de Coolidge

Les rayons X produits, vont aller dans toutes les directions mais le tube comporte 4 ouvertures (ces ouvertures sont composées de feuille de béryllium) vers l'extérieur. Mais dans notre cas, nous allons utiliser une seule ouverture et donc les rayons vont être dirigés vers l'élément suivant : qui est le monochromateur. Les deux métaux couramment utilisés pour l'anode sont le cuivre, qui produit des rayons X de longueur d'onde $\lambda = \mathbf{1,54\ Å}$ et le molybdène, $\lambda = \mathbf{0,709\ Å}$.

II.1.2. Le monochromateur

Le but de cet élément est de faire une sélection dans un faisceau polychromatique grace à un monocristal ;c'est-à-dire qu'à partir d'un rayon polychromatique en entrée du monochromateur, nous avons en sortie de celui-ci des rayons monochromatiques. De ce fait, on isole le rayons X($K\alpha$) (loi de Bragg), comme le représente la Figure II.1.1-2.

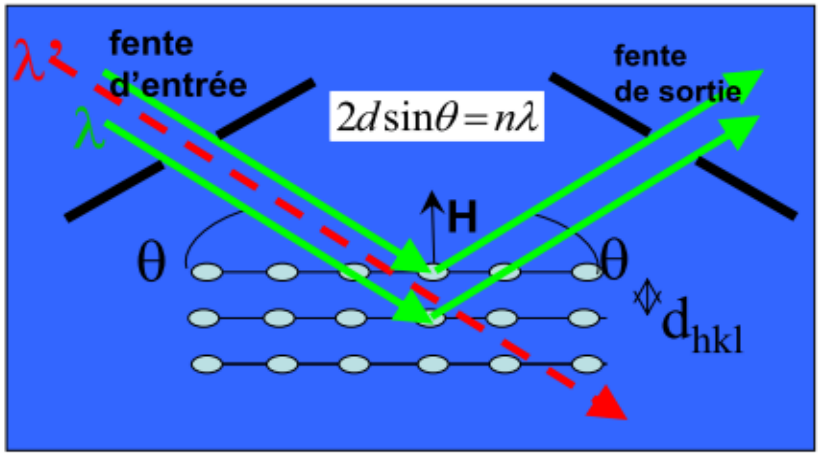


Figure II.1.1-2-Principe de fonctionnement d'un monochromateur

II.1.3. Le collimateur

Après avoir crée un faisceau de rayons X monochormatique, nous constatons que le monochromateur a généré une déviation du faisceau. Nous sommes donc obligé d'utiliser un collimateur pour recentrer le faisceau de rayons X sur l'échantillon.

II.1.4. Détection et comptage

La réception des rayons diffractés se fait à l'aide d'un détecteur CCD. En effet le CCD est une matrice de cellules qui captent l'information lumineuse sous forme de pixels et qui n'utilise pas de plaque photographique. Des photons isolés sont enregistrés électroniquement et répartis à l'aide d'un microprocesseur le long d'une série de pixels qui, assemblés en rangées, forment alors une image qui peut être numériquement travaillée par ordinateur.

Les faisceaux difractés par le cristal sont détectés par un compteur à scintillation tournant autour d'un axe vertical (l'axe2**θ**).

II.1.5. Le système de refroidissement

Le système de refroidissement appelé « chambre basse température » maintient le cristal à une température de 90° **K**, son principe de fonctionnement est le suivant :

De l'azote froid et sec est obtenu par ébullition contrôlée d'azote liquide dans évaporateur. Ce gaz, régulé en température et en débit, circulant de façon quasi-laminaire dans une canne de transfert isolée thermiquement, est dirigé vers cristal par l'intermédiaire d'un diffuseur Afin d'éviter la formation du givre sur la tète goniométrique, un gaz froid est entouré par un jet d'azote à température légèrement supérieure à O° C.

Le niveau d'azote liquide est maintenu constant dans l'évaporateur par un dispositif de détection, asservi à la commande de l'électrovanne qui lie l'évaporateur différents réservoirs_ La température de l'expérience est contrôlée per un thermocouple situé à proximité du cristal

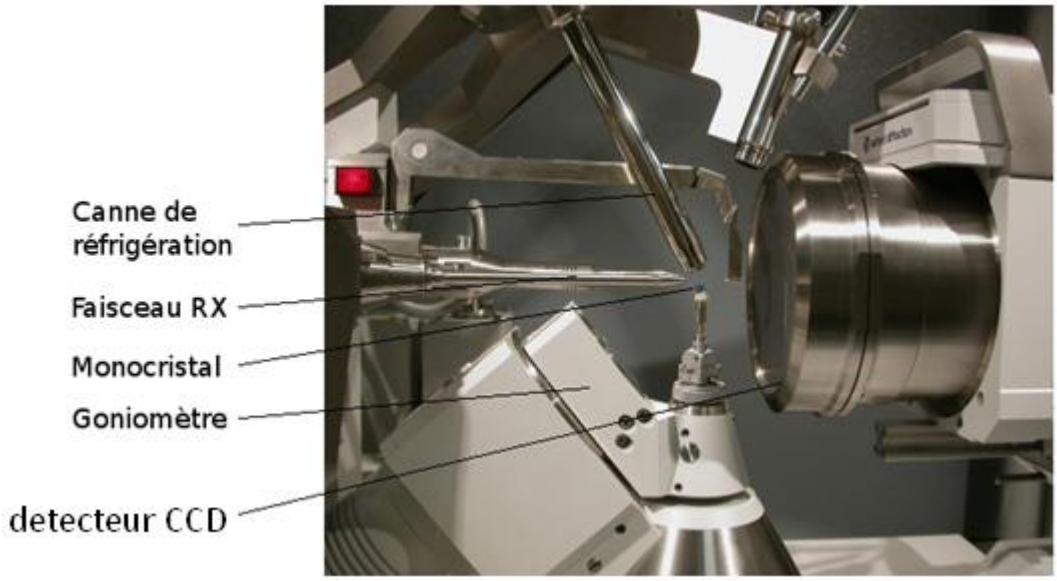


Figure II.1.1-3-les différentes parties constituant le diffractométre

II.1.6. Le Goniomètre

Le monocristal est placé sur une tète goniométrique, il est ajusté au centre optique de l'appareil grâce à une lunette munie d'un micromètre (une graduation - 35 μm).

Donc notre ensemble est constitué de 4 cercles concentriques dont on peut régler les positions au 1/1000 ème de degré près .

Nous avons le cercle qui entraîne la tête goniométrique sur laquelle est placée le cristal ou l'échantillon à analyser.

La rotation en χ et en φ permet de placer le cristal de telle façon que le faisceau de rayon X vienne bombarder celui-ci.

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

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

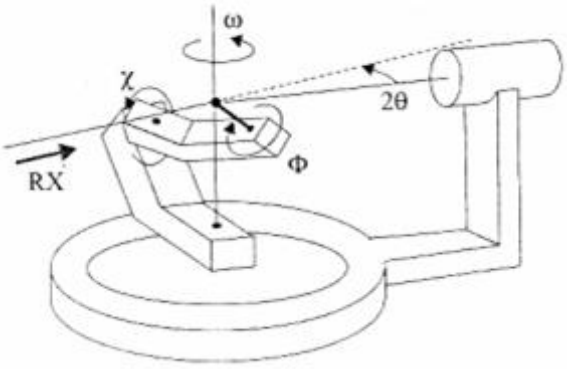


Figure II.1.1-4- goniomètre à 4 cercles Tous les axes convergent en un même point

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 inferieur à 10 **µm**.Figure II.1.1-4

II.1.6.1. Les rotations effectuées par le goniomètre

Pour amener une famille de plans réticulaires en position de réflexion de **Bragg** le goniomètre est censé effectuer les rotations suivantes.

Considérons un vecteur quelconque $\overrightarrow{OM_1}$ appartenant au réseau réciproque.

- La rotation φ autour de l'axe Z fait passer ce vecteur deM_1 à M_2. Celui-ci se trouve alors dans le plans perpendiculaire au faisceau incident ;
- La rotation χ amene ce, vecteur de M_2 en M_3 dans le plans d'incidence ;

- Ensuite la rotation ω amène l'extrémité du vecteur sur la sphère d'Ewald, soit la position de réflexion.
- La rotation du détecteur d'un angle $2\boldsymbol{\theta}$ permet d'enregistrer le faisceau diffracté

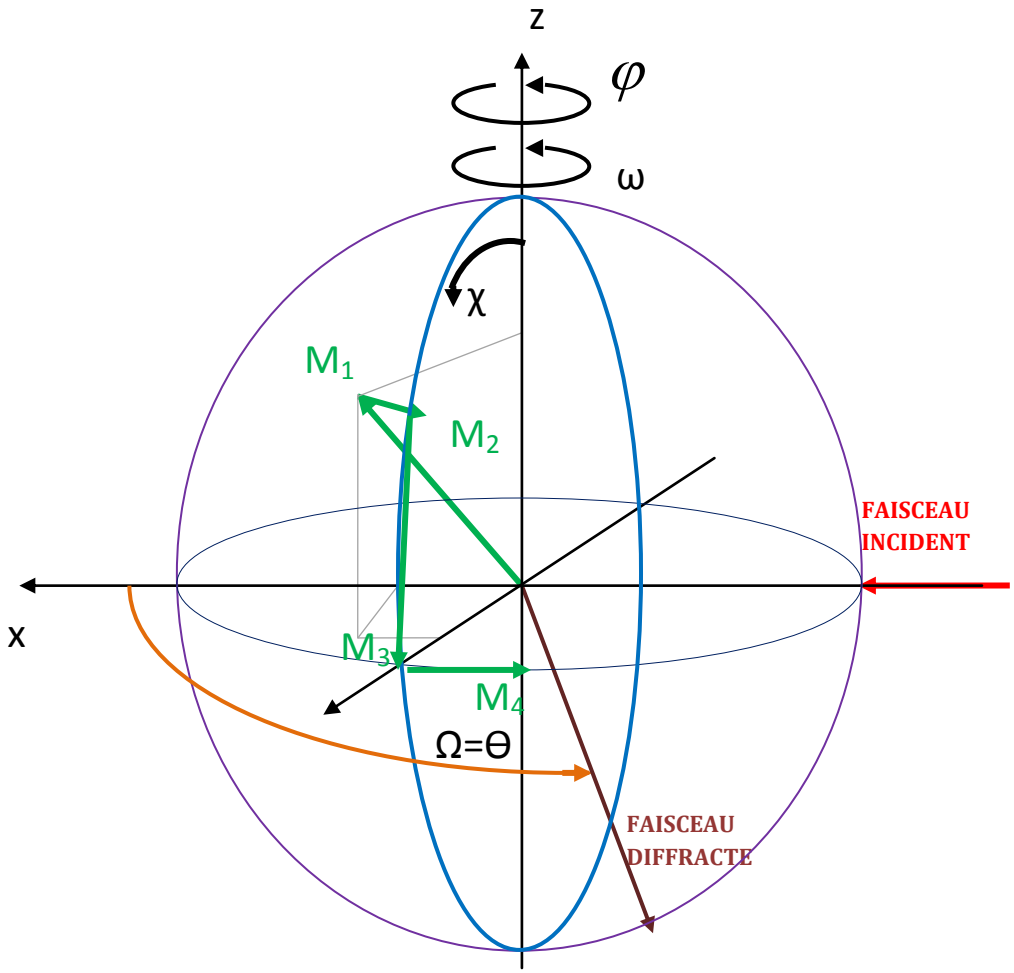


Figure II.1.1-5-les différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion de Bragg

Si on définit un système d'axe *XYZ t*el que représenté sur la Figure II.1.1-6

$\overrightarrow{OX}$ parallèle au faisceau incident,

$\overrightarrow{OZ}$ est vertical au faisceau incident

$\overrightarrow{OY}$ est tel que le trièdre XYZ soit direct.

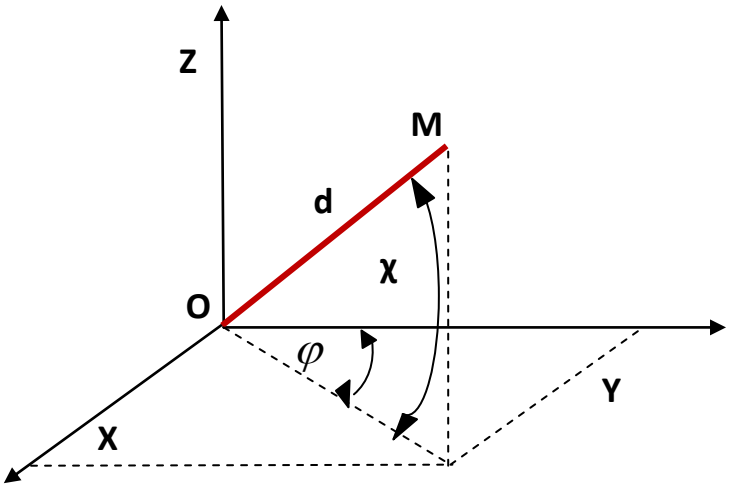


Figure II.1.1-7-Trièdre attaché au cristal

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

On déduit les coordonnées de $\overrightarrow{OM_4} = 2\sin\theta_{Bragg}$

X = 2 sin Θ cos χ sinφ

Y = 2 sin Θ cos χ cosφ

X = -2 sin Θ sin χ

II.1.7. Enregistrement du spectre de diffraction

L'ordinateur est muni d'une procédure permettant au diffractornètre 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 $\overrightarrow{a^*}, \overrightarrow{b^*}, \overrightarrow{c^*}$ les trois vecteurs trouvés.

$$\overrightarrow{a^*}\begin{pmatrix} a^*_x \\ a^*_y \\ a^*_z \end{pmatrix} \quad \overrightarrow{b^*}\begin{pmatrix} b^*_x \\ b^*_y \\ b^*_z \end{pmatrix} \quad \overrightarrow{c^*}\begin{pmatrix} c^*_x \\ c^*_y \\ c^*_z \end{pmatrix}$$

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 :

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

II.1.8. 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 différents rotations du goniomètre et à accumuler puis traiter les données sur un disque grâce à une bibliothèque de logiciels. Les programmes essentiellement utilisés sont

II.1.8.a. « 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 critère de qualité, on peut procéder à l'enregistrement d'une collection des données.

II.1.8.b. « 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 (mosaïcitée). Le profil de la réflexion est enregistré entre $\theta + \varepsilon$ et $\theta - \varepsilon$ 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.

II.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 les critères suivants :

- Un volume diffractant satisfaisant ;
- Un volume assez réduit pour minimiser les effets d'absorption
- Dois être le plus homogène possible et de forme la plus isotrope

A fin satisfaire à toutes ces conditions, le cristal doit avoir des dimensions moyennes inferieurs à **0.5 mm**.

II.3.Recherche de la maille

La session de travail sur le diffractornètre automatique est résumée sur l'organigramme. 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.1.1-1-Les trois étapes principales de l'enregistrement des données

Pour assigner les deux fichiers **FCRYST** et **FIDAT**, 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 généras, la recherche de 25 réflexions se fait en deux heures (le domaine de balayage correspond a $\theta > 4{,}0 \leq \varphi \leq 120,\ 0 \leq \chi \leq 30$.Si cette récolte correspond à un bon enregistrement. alors sans aucune difficulté la maille primitive, Le traitement de 25 réflexions s'effectue selon l'organigramme.

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.

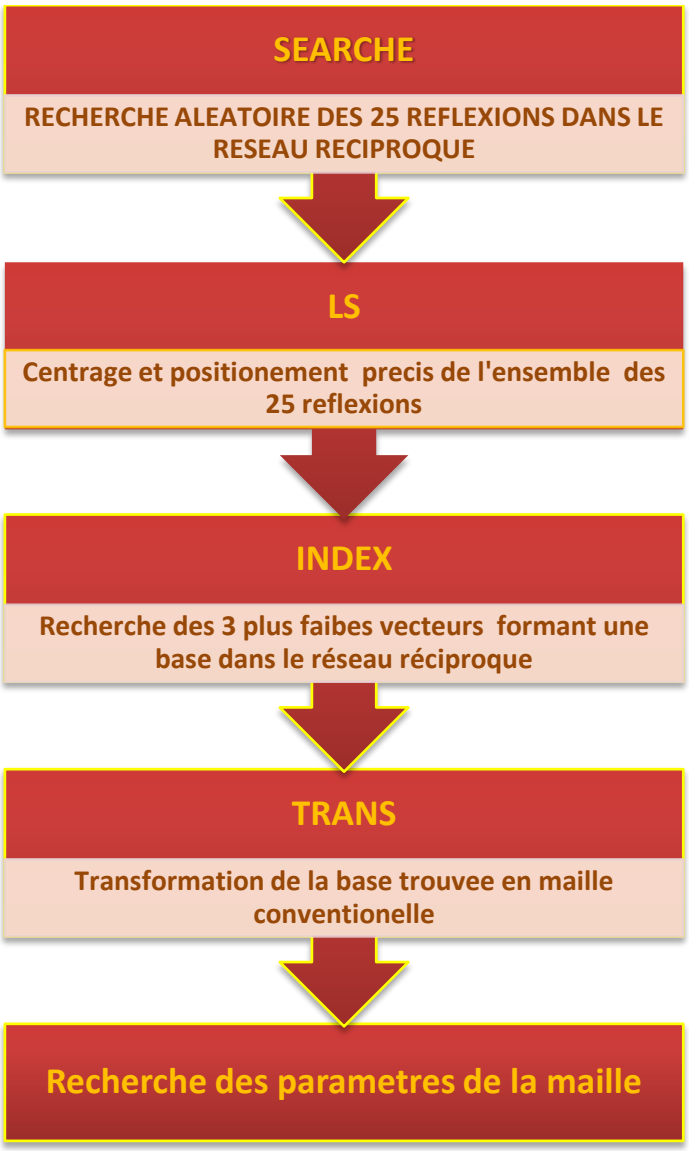
La maille ainsi trouvée est triclinique avec les paramètres :

a= 6.7139(13) Å **b=6.9301(14) Å** **c=7.0632(14) Å**

α= 63.12(3) (°) **β= 72.02(3) (°)** **γ=68.99(3) (°)**

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.



Organigramme II.1.1-2- Recherche et affinement de la maille

II.4.Enregistrement et collecte des données

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 d'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. Nous décrirons le formalisme utilisé par ***R-H Blessing*** [39]. On abordera successivement

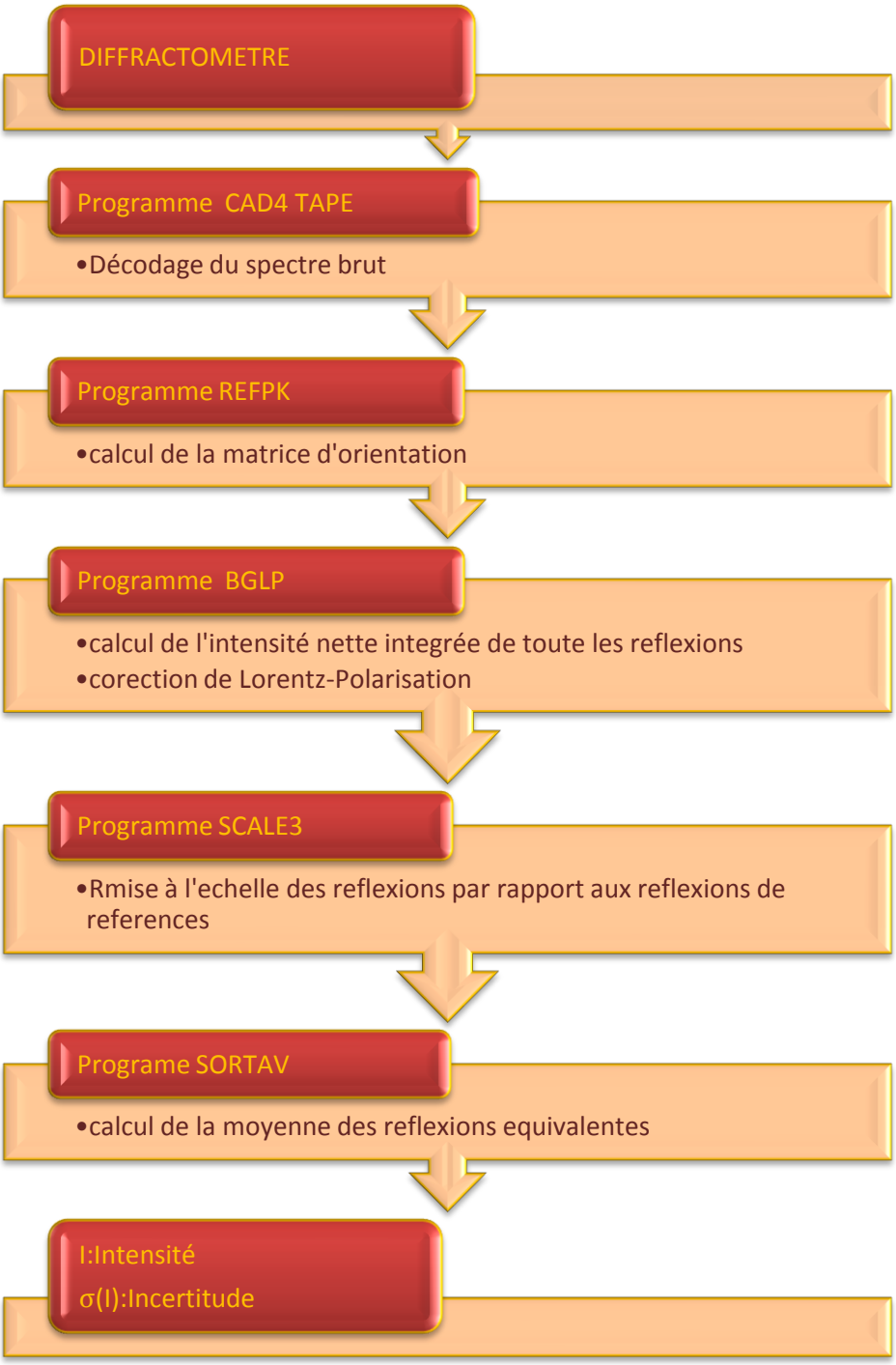
- La localisation des limites du pic de diffraction des rayons X et l'évaluation de l'intensité nette intégrée.
- L'évaluation du facteur d'échelle de décroissance du faisceau incident et la moyenne des réflexions équivalentes.
- L'estimation des erreurs expérimentales et leurs propagations.

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

```
   1   0   0      350.51      379.63      6.92 o
   3   0   0     2190.23     2175.23     44.86 o
   4   0   0       30.32       33.67      3.83 o
   5   0   0     1284.40     1338.21     49.34 o
   6   0   0      305.45      328.33     15.57 o
   7   0   0       24.35       29.52     19.73 o
   8   0   0        6.98        8.79     12.29 o
  -7   1   0      408.95      443.87     33.58 o
  -6   1   0       43.74       38.81     20.30 o
  -5   1   0     1513.38     1583.91     35.11 o
  -4   1   0     1016.54      971.45     32.54 o
  -3   1   0     2781.71     2832.65     25.29 o
  -2   1   0      682.76      646.84      9.76 o
  -1   1   0      398.84      418.81      8.45 o
   0   1   0       50.38       50.30      1.74 o
```

Tableau 1-Extrait du fichier hkl

Le formalisme de *R-H Blessing* est donné dans l'organigramme suivant, et une description succincte des algorithmes de Blessing est donnée en Annexe.



Organigramme II.1.1-3-Formalisme de Blessing

II.5.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* [40]et de *Ledell* [41]. Ceci concerne le produit de convolution des fonctions de distribution spectrale et instrumentale avec les fonctions de distribution de taille et de mosaïcitée du cristal. La figure illustre un type de profil et introduit certaines notations, Soient $\mathbf{W_1}$ et $\mathbf{W_2}$ les demi- largeurs de base des pics avant **θ (α_1)** et aprés **θ (α_2)** elles peuvent s'exprimer comme étant la somme de deux composantes:

$W_i = (Z^t QZ)^{\frac{1}{2}} + T_i \tan\theta$ avec i=1.2 pour un profil Lorentzien

$W_i = \left[Z^t QZ)^{\frac{1}{2}} + (T_i \tan\theta)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ avec i=1.2 pour un profil Gaussien

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

$$Z^p = \frac{S_o^p \wedge S^p}{\left| S_o^p \wedge S^p \right|}$$

Où $\mathbf{s_0^p}$ et $\mathbf{s^p}$ sont les vecteurs unitaires portés par les ondes incidentes et diffractées respectivement est un tenseur du second ordre qui est relatif n l'anisotropie de taille el à la mosaïcité du cristal.

Ti est un scalaire proportionnel à la largeur des spectres caractéristiques $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sera calculé à partir de la formule suivante.

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

$$C = \begin{cases} 5 \, pourunprofileLorentzien \\ 2.168 \, pourunprofileGaussien \end{cases}$$

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 $\mathbf{K\alpha_1}$ et $\mathbf{K\alpha_2}$ ne possèdent pas la même largeur.

II.6.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 $\boldsymbol{\theta}$, on fait tourner le cristal à une vitesse angulaire choisie d'un angle $\mathbf{2\varepsilon}$ fixé. Le profil de réflexion est alors enregistré entre $\boldsymbol{\theta} + \boldsymbol{\varepsilon}$ et $\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\varepsilon}$.

La première étape consiste en la détermination des limites et des largeurs des réflexions possédant un bon rapport signal/bruit. Ces données sont alors utilisées comme observations pour déterminer, par la méthode des moindres carrés, les positions ainsi que les largeurs de toutes les réflexions y compris celles possédant un faible rapport signal / bruit [42]

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.

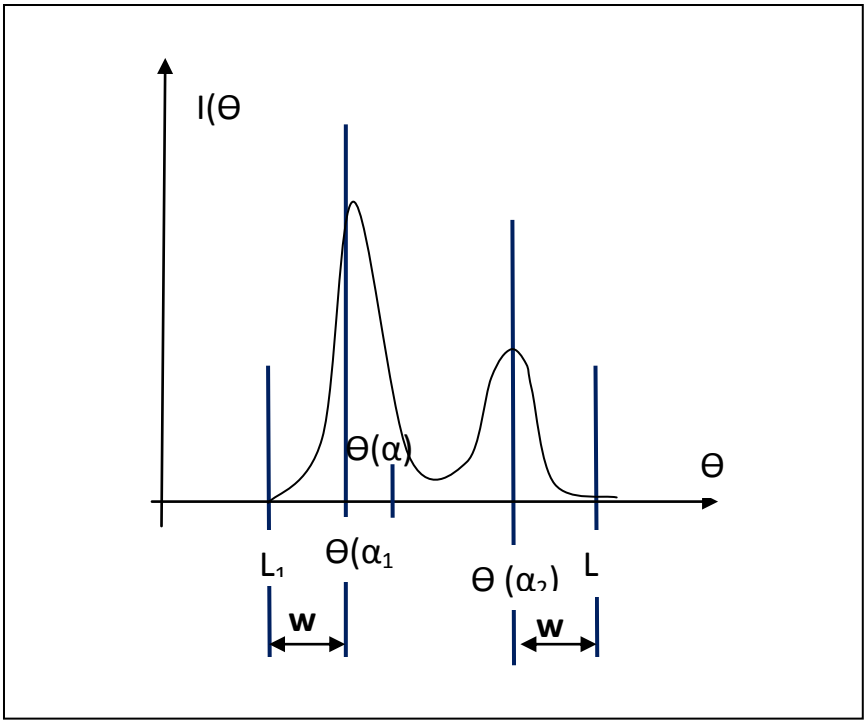


Figure II.1.1-8-Profil d'une réflexion

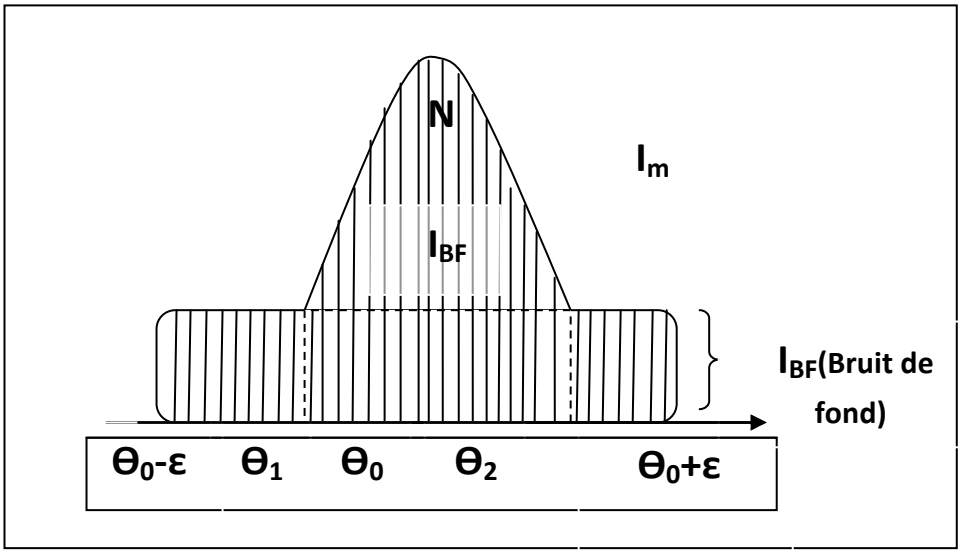


Figure -II.1.1-9-Intégration d'une réflexion :

Chapitre3 : Analyse structurale du composé « Potassium Zinc Triborate »

III.1. Résolution & affinement de la structure

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.

La difficulté fondamentale dans la détermination d'une structure par diffraction est le fait que les données cristallographiques disponibles se composent seulement des modules de facteur de structure et non de leur phase.

$$F_{hkl} = \left|F_{lhk}\right| \exp i\Phi_c \qquad (3\text{-}1)$$

Φ_c : est la phase non observée.

Le problème de la phase provient du fait que cette information manquante est nécessaire et doit être obtenue par un moyen ou un autre. Les méthodes de calcul de phase sont largement employées et sont automatisées à un point tel que la plupart des programmes fonctionnent en "technique de boite noire". Les données brutes entrent d'un coté et la structure en partie résolue apparaît de l'autre.

Généralement dans le cas des monocristaux organiques les méthodes principales pour déterminer le modèle structurale sont les méthodes directes. Le facteur de structure est tout simplement la transformation de Fourier de la densité électronique p(x,y,z) de la maille. On a :

$$p(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_h \sum_k \sum_l \left|F_{hkl}\right| \cdot \exp\left[-i2\pi(h.x + k.y + l.z)\right] \qquad (3\text{-}2)$$

En diffraction des rayons X, l'observation concerne 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 Φ_{hkl} parla phase du facteur de structure, la densité électronique p(x> y, z) de la maille est donnée par la formule suivante

$$p(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l}|F_{hkl}| \cdot \exp\left[\Phi_{hkl}\right]$$

(3-3)

Donc la connaissance du facteur de structure F en module et en phase est une condition indispensable à la connaissance de ρ (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 ρ(x,y,z). Les maximes de cette distribution correspondent bien évidement 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 du 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 coordonnes des atomes repérées sont affinées.

Il a été remarqué que les phases des facteurs de structure ne sont pas indépendantes et qu'il y a des relations entre elles. À partir des hypothèses sur quelques phases, on peut déterminer les autres et établir un modèle de la structure. À partir de là, on peut recalculer les facteurs de structure et les comparer aux valeurs observées.

On affine ensuite le modèle jusqu'à réduire au maximum les différences entre valeurs observées et calculées des facteurs de structure. Cette méthode est toutefois difficile à

appliquer pour les très grosses molécules pour lesquelles on utilise la méthode de marquage par un atome lourd pour déterminer un certain nombre de phases.

Les méthodes directes ont été développées pour la première fois par les deux pionniers de la recherche dans ce domaine *KARLE* et *HAUPTMAN* [42] et sont bien adaptées pour les composés organiques. Elles sont également appelées les méthodes mathématiques car elles sont basées sur les calculs de statistique et de probabilités pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques.

Contrairement a 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

Remarque : Les deux méthodes de résolution (méthode de Patterson et les méthodes directes) permettent de localiser les atomes lourds ou relativement lourds

Les méthodes directes sont basées sur des hypothèses très simples :

- La densité électronique est positive partout dans l'espace.
- les atomes sont des objets séparés. La densité électronique est fortement « piquée » à leur position.
- les amplitudes des facteurs de structures contiennent des informations sur leurs phases..

Ces méthodes de calcul tentent d'apporter une valeur grossière de la phase pour chaque facteur de structure. Le modèle approximatif ainsi obtenu sera ensuit affine 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. Deux critères généraux permettent d'affermer si cette distribution est raisonnable ou non :

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 réflexions 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 à été déterminé, on calcul la densité électronique dans laquelle on tente de déceler un arrangement qui représente tout le composé ou seulement un fragment de ce dernier.

Pour tester la plausibilité 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 définit comme étant le facteur de reliabilité formule par l'expression

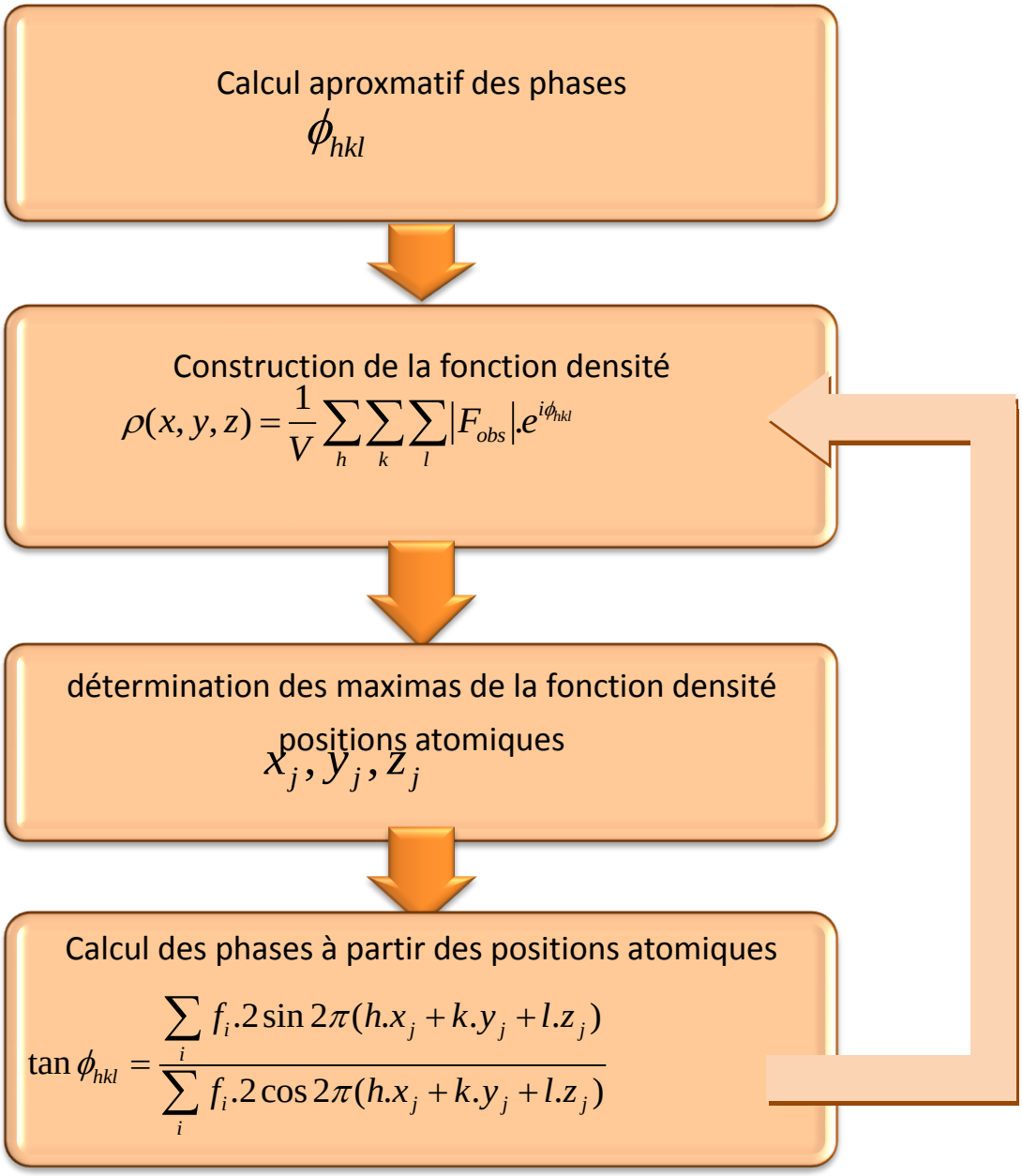
$$R = \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} \omega_i \left[\left| F_o \right|_i - k \left| F_c \right|_i \right] \right)}{\left(\sum_{i=1}^{N} \omega_i \left| F_o \right|_i \right)}$$

(3-4)

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.

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

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



Organigramme 3-1- Mécanisme de la résolution d'une structure

III.1.1. Stratégie d'affinement

L'affinement a pour but de trouver les meilleures positions des atomes du composé. Il permet aussi de repérer les atomes hydrogène, en ce qui concerne les composés organique, ces derniers trop légers n'apparaissent qu'après affinement.

L'affinement de la structure de la structure se fait par la méthode des moindres carres qui est utilisée pour ajuster un modèle sur un ensemble d'observation. Dans notre cas, nous faisons face â 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 carres des erreurs à savoir :

$$S = \sum_i \omega_i \left[|F_o|_i - K |F_c|_i \right]^2 \qquad (3\text{-}5)$$

Où ω_i est le poids affecté â la réflexion i, (pondération de la réflexion i), FOi et FCj sont le facteur de structure observé et calculé respectivement ; K étant un facteur permettant la mise des FOi et FCj à la même échelle ; il est appelé facteur d'échelle.

Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structura 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 facteur de structure Fi qui dépendent des p paramètres (xj, yj, zj,…..) 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.

$$
\begin{aligned}
&F_1 + e_1 = a_1.x + b_1.y + c_1.z + \ldots\ldots\ldots \\
&\cdot \\
&\cdot \\
&F_i + e_i = a_i.x + b_i.y + c_i.z + \ldots\ldots\ldots \\
&\cdot \\
&\cdot \\
&F_n + e_n = a_n.x + b_n.y + c_n.z + \ldots\ldots\ldots
\end{aligned}
\qquad (3\text{-}6)
$$

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

$$\sum_i^N e_i^2 = \sum_i^N \left(a_i.x + b_i.y + c_i.z + \ldots\ldots - F_i\right)^2 \qquad (3\text{-}7)$$

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

$$\partial \sum_1^N e_i^2 / \partial x = \partial \sum_i^N e_i^2 / \partial y = \partial \sum_i^N e_i^2 / \partial z = \ldots\ldots = 0 \qquad (3\text{-}8)$$

Développement de $\sum_1^N e_i^2$

$$\sum_1^N e_i^2 = \sum_i^N (a_i^2.x^2 + 2.a_i.b_i.x.y + 2.a_{i.}.c_i.x.z.... - 2.a_i.F_i.x + ...) \qquad (3\text{-}9)$$

Par conséquent :

$$\sum_1^N e_i^2 = \sum_i^N (a_i^2.x^2 + 2.a_i.b_i.x.y + 2.a_{i.}.c_i.x.z.... - 2.a_i.F_i.x + ...) \qquad (3\text{-}10)$$

De la même façon pour y. z,...

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 psi n'est pas une fonction linéaire des coordonnées xj, yi, zi des atomes. Par contre Fui peut être développé en série de Taylor. Δx, Δy, Δz,

Pour chacune des variables, on obtient une relation linéaire d'une part entre F et les écarts, et d'autre part entre les positions calculées et les positions réelles.

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés la position atomique trouvée grossièrement par l'hypothèse de départ. Son évolution est vérifiée par les facteurs de réalisabilité R1 , ωR2 ainsi que l'estimation du facteur de goodness (GooF).

III.1.1.a. Facteurs de reliabilité

On peut suivre l'avancement de la résolution et surtout sa validité à l'aide des facteurs de reliabilité R (facteur non pondéré) et ωR (facteur pondéré) définis par :

$$R = \frac{\sum \left| |F_{Obs}| - |F_{Cal}| \right|}{\sum |F_{Obs}|} \qquad (3\text{-}11)$$

$$wR = \left[\frac{\sum \left[\omega \left(F^2_{Obs} - F^2_{Cal} \right)^2 \right]}{\sum \omega (F_{Obs})^2} \right]^{1/2} \qquad (3\text{-}12)$$

Avec :

Fobs : Facteur de structure observé.

Fcal: Facteur de structure calculé.

ω : est le facteur de pondération

Plus la concordance entre les Fobs et les Fcal est meilleure plus les valeurs deR1 et ω R2 tendent vers zéro

Une bonne détermination de structure avec une faible valeur de R doit aussi présenter de faibles écarts types sur les positions atomiques et les longueurs de liaisons calculées â partir de ces positions. Cela est probablement le test le plus sûr de la qualité de l'affinement.

III.1.1.b. Facteur de variance de Goodness(GooF)

Afin de déterminer si l'affinement est significatif et de tester la pondération utilisée, le programme LSFM (least-Squares-Full-Matrix) se sert d'un autre moyen dans le même ordre d'idée que le facteur R, pour renseigner sur l'écart existant entre le modèle calculé et la structure réelle, qui est le facteur GooF (Goodness of fit) défini par :

$$GooF = S = \left[\frac{\sum \left[\omega \left(F^2_{Obs} - F^2_{Cal} \right)^2 \right]}{n - p} \right]^{1/2} \qquad (3\text{-}13)$$

Où : n : nombre de réflexions considérés.

p : nombre de paramètres affinés.

III.1.1.c. Les programmes de détermination des structures.

Aujourd'hui, il existe des systèmes complets de détermination des structures. Ces logiciels modulaires permettent la recherche de la structure brute et son affinement, et parmi ce lot de programmes nous avons utilisé dans notre travail les logiciels *MULTAN , SHELX ,SIR92, SIR97 et CRYSTALS.*

III.1.2. Résolution structurale du composé « Potassium Zinc triborate»

Le composé potassium zinc borate de formule chimique KZnB3O6 est synthétisée au « *key laboratory of fonctional crystal and lazer technologie* » à l'institut de physique et chimie de l'académie des sciences de chine à *Beijing*. La figure donne un aperçu de la structure du composé telle que estimée par le laboratoire de synthèse selon sa formule brute.

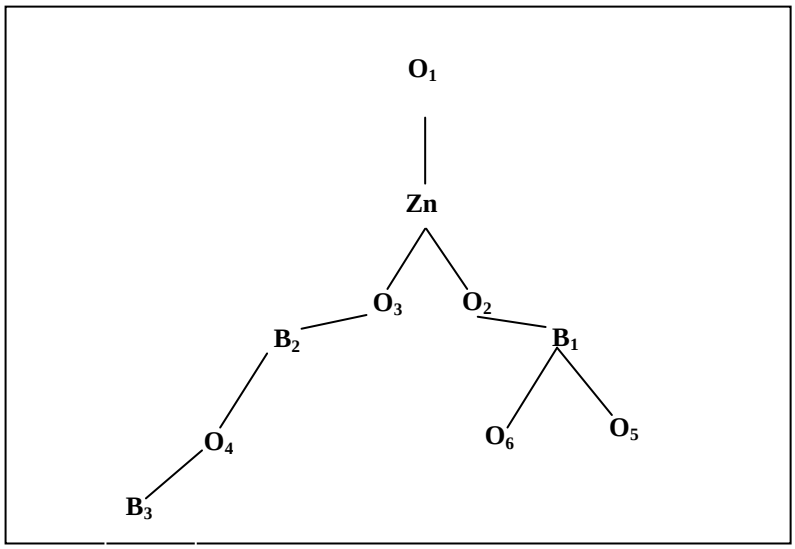


Figure 3-1-Modèle du composé $KZnB_3O_6$

Le travail de détermination de structure est guidé par un model du composé élaboré par le synthetiseur .

III.1.2.a. Détermination du nombre de motifs dans la maille (Z)

Le nombre de motifs par maille (Z), est calculé par l'expression suivante.

M :Masse moléculaire

$$Z = \frac{massedelamaille}{massedelamolécule} \qquad (3\text{-}14)$$

V: Volume de la maille.,

ρ: Masse volumique

$$Z = \frac{pV}{M / N} \qquad (3\text{-}15)$$

N :Nombre d'Avogadro:

Le volume de la maille est donné par

$$V^2 = a^2b^2c^2(1+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma) \qquad (3\text{-}16)$$

D'après les paramètres linéaires a,b,c et angulaires α,β, γ donnes dans la section précédente on obtient : V= 269.37(12)Å3

La masse moléculaire du composé étant M = 232.90 g/ mole.

On trouve: Z = 2

III.1.2.b. Détermination du groupe d'espace

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

Par l'examen direct du fichier filemme.hkl : L'examen attentif du dit fichier permet de

Rechercher les extinctions systématiques dues au mode de réseau A, B, C, I, Fou 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 $\boldsymbol{P\bar{1}}$

Nous avons ainsi, deux positions générales:

Première position : X , Y , Z

Seconde position : --X , --Y , --Z

Les opérations de symétrie donnent la représentation suivante :

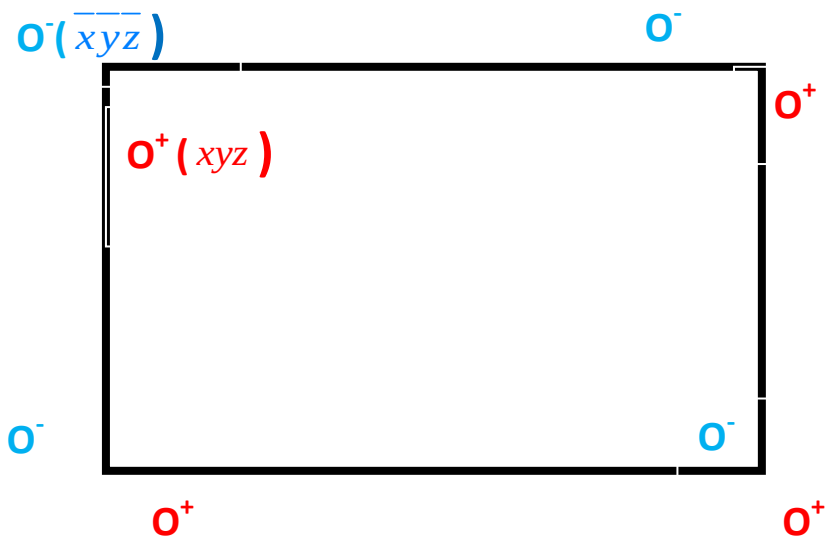


Figure 3-2 Présentation du groupe d'espace $P\bar{1}$ dans un système cristallin triclinique

Les caractéristiques cristallographiques du composé « potassium zinc triborate » dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le *Tableau 3-1*

Tableau 3-1-Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales du composé

LES PARAMETRES DU COMPOSE	
Température (K°)	*93*
Formule chimique	*KZnB3O6*
Masse moléculaire (g/mole)	*232.90*
LES PARAMETRES DE LA MAILLE	
a (Å)	*6.7139(13)*
b(Å)	*6.9301(14)*
c (Å)	*7.0632(14)*
α (degré)	*63.120 (30)*
β (degré)	*72.020(30)*
γ (degré)	*63.120(30)*
Z	*2*
Groupe d'espace	*P -I*
Longueur d'onde (Å)	*0.7107*
Volume ($Å^3$)	*269.37(12)*
Densité	*2.871*
DONNEES D'ENREGISTREMENT	
Nombre de réflexions mesurées	*2707*
***h**max*	*8*
***k**max*	*9*
***l**max*	*8*
***h**min*	*-7*
***k**min*	*-8*
***l**min*	*-9*

Théta max	*27.49*

III.1.2.c. Le programme SHELXS

l'exécution du programme, *SHELXS* pour la résolution structurale, nécessite la préparation de deux fichiers : INS et HKL .

Le fichier d'instruction filcname.ins (input file) qui doit contenir, dans cet ordre, les informations suivantes :

TITL --CELL -ZERR -LATT -SYMM -SFAC -UNIT -TREF -HKLF -END. Le fichier d'instruction pour la structure KZnB3O6 est le suivant :

```
CELL  0.71073   6.7139   6.9301   7.0632   63.120   72.020   68.990
ZERR    2.00   0.0013   0.0014   0.0014    0.030    0.030    0.030
LATT   1
SFAC  B   K   O    Zn
UNIT  6   2   12    2
TREF
HKLF    4
END
```

La procédure pour lancer le programme de la résolution structurale est la suivante : Dans l'interface de *WINGX*, on applique les instructions suivantes : *SOLVE-SHELXS-97-DIRECT*

Après l'exécution du programme *SHELXS 97* 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 *filenam.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 résultat est donné dans le *Tableau 3-2*

Tableau 3-2 -fichier RES

```
TITL  kznb3o6 in P -1
CELL   0.71073   6.7139   6.9301   7.0632  63.120  72.020  68.990
ZERR     2       0.0013   0.0014   0.0014   0.030   0.030   0.030
LATT    1
SFAC  O    B    K    Zn
UNIT  6    3    1    1
OMIT       4.00    180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE   1
ZN1   4  0.1741  0.3561  0.1224 11.000000  0.05
K2     3 -0.2465  0.2912  0.5731 11.000000  0.05
Q1     1  0.1054 -0.0033  0.8319 11.000000  0.05  211.10
Q2     1 -0.6456  0.1915  0.6948 11.000000  0.05  184.49
Q3     1  0.2114  0.3557  0.3796 11.000000  0.05  183.84
Q4     1  0.1729 -0.0033  0.6347 11.000000  0.05  179.54
Q5     1  0.3616  0.0835  0.0858 11.000000  0.05  179.12
Q6     1  0.1266  0.6430 -0.1178 11.000000  0.05  177.05
Q7     1 -0.2986  0.1623  1.0380 11.000000  0.05  170.10
Q8     1 -0.5239 -0.0556  0.6211 11.000000  0.05  127.13
Q9     1  0.3193  0.0457  0.7067 11.000000  0.05   96.99
Q10    1 -0.2038  0.1891  0.1665 11.000000  0.05   89.01
Q11    1 -0.5947 -0.0018  0.9053 11.000000  0.05   81.75
Q12    1 -0.7350  0.1838  0.5645 11.000000  0.05   80.67
Q13    1  0.0000  0.0000  1.0000 10.500000  0.05   62.53
Q14    1 -0.2962  0.2604  0.2214 11.000000  0.05   61.59
MOLE   2
HKLF4
END
```

Dans le fichier *filename.res*, nous avons l'identification de position de deux atomes : dont le Zinc et le potassium et la présence d'autres positions étrangères au composé.

La Figure 3-3 montre le squelette du composé obtenu à l'aide du programme *CAMERON*.

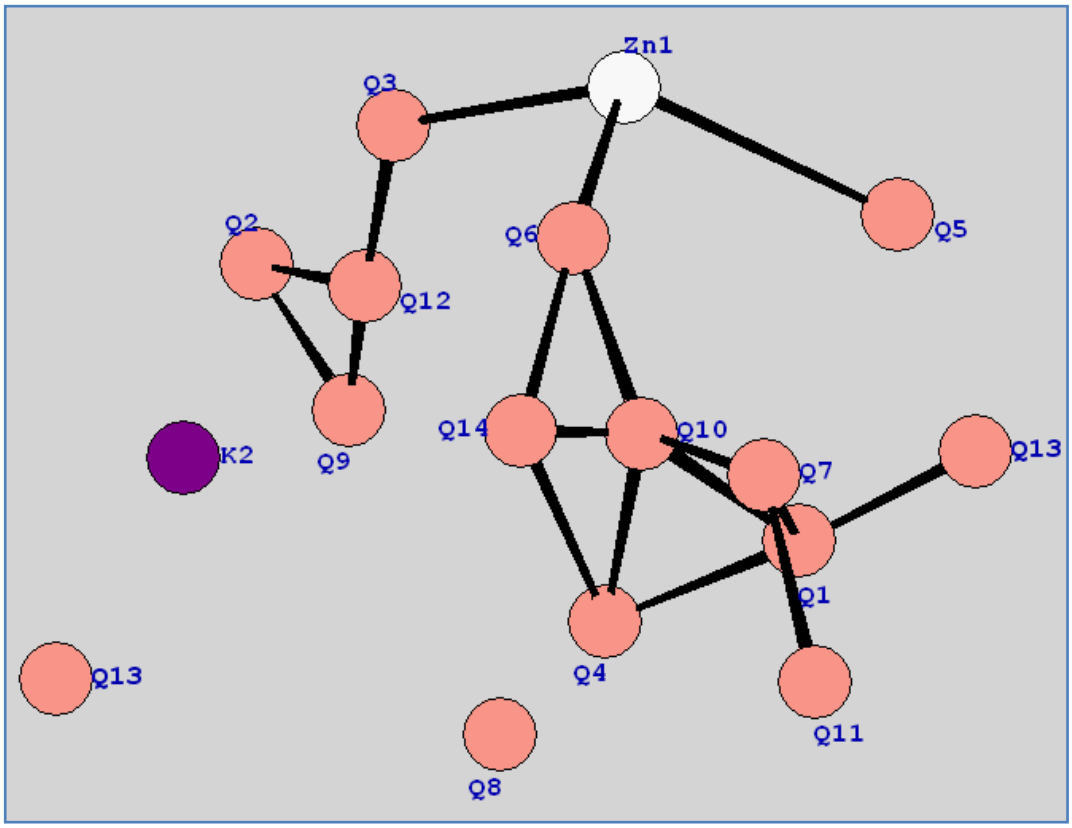


Figure 3-4 -Pics de la densité électronique : représentation à l'aide du programme CAMERON.

Nous remarquons que les atomes « Zn » et « K » sont identifiés directement par le logiciel, parce que leurs intensités sont caractérisées par des pics plus importants par rapport aux autres pics puisque ils sont considérés comme des atomes lourds.

A l'aide du modèle du composé proposé par le laboratoire ayant réalisé la synthèse et les résultats obtenus dans le fichier de sortie shelx.Ist (distances et angles de liaisons), nous avons pu identifier les autres atomes.

Nous prenons comme exemple, les pics Q4 et Q5. Nous remarquons que les longueurs des liaisons Q4—Zn1 et Q5—Zn1 sont égales à 1.8967 Å et 1.9373 Å, respectivement, et ces valeurs, en les comparant aux distances théoriques inter atomiques, nous pouvons conclure que Q4 et Q5 sont des atomes d'Oxygène.

La même démarche est suivie pour identifier le pic Q2, c'est-a-dire, à partir de la valeur de la longueur de liaison Q2—Q11 étant égale à 1.4226 Â et en se référant aux valeurs des

distances théoriques, nous pouvons ainsi conclure que Q2 est un atome d'Oxygène et que Q11 est un atome de Bore.

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 Q13 et Q14 sont identifiés comme étant des pics parasites.

La forme du composé obtenu est proche de celle proposée par le laboratoire, sauf que nous sommes en présence des positions parasites étrangères au composé, ces dernièrs sont supprimés pour obtenir la structure nette.

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

Les facteurs de confiance à la fin de la résolution sont reportés dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3-Facteurs de confiance de la résolution

N0	*Nv*	*R*
1223	157	0.118

N0 : nombre de réflexions indépendantes observées

Nv : nombre de paramètres affinés

R : facteur de réhabilité

Donc le nombre de réflexions mesurées initial *N0* est réduit de 2707 à 1223 ainsi nous entamons l'affinement dans les conditions suivantes k= et R=11.8%

La Figure 3-6 représente la géométrie du composé « Potassium Zinc triborate » après résolution.

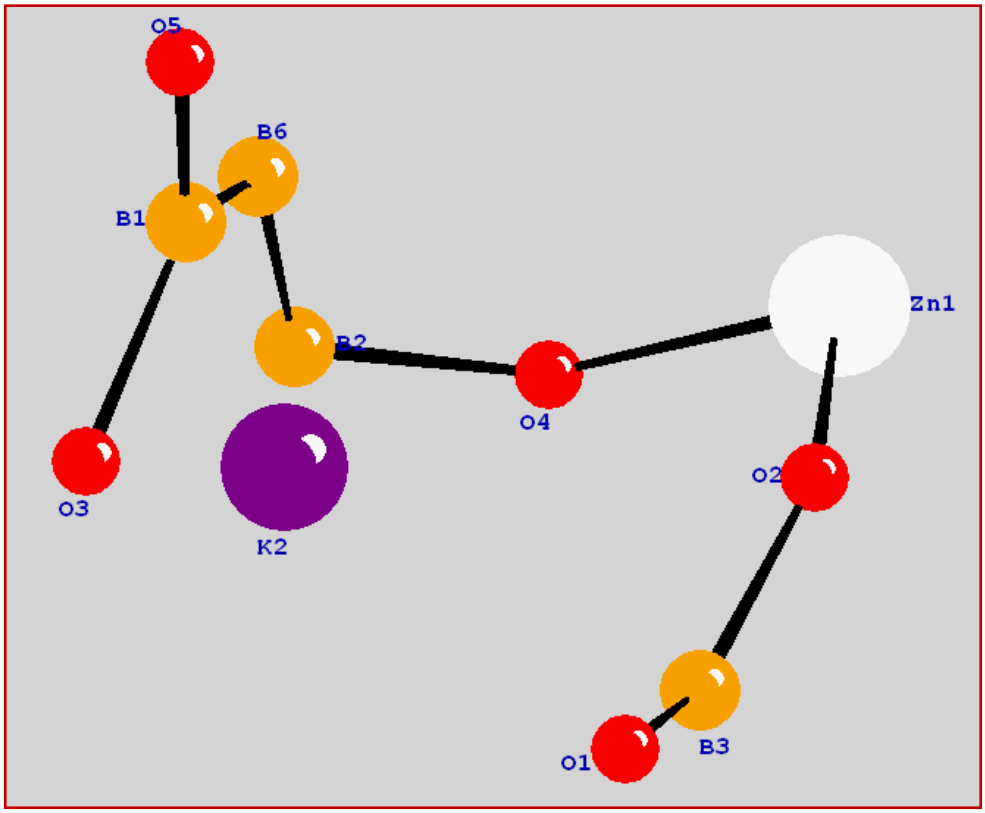


Figure 3-6-Structure finale après résolution

III.1.3. Affinement de la structure du composé « $KZnB_3O_6$ »

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 en pratique a l'affinement de la structure assez simple du

$KZnB_3O_6$, (groupe d'espace P-l et Z=2). La structure est résolue en utilisant le programme *SHELXS*. Les coordonnées de tous les 11 atomes du composé 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 égal à 11.8%. A la fin de cette phase, on connaît de manière approchée la position des atomes constituants 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.

$$F(hkl)=\sum_i^N f_i \exp\left[\left(-2\pi i\left(hx_j+ky_j+lz_j\right)\right)\right]\exp\left[-2\pi^2(\beta_{11}h^{20}+\beta_{22}k^2+\beta_{33}l^2+2\beta_{12}hk+2\beta_{13}hl+2\beta_{23}kl)\right] \quad (3\text{-}18)$$

Cette formule montre quelle 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 cites, en utilisant des méthodes des moindres carrés, disponibles dans le programme *SHELXL*-97[43].

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

$$\sum_i^N \omega_i \left\| F_{oi} \right| - k_i \left| F_{ci} \right\|^2 \quad (3\text{-}19)$$

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 1 (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 meilleurs paramètres positionnels et de déterminer les paramètres d'agitation thermique pour des atomes non hydrogènes du composé.

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

Dans l'interface de *WINGX* on applique les instructions *: SHELXL-97*

Le programme *SHELXL-97* affine les paramètres des atomes lourds utilisant la synthèse de Fourrier différence et crée les fichiers shelx1.1st et filename.res

Le fichier *shelx1.1st* 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 Fourrier 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 $F0 \geq 4\sigma(F0)$ sont prises en considération.

Ensuite, on procède à l'affinement des positions atomiques x, y, z, des atomes du composé 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 N0 est réduit à 891. Dans cet affinement, le nombre de variables. N est égal à la convergence du paramètre affiné et le résultat de l'affinement est comme suit:

R1	*wR2*	*GooF S*
0.0451	0.1325	00.895

Nous avons ensuite procédé â l'affinement des positions atomiques xj, yj, zj des atomes du matériau à savoir l'Oxygène, le Bore, le Potassium et le Zinc. Le nombre de variables est 3N tel que (N =6 atomes d'Oxygène ;3 atomes de Bore ;1 atome de Potassium ; 1 atome de Zinc)

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.

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. Ceci termine notre procédure d'affinement avec la convergence du paramètre R à la valeur finale de 1.35 %.Les facteurs de confiance à la fin de l'affinement sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau 3-4-Facteurs de confiance de l'affinement

No	*Nv*	*R*	*wR2*	*GooF S*
891	130	0.0135	0.087	0.0640

Le nombre de réflexions mesurées n'a pas changé pendant ce cycle .La stabilité des paramètres variables au cours des cycles d'affinement est un critère d'arrêt de l'affinement.

Le Tableau 3-5 donne les paramètres fractionnels de positions des différents atomes du composé

Tableau 3-5-Paramètres de positions atomiques fractionnelles du composé KZnB3O6.

Atome	*X/a*	*Y/b*	*Z/c*
K	0.25709(1)	0.29496(1)	0.57921(1)
ZN	0.67490(0)	0.35334(0)	0.12712(0)
B1	0.90371(3)	0.00664(3)	0.90560(3)
B2	0.75590(3)	0.18296(3)	0.56493(3)
B3	0.29765(3)	0.18166(3)	0.16849(3)
O1	0.85844(2)	0.08289(2)	0.08492(2)
O2	0.37025(2)	0.36048(2)	0.12108(2)
O3	0.86075(2)	0.18879(2)	0.70159(2)
O4	0.72128(2)	0.35336(2)	0.37939(1)
O5	0.19887(2)	0.17160(2)	0.03227(2)
O6	0.32316(2)	0.00558(2)	0.36780(2)

Le Tableau 3-6 donne les paramètres atomiques orthogonaux.

Tableau 3-6-Paramètres de coordonnées atomiques orthogonales

Atome	*X*	*Y*	*Z*
K	3.7218 (0.0003)	3.4046 (0.0003)	3.5921 (0.0002)
Zn	5.6863 (0.0003)	2.6143 (0.0003)	0.7884 (0.0002)
B1	8.0584 (0.0004)	2.3826 (0.0003)	5.6162 (0.0002)
B2	6.7613 (0.0004)	2.6431 (0.0003)	3.5035 (0.0002)
B3	2.8171 (0.0004)	1.6105 (0.0003)	1.0449 (0.0002)
O1	6.1546 (0.0003)	0.7556 (0.0003)	0.5266 (0.0002)
O2	3.6455 (0.0003)	2.6449 (0.0003)	0.7509 (0.0002)
O3	7.7777 (0.0003)	3.0339 (0.0003)	4.3510 (0.0002)
O4	6.5478 (0.0003)	3.2662 (0.0003)	2.3528 (0.0002)
O5	1.8319 (0.0003)	1.1935 (0.0003)	0.2001 (0.0002)
O6	2.9854 (0.0003)	0.9863 (0.0003)	2.2810 (0.0002)

Le Tableau 3-7 donne les valeurs des paramètres d'agitation thermique de différents atomes dans le composé « KZnB3O6 ».

Tableau 3-7-Paramètres d'agitation thermique

Atome	*U11*	*U22*	*U33*	*U23*	*U13*	*U12*
K	64(0)	64(0)	60(0)	-28(0)	-6(0)	-22(0)
Zn	40(0)	36(0)	33(0)	-14(0)	-14(0)	-5(0)
B1	41(1)	45(1)	61(1)	-26(1)	-20(1)	2(1)
B2	38(1)	71(1)	46(1)	-40(1)	-2(1)	-3(1)
B3	27(1)	52(1)	62(1)	-29(1)	0(1)	11(1)
O1	34(1)	69(0)	46(1)	-32(0)	-17(0)	-4(0)
O2	47(1)	58(0)	61(0)	-13(0)	-24(0)	-21(0)
O3	59(1)	52(1)	55(0)	-8(0)	-30(0)	-14(0)
O4	97(1)	56(0)	51(1)	-14(0)	-33(0)	-22(0)
O5	75(1)	53(0)	44(1)	-8(0)	-19(0)	-25(0)
O6	70(1)	58(0)	57(1)	-13(0)	-35(0)	-21(0)

A l'issue de l'affinement, les paramètres obtenus ont permis la représentation tridimensionnelle du composé « Potassium Zinc triborate ».

La représentation tridimensionnelle du composé « KZnB3O6 » est donnée dans la *Figure3-7* tandis que la *Figure 3-8* représente les polyèdres que renferme ce même composé.

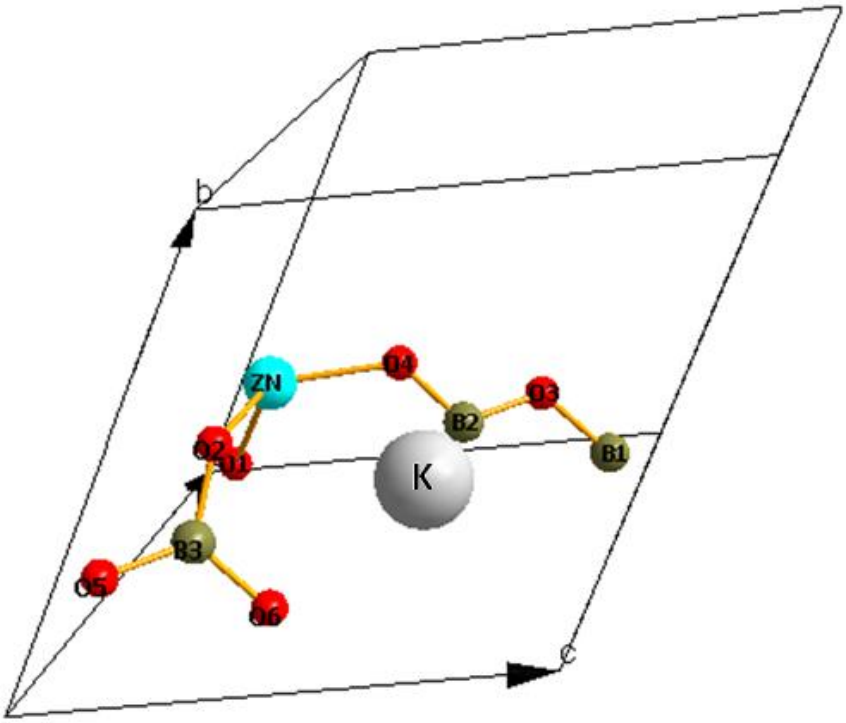


Figure3-7-représentation tridimensionnelle du composé KZnB3O6(programme Diamond)

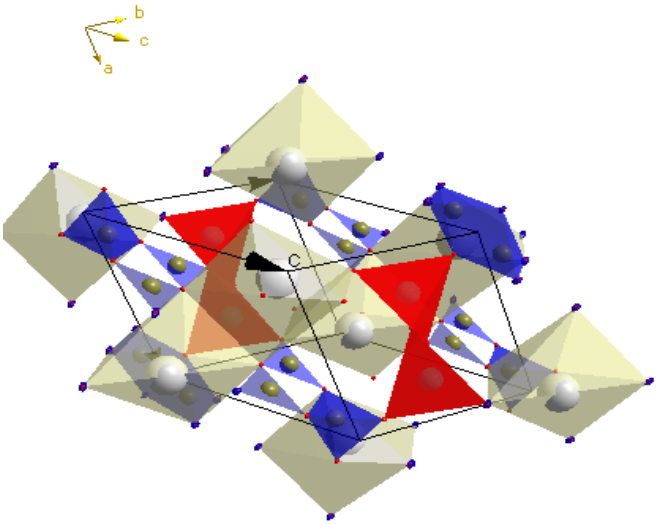


Figure 3-8-arrangement périodique des polyèdres formés dans le composé KZnB3O6

III.1.4. Analyse structurale

La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques x, y, z , 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.

III.1.4.a. Longueur de liaison chimique

Soient ΔX, ΔY, ΔZ les différences de coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la *Figure 3-9*; le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. AB sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives à X. à Y, et à Z et les coordonnées absolues.

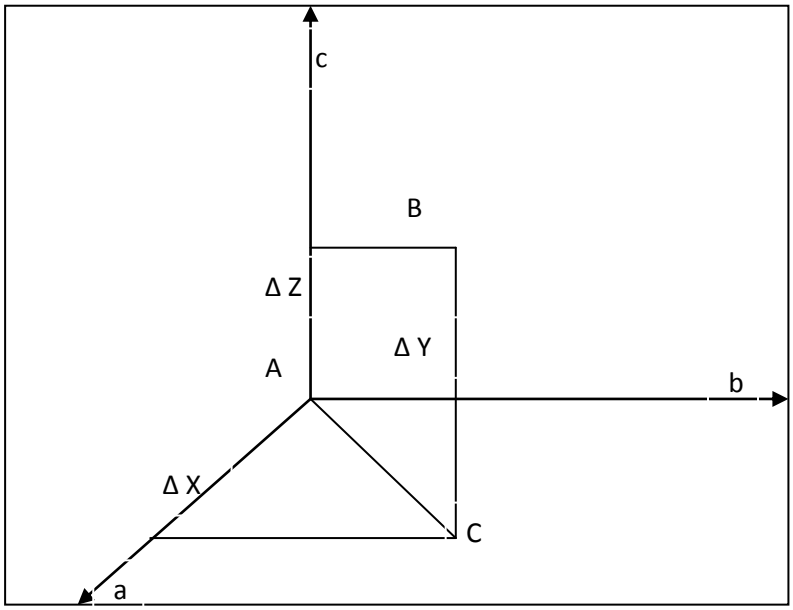


Figure 3-9-longueur de liaisons chimiques

La longueur de la liaison AB est donnée par:

$$AB^2 = a^2(\Delta X)^2 + b^2(\Delta Y)^2 + c^2(\Delta Z)^2 + 2ab\Delta X\Delta Y\Delta Z\cos\alpha + 2ca\Delta Z\Delta X\cos\beta \qquad (3\text{-}20)$$

III.1.4.b. Angle de valence

Soient Ai B, C trois sites atomiques dans la maille (*Figure 3-10*), le produit scalaire entre deux vecteurs $\overrightarrow{AB}$ et $\overrightarrow{AC}$ est donnée par:

$$\overrightarrow{AB}\overrightarrow{AC} = ABAC\cos\gamma \quad (3\text{-}21)$$

$$\overrightarrow{AB}\overrightarrow{AC} = a^2\Delta X_B + \Delta X_C + b^2\Delta Y_B + \Delta Y_C + c^2\Delta Z_B + \Delta Z_C \quad (3\text{-}22)$$

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

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

L'angle de valence $BAC = \gamma$ est donné par:

$$\cos\gamma = \frac{a^2\Delta X_B\Delta X_C + b^2\Delta Y_B\Delta Y_C + c^2\Delta Z_B\Delta Z_C}{ABAC} \quad (3\text{-}23)$$

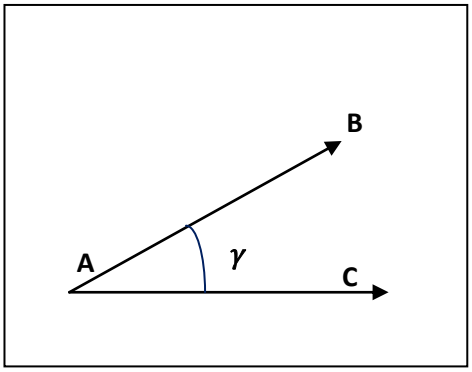


Figure 3-10- Angle de valence

III.1.4.c. Angle de torsion

Dans la description de la structure, 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 BO). Ces normales sont obtenues en effectuant le produit vectoriel ABABC et CDABC, On peut aussi utiliser la relation métrique dans le triangle AFP :

$$\cos\varphi = (AE^2 + AF^2 - AF^2)/2.AE.AF \quad (3\text{-}24)$$

On a aussi $$AE = l_{12}\sin\theta \quad (3\text{-}25)$$

$$EF = l_{34}\sin\theta_3 \tag{3-26}$$

$$AF^2 = AD^2 - DF^2 = l_{14}^2 - DF^2 \tag{3-27}$$

$$DF = EB + BC + DH \tag{3-28}$$

$$\cos\varphi = \frac{1_{12}^1 + 1_{23}^2 + 1_{34}^2 - 1_{41}^2 - 21_{12}1_{23}\cos\theta 2 - 21_{23}1_{34}\cos\theta_3 + 21_{12}1_{34}\cos\theta 2\cos\theta}{21_{12}1_{34}\sin\theta_2\sin\theta_3} \tag{3-29}$$

On appelle angle de torsion, l'angle de rotation avec laquelle le coposé tourne autour d'une liaison chimique.

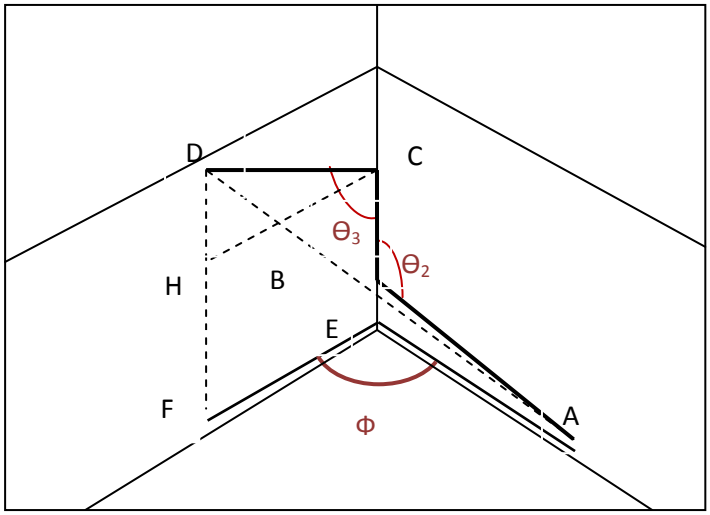


Figure 3-11- Angle de torsion

Le calcul des distances interatomiques, des angles de valence et des angles torsion a été effectué à l'aide du programme *SHELXL 97*, dont le résumé est comme suit *:*

Le Tableau 3-8-distances inter atomiques donne les distances interatomiques dans le composé KZnB3O6.

Tableau 3-8-distances inter atomiques

Atome1-Atome2	Distance inter atomique (Å)
K - ZN	3.5135(14)
K - B2	3.1347(8)
K - B3	3.2442(7)
K - O2	2.9420(8)
K - O4	3.0888(9)
K - O6	2.8477(7)
Zn - O1	1.9345(7)
Zn - O2	2.0414(4)
Zn - O4	1.9012(4)
B1 - O3	1.4504(7)
B2 - O3	1.3799(4)
B2 - O4	1.3258 6)
B3 - O2	1.3574(5)
B3 - O5	1.3631(4)
B3 - O6	1.3949(6)

Le Tableau 3-9 regroupe les valeurs des différents angles de valence dans le composé KZnB3O6.

Tableau 3-9-Angles de valence

Atome1- Atome2- Atome3	*Angle de valence (°)*	*Erreur*
Zn - K - B2	*51.73*	*0.01*
Zn - K - B3	*53.49*	*0.01*
Zn - K - O2	*35.49*	*0.01*
Zn - K - O4	*32.67*	*0.01*
Zn - K - O6	*65.55*	*0.01*
B2 - K - B3	*96.54*	*0.01*
B2 - K - O2	*86.28*	*0.01*
B2 - K - O4	*24.59*	*0.01*
B2 - K - O6	*91.80*	*0.01*
B3 - K - O2	*24.73*	*0.01*
B3 - K - O4	*85.14*	*0.01*
B3 - K - O6	*25.42*	*0.01*
O2 - K - O4	*67.96*	*0.01*
O2 - K - O6	*47.88*	*0.01*
O4 - K - O6	*90.79*	*0.01*
K - Zn - O1	*117.35*	*0.01*
K - Zn - O2	*56.79*	*0.01*
K - Zn - O4	*61.29*	*0.01*
O1 - Zn - O2	*104.71*	*0.02*
O1 - Zn - O4	*109.33*	*0.02*

O2 - Zn - O4	*117.58*	*0.02*
K - B2 - O3	*128.91*	*0.02*
K - B2 - O4	*75.77*	*0.02*
O3 - B2 - O4	*121.24*	*0.02*
K - B3 - O2	*65.07*	*0.02*
K - B3 - O5	*149.01*	*0.02*
K - B3 - O6	*61.19*	*0.01*
O2 - B3 - O5	*122.68*	*0.03*
O2 - B3 - O6	*117.34*	*0.03*
O5 - B3 - O6	*119.97*	*0.02*
K - O2 - Zn	*87.72*	*0.01*
K - O2 - B3	*90.20*	*0.02*
Zn - O2 - B3	*126.49*	*0.03*
B1 - O3 - B2	*123.44*	*0.02*
K - O4 - Zn	*86.04*	*0.01*
K - O4 - B2	*79.65*	*0.02*
Zn - O4 - B2	*128.76*	*0.02*
K - O6 - B3	*93.39*	*0.02*

Le Tableau 3-10 résume les valeurs des différents angles de torsion dans le composé $KZnB_3O_6$.

Tableau 3-10- Angles de torsion

Atome1-	Atome2-	Atome3-	Atome4-	Angle de torsion (°)	Erreur
B2	-K	-Zn	-O1	74.41	0.02
B2	-K	-Zn	-O2	164.59	0.02
B2	-K	-Zn	-O4	-23.73	0.01
B3	-K	-Zn	-O1	-65.44	0.02
B3	-K	-Zn	-O2	24.73	0.01
B3	-K	-Zn	-O4	-163.59	0.02
O2	-K	-Zn	-O1	-90.18	0.02
O2	-K	-Zn	-O4	171.68	0.02
O4	-K	-Zn	-O1	98.14	0.02
O4	-K	-Zn	-O2	-171.68	0.02
O6	-K	-Zn	-O1	-39.33	0.02
O6	-K	-Zn	-O2	50.85	0.01
O6	-K	-Zn	-O4	-137.47	0.02
Zn	-K	-B2	-O3	150.35	0.03
Zn	-K	-B2	-O4	31.48	0.02
B3	-K	-B2	-O3	-178.21	0.03
B3	-K	-B2	-O4	62.92	0.02
O2	-K	-B2	-O3	159.25	0.03
O2	-K	-B2	-O4	40.37	0.02
O4	-K	-B2	-O3	118.87	0.04
O6	-K	-B2	-O3	-153.16	0.03
O6	-K	-B2	-O4	87.96	0.02
Zn	-K	-B3	-O2	-35.49	0.02
Zn	-K	-B3	-O5	-147.98	0.05
Zn	-K	-B3	-O6	110.99	0.02
B2	-K	-B3	-O2	-66.12	0.02

B2	*-K*	*-B3*	*-O5*	*-178.61*	*0.04*
B2	*-K*	*-B3*	*-O6*	*80.36*	*0.02*
O2	*-K*	*-B3*	*-O5*	*-112.49*	*0.05*
O2	*-K*	*-B3*	*-O6*	*146.48*	*0.03*
O4	*-K*	*-B3*	*-O2*	*-44.29*	*0.02*
O4	*-K*	*-B3*	*-O5*	*-156.78*	*0.04*
O4	*-K*	*-B3*	*-O6*	*102.18*	*0.02*
O6	*-K*	*-B3*	*-O2*	*-146.48*	*0.03*
O6	*-K*	*-B3*	*-O5*	*101.04*	*0.05*
Zn	*-K*	*-O2*	*-B3*	*126.51*	*0.02*
B2	*-K*	*-O2*	*-Zn*	*-12.07*	*0.01*
B2	*-K*	*-O2*	*-B3*	*114.45*	*0.02*
B3	*-K*	*-O2*	*-Zn*	*-126.51*	*0.02*
O4	*-K*	*-O2*	*-Zn*	*4.83*	*0.01*
O4	*-K*	*-O2*	*-B3*	*131.35*	*0.02*
O6	*-K*	*-O2*	*-Zn*	*-107.88*	*0.02*
O6	*-K*	*-O2*	*-B3*	*18.64*	*0.02*
Zn	*-K*	*-O4*	*-B2*	*-130.58*	*0.02*
B2	*-K*	*-O4*	*-Zn*	*130.58*	*0.02*
B3	*-K*	*-O4*	*-Zn*	*13.17*	*0.01*
B3	*-K*	*-O4*	*-B2*	*-117.41*	*0.02*
O2	*-K*	*-O4*	*-Zn*	*-5.20*	*0.01*
O2	*-K*	*-O4*	*-B2*	*-135.78*	*0.02*
O6	*-K*	*-O4*	*-Zn*	*37.98*	*0.01*
O6	*-K*	*-O4*	*-B2*	*-92.60*	*0.02*
Zn	*-K*	*-O6*	*-B3*	*-55.52*	*0.02*
B2	*-K*	*-O6*	*-B3*	*-101.49*	*0.02*
O2	*-K*	*-O6*	*-B3*	*-18.15*	*0.02*
O4	*-K*	*-O6*	*-B3*	*-76.92*	*0.02*
K	*-Zn*	*-O2*	*-B3*	*-88.56*	*0.03*

O1 -Zn -O2 -K	*113.32*	*0.01*
O1 -Zn -O2 -B3	*24.76*	*0.03*
O4 -Zn -O2 -K	*-8.23*	*0.02*
O4 -Zn -O2 -B3	*-96.79*	*0.03*
K -Zn -O4 -B2	*73.34*	*0.03*
O1 -Zn -O4 -K	*-111.28*	*0.02*
O1 -Zn -O4 -B2	*-37.94*	*0.04*
O2 -Zn -O4 -K	*7.85*	*0.02*
O2 -Zn -O4 -B2	*81.19*	*0.03*
K -B2 -O3 -B1	*83.45*	*0.04*
O4 -B2 -O3 -B1	*-179.65*	*0.03*
K -B2 -O4 -Zn	*-76.31*	*0.03*
O3 -B2 -O4 -K	*-127.16*	*0.03*
O3 -B2 -O4 -Zn	*156.53*	*0.03*
K -B3 -O2 -Zn	*87.31*	*0.02*
O5 -B3 -O2 -K	*145.59*	*0.03*
O5 -B3 -O2 -Zn	*-127.10*	*0.03*
O6 -B3 -O2 -K	*-33.01*	*0.03*
O6 -B3 -O2 -Zn	*54.30*	*0.04*
O2 -B3 -O6 -K	*34.32*	*0.03*
O5 -B3 -O6 -K	*-144.32*	*0.03*

On remarque que les résultats de l'analyse structurale sont comparables à ceux donnés dans la littérature.

La Figure 3-12 donne les ellipsoïdes d'agitation thermique anisotrope des différents atomes de du composé

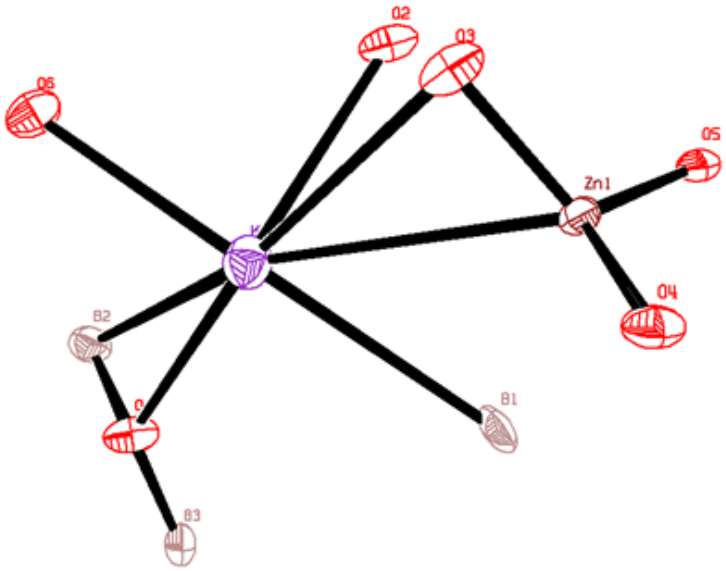


Figure 3-12-Représentation tridimensionnelle du composé « KZnB3O6 » avec les ellipsoïdes de l'agitation thermique des différents atomes du composé.

III.1.4.d. Empilement moléculaire cristallin

La *Figure 3-13* illustre l'empilement moléculaire dans la maille. Cette représentation montre qu'il y a deux motifs par maille ce qui confirme que notre groupe d'espace est bien $P\bar{1}$. Les deux positions sont symétriques l'une par rapport à l'autre.

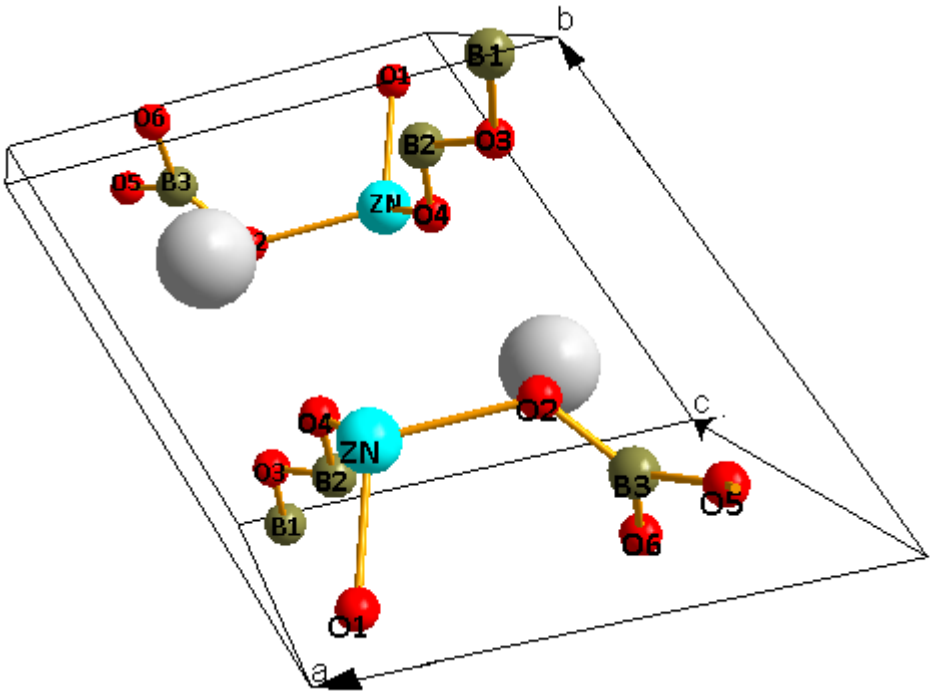


Figure 3-13-Empilement du composé « Potassium Zinc triborate » dans la maille cristalline

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

III.2. Modélisation moléculaire

Dans cette partie du document nous présentons les résultats de calcul pour la détermination de la conformation moléculaire du « Potassium Zinc Triborate » obtenue à partir du calcul théorique basé sur deux théories de calcul à savoir :la méthode « *Hartrree-Fock* » et la « fonctionnelle de la densité*(DFT)*». Les résultats ci présents ont été obtenus en s'aidant de la chaîne de programmes *GAUSSIAN03* [43].

Pour le calcul avec la méthode *DFT* nous avons utilisé la fonctionnelles d'échange-corrélation *B3LYP* pour conduire à des évaluations très précises pour les longueurs et angles de liaison, très proche de l'expérience. Les modes internes moléculaires sont calculés en utilisant les jeux de bases *6-31G* .

En ce qui concerne le calcul *ab-initio* suivant la méthode *Hartree-Fock* le même jeu de base a été utilisée a savoir la base *6-31G*

La Figure 3-14 représente la structure tridimensionnelle du composé « $KZnB_3O_6$ » optimisée par la méthode *Hartree-Fock*, tandis que la Figure 3-15 représente la structure du même composé optimisée avec la méthode *DFT*

Nous suivons ce travail de mémoire par la comparaison des résultats de calcul théorique obtenus à l'aide des deux méthodes précédentes, face à ceux obtenus expérimentalement par la méthode DRX que nous avons présenté dans le chapitre précédent

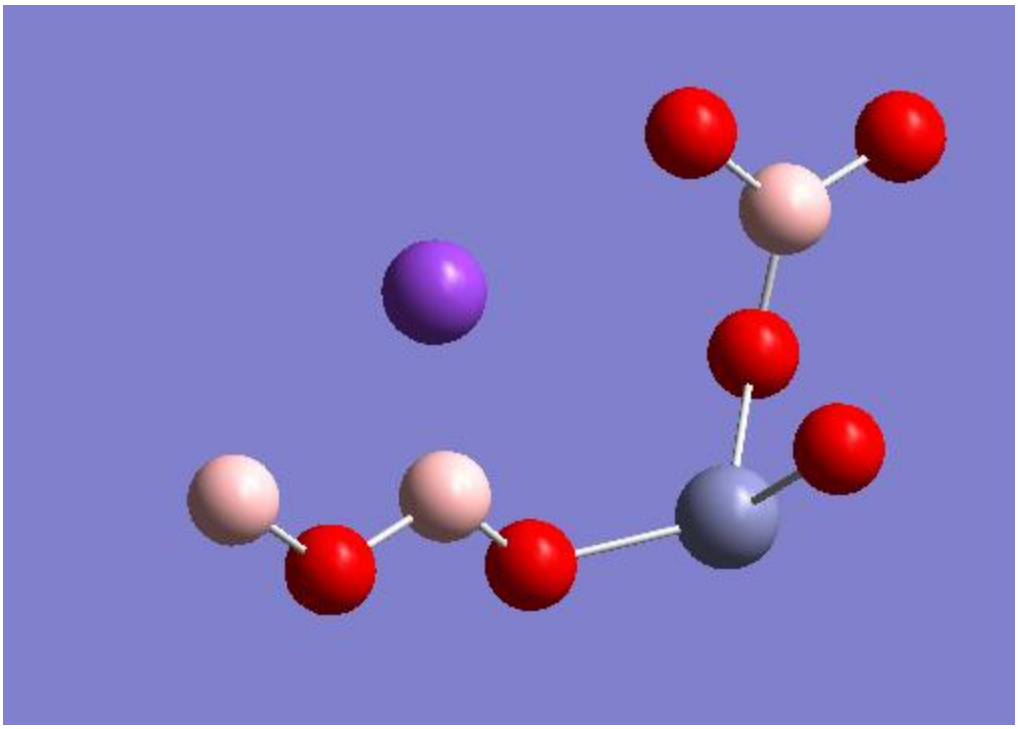


Figure 3-14-Structure tridimensionnelle du composé « $KZnB_3O_6$ » optimisée par la méthode Hartree-Fock

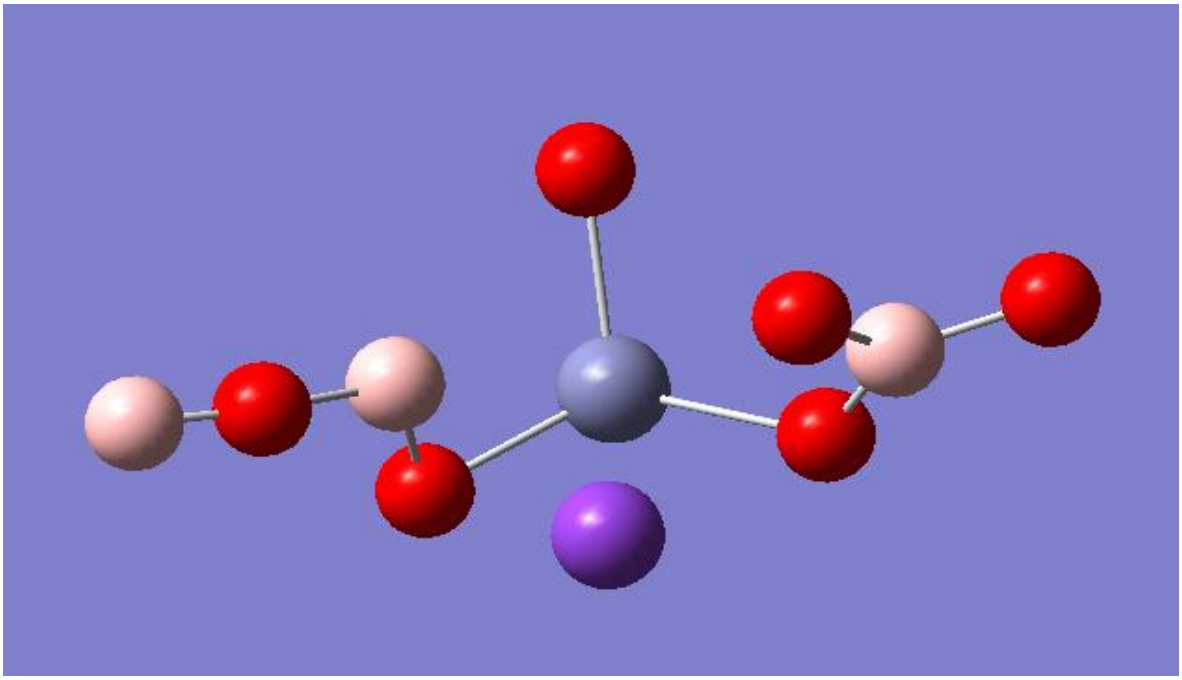


Figure 3-15- Structure tridimensionnelle du « $KZnB_3O_6$ » optimisée par la méthode DFT

Dans les tableaux suivants on expose une comparaison des résultats du calcul théorique obtenus à l'aide des deux méthodes précédentes, face à ceux obtenus expérimentalement par la méthode DRX que nous avons présentée dans le chapitre précédent.

Le *Tableau 3-11* regroupe les valeurs des distances interatomiques calculées avec la méthode *Hartree- Fock* et la *DFT* anis que les valeurs obtenues par la diffraction des rayons X

Tableau 3-11-Distances interatomiques du composé $KZnB_3O_6$

Atomes	Distance (Å)		
Atome1-Atome2	DRX	H-F	DFT
K - ZN	3.5135	3,7245	3,6962
K - B2	3.1347	3,3230	3,2977
K - B3	3.2442	3,4390	3,4129
K - O2	2.9420	3,1187	3,0950
K - O4	3.0888	3,2743	3,2494
K - O6	2.8477	3,0187	2,9958
Zn - O1	1.9345	2,0507	2,0351
Zn - O2	2.0414	2,1640	2,1476
Zn - O4	1.9012	2,0154	2,0001
B1 - O3	1.4504	1,5375	1,5258
B2 - O3	1.3799	1,4628	1,4517
B2 - O4	1.3258	1,4054	1,3947
B3 - O2	1.3574	1,4389	1,4280
B3 - O5	1.3631	1,4450	1,4340
B3 - O6	1.3949	1,4787	1,4674

Le *Tableau 3-12* regroupe les valeurs des angles de valence du composé $KZnB_3O_6$ calculés avec la méthode *Hartree- fock* et la *DFT* anis que les valeurs obtenus par la diffraction des rayons X

Tableau 3-12-Angles de valence du composé $KZnB_3O_6$

Atomes	*Angle de valence (degré °)*		
Atome1- Atome2- Atome3	*DRX*	*H-F*	*DFT*
Zn - K - B2	*51.73*	*53.22*	*51.86*
Zn - K - B3	*53.49*	*55,03*	*53,62*
Zn - K - O2	*35.49*	*36,51*	*35,58*
Zn - K - O4	*32.67*	*33,61*	*32,75*
Zn - K - O6	*65.55*	*67,44*	*65,71*
B2 - K - B3	*96.54*	*99,32*	*96,78*
B2 - K - O2	*86.28*	*88,77*	*86,50*
B2 - K - O4	*24.59*	*25,30*	*24,65*
B2 - K - O6	*91.80*	*94,44*	*92,03*
B3 - K - O2	*24.73*	*25,44*	*24,79*
B3 - K - O4	*85.14*	*87,59*	*85,35*
B3 - K - O6	*25.42*	*26,15*	*25,48*
O2 - K - O4	*67.96*	*69,92*	*68,13*
O2 - K - O6	*47.88*	*49,26*	*48,00*
O4 - K - O6	*90.79*	*93,41*	*91,02*
K - Zn - O1	*117.35*	*120,73*	*117,64*
K - Zn - O2	*56.79*	*58,43*	*56,93*
K - Zn - O4	*61.29*	*63,06*	*61,44*
O1 - Zn - O2	*104.71*	*107,73*	*104,97*
O1 - Zn - O4	*109.33*	*112,48*	*109,60*
O2 - Zn - O4	*117.58*	*120,97*	*117,88*
K - B2 - O3	*128.91*	*132,62*	*129,23*
K - B2 - O4	*75.77*	*77,95*	*75,96*

O3 - B2 - O4	*121.24*	*124,73*	*121,54*
K - B3 - O2	*65.07*	*66,94*	*65,23*
K - B3 - O5	*149.01*	*153,30*	*149,38*
K - B3 - O6	*61.19*	*62,95*	*61,34*
O2 - B3 - O5	*122.68*	*126,21*	*122,99*
O2 - B3 - O6	*117.34*	*120,72*	*117,63*
O5 - B3 - O6	*119.97*	*123,43*	*120,27*
K - O2 - Zn	*87.72*	*90,25*	*87,94*
K - O2 - B3	*90.20*	*92,80*	*90,43*
Zn - O2 - B3	*126.49*	*130,13*	*126,81*
B1 - O3 - B2	*123.44*	*127,00*	*123,75*
K - O4 - Zn	*86.04*	*88,52*	*86,26*
K - O4 - B2	*79.65*	*81,94*	*79,85*
Zn - O4 - B2	*128.76*	*132,47*	*129,08*
K - O6 - B3	*93.39*	*96,08*	*93,62*

Le *Tableau 3-13* regroupe les valeurs des angles de torsions calculés avec la méthode *Hartree- fock* et la *DFT* ainsi que les valeurs obtenues par la diffraction des rayons X

Tableau 3-13- Angles de torsion du composé $KZnB_3O_6$

Atomes				*Angle de torsion (degré °)*		
Atome1-	*Atome2-*	*Atome3-*	*Atome4-*	*DRX*	*H-F*	*DFT*
B2	*-K*	*-Zn*	*-O1*	*74.41*	*73.92*	*74.22*
B2	*-K*	*-Zn*	*-O2*	*164.59*	*163,51*	*164,17*
B2	*-K*	*-Zn*	*-O4*	*-23.73*	*-23,57*	*-23,67*
B3	*-K*	*-Zn*	*-O1*	*-65.44*	*-65,01*	*-65,27*
B3	*-K*	*-Zn*	*-O2*	*24.73*	*24,57*	*24,67*
B3	*-K*	*-Zn*	*-O4*	*-163.59*	*-162,51*	*-163,17*
O2	*-K*	*-Zn*	*-O1*	*-90.18*	*-89,59*	*-89,95*
O2	*-K*	*-Zn*	*-O4*	*171.68*	*170,55*	*171,24*
O4	*-K*	*-Zn*	*-O1*	*98.14*	*97,49*	*97,89*
O4	*-K*	*-Zn*	*-O2*	*-171.68*	*-170,55*	*-171,24*
O6	*-K*	*-Zn*	*-O1*	*-39.33*	*-39,07*	*-39,23*
O6	*-K*	*-Zn*	*-O2*	*50.85*	*50,52*	*50,72*
O6	*-K*	*-Zn*	*-O4*	*-137.47*	*-136,56*	*-137,12*
Zn	*-K*	*-B2*	*-O3*	*150.35*	*149,36*	*149,97*
Zn	*-K*	*-B2*	*-O4*	*31.48*	*31,27*	*31,40*
B3	*-K*	*-B2*	*-O3*	*-178.21*	*-177,04*	*-177,75*
B3	*-K*	*-B2*	*-O4*	*62.92*	*62,51*	*62,76*
O2	*-K*	*-B2*	*-O3*	*159.25*	*158,20*	*158,84*
O2	*-K*	*-B2*	*-O4*	*40.37*	*40,10*	*40,27*
O4	*-K*	*-B2*	*-O3*	*118.87*	*118,09*	*118,57*
O6	*-K*	*-B2*	*-O3*	*-153.16*	*-152,15*	*-152,77*
O6	*-K*	*-B2*	*-O4*	*87.96*	*87,38*	*87,74*
Zn	*-K*	*-B3*	*-O2*	*-35.49*	*-35,26*	*-35,40*
Zn	*-K*	*-B3*	*-O5*	*-147.98*	*-147,01*	*-147,60*
Zn	*-K*	*-B3*	*-O6*	*110.99*	*110,26*	*110,71*
B2	*-K*	*-B3*	*-O2*	*-66.12*	*-65,68*	*-65,95*

B2 -K -B3 -O5	*-178.61*	*-177,43*	*-178,15*
B2 -K -B3 -O6	*80.36*	*79,83*	*80,15*
O2 -K -B3 -O5	*-112.49*	*-111,75*	*-112,20*
O2 -K -B3 -O6	*146.48*	*145,52*	*146,11*
O4 -K -B3 -O2	*-44.29*	*-44,00*	*-44,18*
O4 -K -B3 -O5	*-156.78*	*-155,75*	*-156,38*
O4 -K -B3 -O6	*102.18*	*101,51*	*101,92*
O6 -K -B3 -O2	*-146.48*	*-145,52*	*-146,11*
O6 -K -B3 -O5	*101.04*	*100,37*	*100,78*
Zn -K -O2 -B3	*126.51*	*125,68*	*126,19*
B2 -K -O2 -Zn	*-12.07*	*-11,99*	*-12,04*
B2 -K -O2 -B3	*114.45*	*113,70*	*114,16*
B3 -K -O2 -Zn	*-126.51*	*-125,68*	*-126,19*
O4 -K -O2 -Zn	*4.83*	*4,80*	*4,82*
O4 -K -O2 -B3	*131.35*	*130,49*	*131,01*
O6 -K -O2 -Zn	*-107.88*	*-107,17*	*-107,60*
O6 -K -O2 -B3	*18.64*	*18,52*	*18,59*
Zn -K -O4 -B2	*-130.58*	*-129,72*	*-130,25*
B2 -K -O4 -Zn	*130.58*	*129,72*	*130,25*
B3 -K -O4 -Zn	*13.17*	*13,08*	*13,14*
B3 -K -O4 -B2	*-117.41*	*-116,64*	*-117,11*
O2 -K -O4 -Zn	*-5.20*	*-5,17*	*-5,19*
O2 -K -O4 -B2	*-135.78*	*-134,89*	*-135,43*
O6 -K -O4 -Zn	*37.98*	*37,73*	*37,88*
O6 -K -O4 -B2	*-92.60*	*-91,99*	*-92,36*
Zn -K -O6 -B3	*-55.52*	*-55,15*	*-55,38*
B2 -K -O6 -B3	*-101.49*	*-100,82*	*-101,23*
O2 -K -O6 -B3	*-18.15*	*-18,03*	*-18,10*
O4 -K -O6 -B3	*-76.92*	*-76,41*	*-76,72*
K -Zn -O2 -B3	*-88.56*	*-87,98*	*-88,33*
O1 -Zn -O2 -K	*113.32*	*112,57*	*113,03*
O1 -Zn -O2 -B3	*24.76*	*24,60*	*24,70*
O4 -Zn -O2 -K	*-8.23*	*-8,18*	*-8,21*

O4 -Zn -O2 -B3	*-96.79*	*-96,15*	*-96,54*
K -Zn -O4 -B2	*73.34*	*72,86*	*73,15*
O1 -Zn -O4 -K	*-111.28*	*-110,55*	*-111,00*
O1 -Zn -O4 -B2	*-37.94*	*-37,69*	*-37,84*
O2 -Zn -O4 -K	*7.85*	*7,80*	*7,83*
O2 -Zn -O4 -B2	*81.19*	*80,66*	*80,98*
K -B2 -O3 -B1	*83.45*	*82,90*	*83,24*
O4 -B2 -O3 -B1	*-179.65*	*-178,47*	*-179,19*
K -B2 -O4 -Zn	*-76.31*	*-75,81*	*-76,12*
O3 -B2 -O4 -K	*-127.16*	*-126,32*	*-126,84*
O3 -B2 -O4 -Zn	*156.53*	*155,50*	*156,13*
K -B3 -O2 -Zn	*87.31*	*86,74*	*87,09*
O5 -B3 -O2 -K	*145.59*	*144,63*	*145,22*
O5 -B3 -O2 -Zn	*-127.10*	*-126,26*	*-126,78*
O6 -B3 -O2 -K	*-33.01*	*-32,79*	*-32,93*
O6 -B3 -O2 -Zn	*54.30*	*53,94*	*54,16*
O2 -B3 -O6 -K	*34.32*	*34,09*	*34,23*
O5 -B3 -O6 -K	*-144.32*	*-143,37*	*-143,95*

III.3. Discussion des résultats

L'examen des résultats obtenus par diffraction des rayons X(distances, angles de valence, angles de torsion) et ceux trouvés par les méthodes théoriques(***DFT et HF***) effectuées récemment sur le composé, montre un bon accord entre les résultats, la valeur moyenne des longueurs des liaisons dans le composé ***KZNB3O6*** obtenus par diffraction des rayons X est de ***2,47A,*** c'est une valeur comparable a celle de la théorie ***2,3 Å (H F)*** et ***2,31 Å(DFT***)

La liaison ***Zn —O1*** est de ***1.9345 Å*** alors que celle de la théorie est de ***2,0507 Å*** pour les liaisons: ***B— O*** les valeurs obtenues par diffraction des rayons X varient entre ***1.4504 Å*** et***1.3258 Å*** : par comparaison avec la théorie elles sont entre ***1,5375 Å*** et ***1,4389 Å***

La moyenne de l'angle de valence dans le $KZnB_3O_6$ est de l'ordre de ***89.80***° pour les valeurs expérimentales ***(DRX)*** alors que dans la théorie on obtient les valeurs ***87,29***° et ***85,05***°

La moyenne de l'angle de torsion est de l'ordre de ***8,43A°, valeur*** expérimentale, tan disque dans la théoriques on obtient les valeurs ***8,48 °(H F)***et ***8,52°(DFT)***

La valeur obtenue par la diffraction des rayons X de l'angle ***Zn - K - O6*** est ***65.55***°, alors que les valeurs de la théorie sont de ***67,44°(H F)*** et ***65,71°(DFT).***

La valeur expérimentale de l'angle ***O2 - B3 - O5est*** de ***122.68***°.C'est une valeur comparable a celle de la théorie ***126,21° (HF), 122,97°(DFT)***

L'angle ***K - B3 - O2*** dans les résultats obtenues diffraction des Rayons X est de ***65.07***° ,par comparaison avec les valeurs théoriques ***66,94***° et ***65,23***°, (***HF, DFT*** , respectivement) , il est aisé de remarquer le faible écart entre les différents résultats.

Les mêmes conclusions peuvent être faites en comparant les angles de torsion obtenus âpres affinement de la structure et ceux donnés par les calculs théoriques.

Chapitre4 : Etude de la densité électronique

IV.1 Formalisme mathématique

Le principe d'incertitude de Heisenberg stipule qu'il est physiquement impossible de prédire à la fois la position et la quantité de mouvement d'un électron à un instant donné. Le comportement des électrons n'est pas correctement décrit par les lois déterministes de la mécanique classique (lois de Newton). Il est bien mieux décrit par les probabilités de la mécanique quantique.

En conséquence, il est impossible de pointer chaque électron dans un atome ou une molécule au moment de l'observation. Tout ce que nous puissions obtenir est une vue statistique des positions des électrons. Cette vue statistique est appelée densité de distribution électronique, ou plus simplement, densité électronique $\rho(r)$ au point r. Nous pouvons prédire la probabilité de trouver l'électron quelque part dans l'espace de l'atome ou de la molécule, par exemple, à quelque distance d'un noyau. Comme les électrons sont négatifs et les électrons positifs, les interactions électrostatiques entre particules de charges opposées rendent cette probabilité plus élevée à proximité d'un noyau (la probabilité tend vers 1) qu'à une certaine distance (la probabilité tend vers zéro). Ainsi, la densité électronique est toujours plus grande au voisinage d'un noyau.

En radiocristallographie structurale, le modèle des atomes isolés sphériques peut apparaître suffisant. Cependant, une description plus précise est nécessaire pour interpréter la densité électronique des solides. A cet effet, plusieurs formalismes concernant la description de la densité électronique ont été développés dont on peut citer :

- Modèle multipolaire de *Stewart*
- Modèle de *Hirshfeld*
- Formalisme de *Kappa*
- Modèle multipolaire de *Hansen-Coppens*

IV.1.1 Formalisme kappa [42,43]

Dans le formalisme Kappa proposé par Coppens & Becker, la densité électronique de chaque atome est toujours considérée à symétrie sphérique. De forme similaire au modèle d'atomes indépendant , l'occupation électronique du cœur et le nombre d'électrons des couches remplies sont constants dans le modèle Kappa, mais à la différence du modèle d'atomes indépendant, ici, l'occupation électronique de la couche de valence peut varier. En effet, la différence d'électronégativité entre atomes liés dans une molécule entraîne d'éventuels transferts de charge électronique entre les couches de valence, ce qui peut être décrit par le modèle :

$$\rho_{Kap}(\vec{r}) = \rho_{coeur}(r) + \rho'_{val}(r) = \rho_{coeur}(r) + P_{val}(k,r) \qquad (1)$$

où, $\mathbf{P_{val}}$ est la population atomique de la couche de valence, et $\boldsymbol{\rho_{val}}(\vec{r})$ est la densité électronique de valence non perturbée et normée à un électron. Le terme $\boldsymbol{\kappa^3}$ est nécessaire pour la normalisation. L'introduction du paramètre **κ** (qui a donné son nom au modèle) permet de rendre compte de la contraction ou de la dilatation de la couche des électrons de valence. Si **κ** est supérieur à 1, la densité électronique perturbée de valence à la distance ***r*** sera celle d'un atome libre à la distance **κr > r**, et par conséquent elle apparaîtra plus contractée. A l'opposé, si κ est inférieur à 1, la densité électronique perturbée de valence correspond à la densité d'un atome libre en position **κr < r**, il en résulte alors une dilatation telle que représentée dans la Figure IV.1-1.En général, les atomes électropositifs présenteront une couche électronique de valence plutôt contractée. En revanche, les atomes électronégatifs comme l'oxygène ont tendance à se dilater.

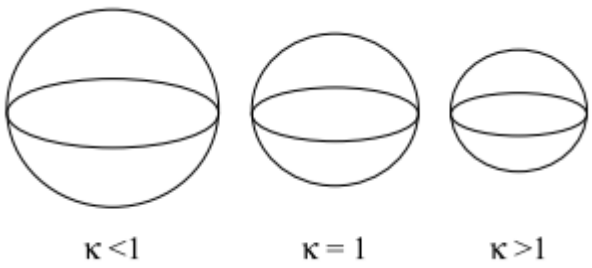


Figure IV.1-1-Dilation et contraction de la densité électronique du paramètre κ

Ce modèle nous permet de déterminer la charge nette q_{net} de l'atome à partir des populations électroniques de valence de l'atome isolé $\mathbf{N_{val}}$ et de l'atome perturbé $\mathbf{P_{val}}$

$$q_{net} = N_{val} - P_{val} \quad (2)$$

Etant donné que ce modèle tient compte des transferts de charges entre les atomes, il est donc particulièrement adapté aux composés à caractère ionique.

IV.1.2 Modèle multipolaire de la densité électronique [44]

Bien que le formalisme kappa puisse décrire la densité électronique des couches de valence en tenant compte du transfert de charge entre les atomes, améliorant ainsi considérablement le modèle d'atomes indépendants, il ne permet pas de décrire la déformation de la distribution électronique due aux interactions interatomiques au sein du cristal. Le modèle multipolaire a été créé pour étudier et analyser ces interactions. Parmi les modèles qui ont été proposés en se basant sur l'expansion multipolaire de la densité électronique centrée sur chaque noyau atomique , le modèle de Hansen&Coppens est celui qui est le plus utilisé. Il décrit la densité électronique de chaque atome en trois termes,

$$\rho_{mul}(\vec{r}) = \rho_{coeur}(r) + P_v k^3 \rho_{val}(kr) + \sum_{l=0}^{l_{max}} k'^3 R_1(k'.r) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm\pm} y_{lm\pm}(\theta,\varphi) \quad (3)$$

Les deux premiers termes correspondent aux densités électroniques sphériques, de cœur et valence, telles qu'elles sont décrites dans le formalisme kappa. La différence avec ce dernier correspond au troisième terme de l'équation ci-dessus, qui décrit une déformation non sphérique de la densité de valence. La description de ce modèle implique la définition dans un système à coordonnées polaires, r, θ et ϕ, dans un repère cartésien d'axes, défini localement pour chaque atome. La partie radiale est décrite par le coefficient d'expansion/compression κ', et des fonctions de type Slater, de la forme suivante :

$$R_l(k',r) = \frac{\xi_l^{n_l+3}}{n_l+2!} k'^{n_l} . r^{n_l} \exp(-\xi_l . k' . r) \quad (4)$$

où n l et ξ l sont des termes qui permettent le contrôle de la forme de la fonction R l (κ'r). La partie angulaire de l'équation ci-dessus, est décrite par des fonctions harmoniques sphériques réelles y lm± , centrées sur l'atome considéré et exprimées en cordonnées polaires(θ et ϕ) comme :

$$y_{lm+} = N_{lm\pm} P_{lm\pm}(\cos\theta)\cos(m\varphi)$$
$$y_{lm-} = N_{lm\pm} P_{lm\pm}(\cos\theta)\sin(m\varphi) \quad (5)$$

Les polynômes de Legendre, $\mathbf{P_l^m(cos\theta)}$, sont normalisés avec le facteur $\mathbf{N_{lm\pm}}$, de manière à vérifier :

$$\int_{\Omega} |y_{lm\pm}| d\Omega = 2 - \delta_{ol} \quad (6)$$

où Ω est l'angle solide et δ est la fonction delta de *Kronecker*

IV.1.3 Analyse du modèle de densité électronique [44,45]

Dans le processus lié à la modélisation de la densité électronique, plusieurs grandeurs et cartes sont calculées et représentées pour caractériser le modèle obtenu. Ils permettent d'analyser en détail et sont d'excellents outils de validité du modèle, parmi ces cartes on peut citer :

a. ***La densité électronique résiduelle*** :

Elle permet de mettre en évidence les résidus de densité électronique qui n'ont pas été pris en compte .

b. ***La densité électronique de déformation statique*** :

Elle représente la différence entre la densité électronique totale décrite par le modèle multipolaire et celle définie par le modèle d'atomes neutres et sphériques.

c. La densité électronique de déformation expérimentale :

C'est la carte à laquelle on s'intéressera de plus prés pour étudier notre composé. Elle correspond à la synthèse de Fourier entre les modules des facteurs de structure mesurés associés aux phases obtenues à partir du modèle multipolaire et les facteurs de structure calculés (modules et phases) à partir du modèle sphérique :

$$\Delta\rho_{\exp}(r) = V^{-1}\sum_{H}(K^{-1}F_{obs}(\vec{H})e^{i\varphi_{mul}} - F_{sph}(\vec{H})e^{i\varphi_{sph}})e^{-2\pi i\vec{H}\vec{r}} \qquad (7)$$

La carte de déformation expérimentale est généralement calculée sur l'ensemble des données jusqu'à la limite de la résolution **~ *0,9 Å^{-1}*** pour représenter seulement la contribution des couches de valence de la distribution électronique de déformation.

IV.2 *Cartes de densité électronique du « Potassium Zinc Triborate » à l'aide du programme « MoPro »*

IV.2.1 *Programme « Mopro »*

Dans la phase de détermination de la densité électronique, nous avons utilisé le programme *MoPro* (*MOlecular Properties*), programme en open source qu' on peut télécharger sur le site officiel. Ce programme a été conçu et développé par une équipe du *CNRS* (centre de recherche français) à l'université *H. Poincaré* de *Nancy (France).*

Mopro est un programme d'affinement cristallographique, permettant l'étude de densité de charge des structures cristallines de tailles variables, allant des petites molécules aux macromolécules biologiques.
Il met en œuvre le model de la densité électronique multipolaire d'atomes sphériques et non sphériques, ce dernièr étant nécessaire pour prendre en compte la déformation de la densité d'électrons provenant de l'interaction interatomiques, qui devient visible et quantifiable à la résolution subatomique. Son programme complémentaire *VMoPro* permet le calcul des propriétés dérivées basées sur le formalisme multipolaire, tel que le potentiel électrostatique moléculaire, les propriétés topologiques ou les énergies d'interaction intermoléculaires. *Mopro* et *VMoPro* sont interfacés avec la base de données expérimentale multipolaire, qui regroupe les paramètres multipolaires nécessaires pour décrire la densité de charge des protéines, où, le transfert de ces paramètres permet de calculer les propriétés électrostatiques dérivées de macromolécules biologiques obtenus à résolution atomique.

IV.2.2 Affinement des paramètres structuraux

Le modèle des atomes sphériques est le modèle de pseudo atome le plus connu et le plus utilisé .ce modèle suppose que les atomes formant le cristal ont la structure électronique d'atomes isolés, et centré sure les positions des noyaux. La densité électronique de l'atome isolé n'a pas en générale une distribution sphérique mais en peut la rendre sphérique en moyennant sur toutes les directions de l'espace .On obtient alors une densité ρ qui ne dépend que du module de .dans ces conditions, le facteur de diffusion atomique est donné par :

$$f_j(H) = \int \rho_j(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H}\vec{r}} dv \qquad (8)$$

Dans le cadre du ce modèle, nous avons procédé a l'affinement portant sur les réflexions de Bragg d'ordre élevé (*High Order H O*) caractérisé par un seuil:

$$sin\theta/\lambda \geq 0.75 A^{\circ -1}. avec I \geq 3\sigma(I) \qquad (9)$$

Un tel affinement produira les meilleurs paramètres positionnels des atomes et la détermination des leurs paramètres d'agitation thermique.

comme il a été démontré dans le premier chapitre montre que la contribution des électrons de valence à la diffraction diminue quand l'angle de diffraction de Bragg θ augmente. Cette contribution devenant pratiquement nulle au de la d'une valeur de l'angle de Bragg a $\theta = 27°$. .la seule contribution restante est alors celle des électrons de Cœur (couches saturés et proches du noyau) .L'agitation thermique qui croit en fonction de B est une cause supplémentaire de l'affaiblissement des intensités de Bragg, c'est pour cette raison qu'il est nécessaire de porter le matériau à basse température.

Dans notre analyse de la structure électronique, les paramètres structuraux ont été tous affinés par la méthode des moindres carrés

Au cours de cette affinement nous avons commencé par la prise en compte des facteurs d'échèles puis des paramètres des positions et d'agitation thermique.

A la fin de cette étape nous avons obtenus les facteurs de confiance données dans le Tableau IV.1-1

Tableau IV.1-1 les facteurs de confiance du premier cycle d'affinement

R = 5.372	**WR = 11.824**

IV.2.3 Affinement KAPPA

Comme il a été vu précédemment le formalisme Kappa ne tient pas compte du développement en harmoniques sphériques. La seule amélioration apportée par rapport au modèle des atomes sphériques isolés, est la prise en compte du changement des charges nettes atomiques et de l'extension ou de la contraction radiale de la distribution des électrons de valence. Cette variation des charges nettes atomiques est du au transfert d'électrons entre la couche de valence des atomes lies (transfert d'électrons qui affecte aussi la dépendance radial de la distribution électronique

L'affinement kappa à été réalisé en prenant toutes les réflexions dont l'intensité I vérifier :

$$I \geq 3\sigma(I)$$

Au terme de cet affinement et au terme de quelques cycles d'affinement des coefficients de contactions-dilatation K et des coefficients de population de valence en appliquant la méthode des moindres carres, les facteurs de confiance se sont réduit au tableau donné ci âpres :

Tableau IV.1-2 les facteurs de confiance après plusieurs cycles d'affinement

R = 2.404	**WR = 4.537**

Les paramètres structuraux vont permettre de déduire la charge nette de l'atome définis par :

$$q = n - p \qquad (10)$$

Les charges nettes des différents atomes sont présentées dans le Tableau IV.1-3

Tableau IV.1-3- Les charges nettes des différents atomes

Atomes	Pv	n	q
K_1	2,143	1	-1,143
ZN_1	11,861	12	0,139
B1_1	2,901	2	-0,901
B2_1	2,294	2	-0,294
B3_1	2,995	2	-0,995
O1_1	5,988	6	0,012
O2_1	6,164	6	-0,164
O3_1	5,894	6	0,106
O4_1	5,897	6	0,103
O5_1	5,931	6	0,069
O6_1	5,931	6	0,069

IV.2.4 Affinement multipolaire

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

Tableau IV.1-4-valeurs des facteurs de confiance de l'affinement

R = 0.062	*WR = 0.113*

Nous avons commencé l'affinement multipolaire par la prise en compte des paramètres de position et d'agitation thermique, de population de valence et des coefficients K'. Nous avons libéré par la suite les coefficients multipolaires en alternance avec quelques cycles d'ajustement des positions et des autres paramètres. En fin d'affinement nous avons libéré les coefficients K".Les fonctions de type Slater ont été choisies pour décrier les fonctions radiales RI de toutes les atomes.Nous avons développe la densité de valence jusqu'au niveau des Hexadécapoles pour les atomes de Potassium et de Zinc et jusqu'au niveau des octupoles pour ceux du Bore et de l'Oxygène.

Après convergence de tous les paramètres, nous avons obtenus les facteurs de confiance donnés dans le Tableau IV.1-4 Nous remarquons que ces facteurs ont diminué par rapport à ceux obtenus avec raffinement à grands angles. Ces résultats confirment le choix de notre modèle et prouvent sa capacité à décrire la densité électronique dans ce type de composé.

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

Les coefficients de contraction-dilatation K à l'issu de cet affinement sont représentés dans le Tableau IV.1-5

Tableau IV.1-5- coefficient de contraction dilatation du paramètre κ

Atomes	κ'	κ "
K_1	8.208624	0.978352
ZN_1	1.014565	1.098629
B1_1	1.040509	0.806069
B2_1	1.031862	3.085356
B3_1	1.041946	3.338578
O1_1	0.993174	0.463050
O2_1	1.004442	1.674402
O3_1	1.001504	1.703635
O4_1	1.001279	1.572037
O5_1	1.010873	1.728032
O6_1	1.020529	1.538779

Les coefficients de populations de valences avec les valeurs des paramètres multipolaires à la fin de l'affinement sont représentes dans le Tableau IV.1-6

Tableau IV.1-6-Population de valence et paramètres multipolaires affinés pour chaque atome

	ATOMES										
Parametre s multipolair	K	ZN	B1	B2	B3	O1	O2	O3	O4	O5	O6
pval	2.143	11.861	2.901	2.294	2.995	5.988	6.164	5.894	5.897	5.931	5.931
plm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
d1	0.519	0.009	-0.037	-0.080	0.183	0.015	-0.068	0.037	0.053	0.024	-0.024
d2	0.424	-0.011	-0.113	0.047	0	0.017	0.005	0.015	-0.002	-0.015	-0.015
d3	1.152	-0.002	0.011	0	0	0	0	0	0	0	0
q1	0.192	-0.002	-0.051	-0.286	-0.289	-0.043	0.022	-0.024	0.068	0.020	0.020
q2	0.573	-0.010	-0.041	0	0	0	0	0	0	0	0
q3	2.575	0.014	-0.113	0	0	0	0	0	0	0	0
q4	0.798	-0.029	-0.024	0.155	0.225	0.002	0.055	0.031	0.028	-0.018	-0.018
q5	0.002	-0.023	0.129	-0.055	0	0.021	-0.011	0.020	0.040	-0.076	-0.076
o1	0.069	-0.031	0.026	0	0	0	0	0	0	0	0
o2	0.156	0.084	-0.185	-0.088	0.222	-0.064	-0.026	-0.062	0.003	-0.048	-0.048
o3	0.079	-0.027	-0.073	0.029	0	0.070	-0.012	0.010	-0.080	-0.009	-0.009
o4	1.611	0.085	-0.055	0	0	0	0	0	0	0	0
o5	1.710	0.004	0.027	0	0	0	0	0	0	0	0
o6	0.869	0.016	0.264	-0.316	-0.278	0.011	0.016	-0.154	-0.036	0.010	0.010
o7	1.438	0.023	0.009	0.054	0	-0.010	-0.054	-0.016	0.060	-0.008	-0.008
Hex1	0.598	-0.350	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hex2	0.298	0.079	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hex3	0.127	-0.358	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hex4	0.111	0.185	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hex5	0.515	-0.221	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hex6	0.933	0.173	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hex7	0.340	0.222	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hex8	1.750	0.458	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hex9	0.253	-0.152	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Les valeurs intervenant dans l'expression de la fonction radiale sont regroupées dans le Tableau IV.1-7

Tableau IV.1-7-valeurs des paramètres intervenant dans l'expression de la fonction radiale

l	Monopole 2	Dipôle	Quadripôle	Octupole	Hexadécapole
$n_l(K)$	6	6	6	6	6
$\xi_l(K)$	1.750	1.750	1.750	1.750	1.750
$n_l(Zn)$	4	4	4	4	4
$\xi_l(Zn)$	9.250	9.250	9.250	9.250	9.250
$n_l(B)$	2	2	2	3	4
$\xi_l(B)$	2.525	2.525	2.525	2.525	2.525
$n_l(O)$	2	2	2	3	4
$\xi_l(O)$	4.466	4.466	4.466	4.466	4.466

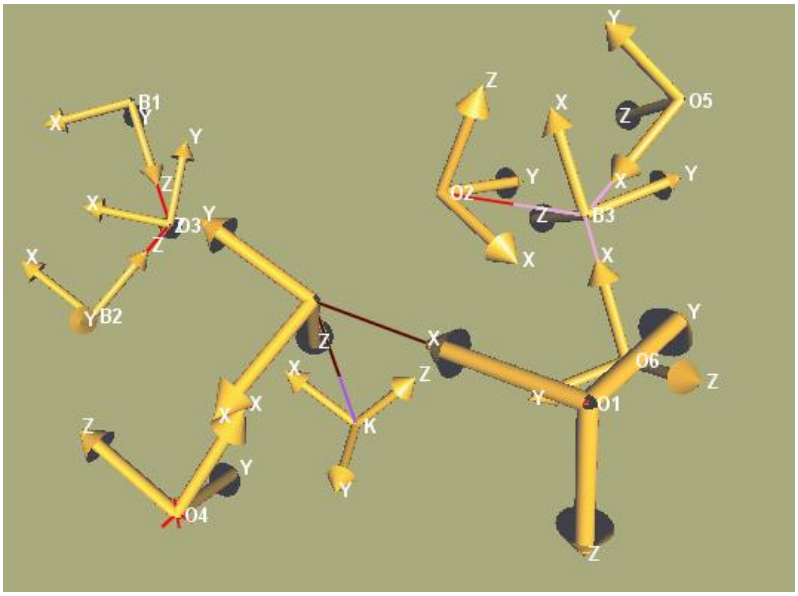


Figure IV.1-2-Représentation des repères locaux dans les différents atomes du composé « KZnB3O6 »

IV.2.5 Cartes de densité de déformation expérimentale du « $KZnB_3O_6$ »

Une fois tout les cycles d'affinement réalises avec les valeurs de facteur de confiance jugés satisfaisant on procède à l'établissement des cartes de densité avec le programme « MoProViewer » qui fait parti du kit MoPro.

Le programme en question permet d'établir des cartes de densité électronique en 2D et 3D.

IV.2.5.a Densité électronique autour de l'atome d'Oxygène

La figure ci-après montre la distribution de la densité électronique autour de l'atome d'Oxygène. Le doublet électronique libre d e l'atome 0 est bien localisé. D'autre part les liaisons O6—B2 et 06 — B3 sont riches en électrons comme on peut l'observer sur la Figure IV.1-3. En parfait accord avec la littérature l'oxygène met en liaison son doublet d'électrons libres de valence.

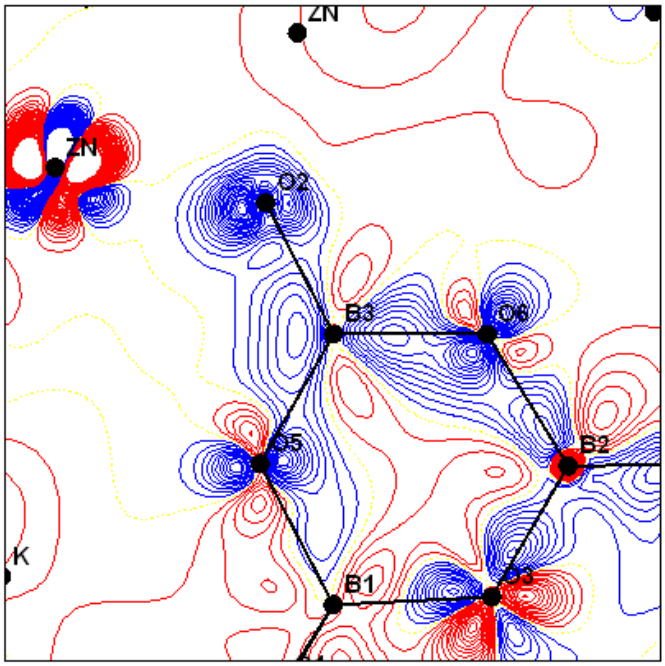


Figure IV.1-3-carte de la répartition de la densité électronique dans le plan $B_3O_6B_2$

IV.2.5.b Densité électronique autour de l'atome du Bore

La densité électronique autour de l'atome du Bore montre bien les trois liaisons O—B , mettant en liaison ses trois électrons de valence libres avec les trois Oxygènes voisins.

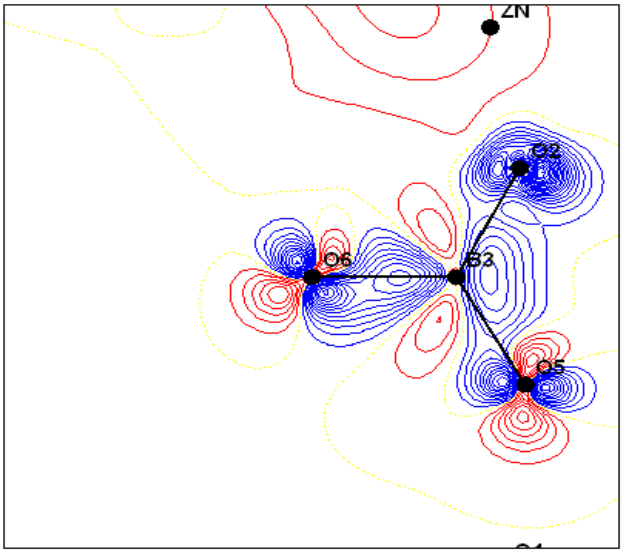


Figure IV.1-4-carte de la répartition de la densité électronique autour de l'atome B_3

IV.2.5.c Densité électronique autour de l'atome du Zinc

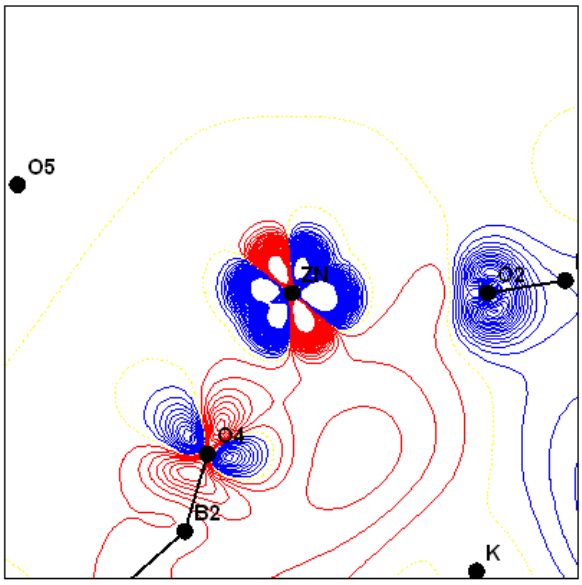


Figure IV.1-5-carte de la répartition de la densité électronique autour de l'atome Zn

L'atome du Zinc est en liaison avec quatre atomes d'Oxygène, en effet comme le stipule la littérature l'atome de Zinc peut recevoir quatre doublets d'électrons dans sa couche de valence.

IV.2.5.d Densité électronique autour de l'atome du Potassium

L'atome de Potassium comme on s'y attendait ne participe dans aucune liaison chimique avec le reste du groupe d'atomes de du composé, ce qu'illustre bien sur la carte ci dessous, en revanche sa présence sert à l'équilibre des charges.

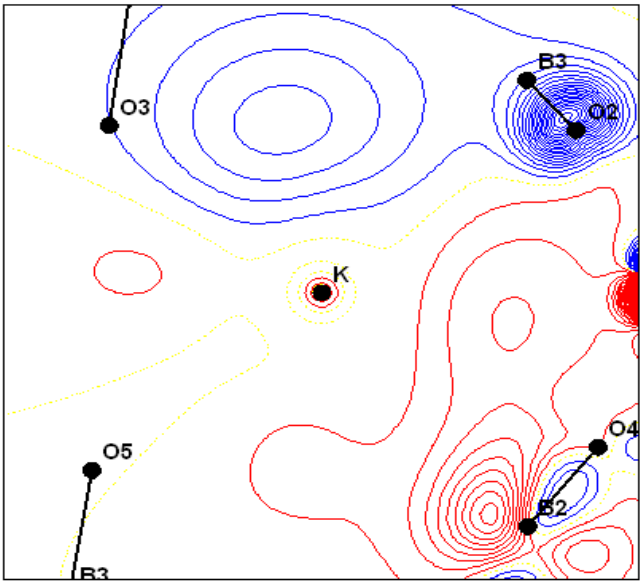


Figure IV.1-6-carte de la répartition de la densité électronique autour de l'atome K

Conclusion générale & perspectives

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire nous a permis, d'une part de déterminer la densité électronique précise dans le composé « $KZnB_3O_6$ » , et d'autre part il nous a permis de définir les paramètres structuraux du même composé à partir d'un spectre de diffraction de rayons X que nous avons ensuite confronté aux calculs théoriques exécutés avec deux méthodes à savoir la méthode *Hartree-fock* et la DFT .Les cartes de densité électronique déterminées à partir du modèle multipolaire décrit par Hansen Coppens que nous avons établi grâce au programme *MoPro* sont en parfait accord avec la littérature, aussi il nous est permis de constater une similitude entre les valeurs de calculs théoriques et celles obtenues par voie d'expérimentation**.**

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

Les paramètres de structure, positionnels et thermiques, obtenus par l'affinement sont utilisés pour établir les cartes de la densité électroniques dans les différents plans du composé $KZNB_3O_6$. Nous avons montré qu'il existe une accumulation importante de la densité électronique dans les différentes liaisons du composé. De plus, les doublets libres des atomes d'oxygène sont bien localisés.

Les différents calculs théoriques effectués sur un motif isolé donnent des distances interatomiques comparables à celles déterminées par l'expérience de diffraction des rayons X. Les angles de valence et les angles de torsions obtenus par les calculs théoriques sont dans l'ensemble en bon accord par rapport à ceux déduits de l'expérience.L'examen de tous les résultats cités précédemment vient appuyer l'efficacité du modèle multipolaire pour l'interprétation de la densité de charges dans ce type de composés et aussi la qualité du spectre de diffraction des rayons X.

En perspectives et avec les résultats de l'analyse de la densité électronique nous souhaitons procéder à la détermination des propriétés électrostatiques du composé étudié à savoir le moment dipolaire et les moments d'ordre supérieurs par diffraction des rayons X et calcul computationnel. La détermination de la valeur et l'orientation du moment dipolaire permet d'avoir l'information sur la nature et la direction du transfert de charge au sein du composé « $KZnB_3O_6$ ».

Références bibliographiques

Bibliographique

[1]-W-Paulus,J.meinne'2003),Neutrons et materiaux,Trégastel,France

[2]-Maurice Van Meerssche, Janine Feneau Dupont(1984), Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale ,université de Louvain.

[3]-W.H.Zakhariasen;Theory of X-Ray Diffractionin Crystals.Dover pblication, New York.1967

[4]-R.Ouahes; Eléments de radiochristallographie . Office des publications universitaires .Alger.1995.

[5]-C.G.Darwin Phil.Mag,N°43p800,1992

[6]-P.P.Ewald ZNN.Phys,N°54,1971

[7]-Dunsteller.Thése de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris-VI,1981.

[8]-W.H.Zakhariasen,Acta Cryst.23,558,1967.

[9]-Doucet, J.P.; Weber, J. Computer-aided molecular design: Theory and applications, Academic Press, London, 1996

[10]- Rivail, J.L. Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Deuxième édition, Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions, 1994

[11] - Levine, I.N. Quantum Chemistry, 5th edition, 1999

[12]-Hirst, D.M. A Computational Approach to Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990

[13]-M0ller, C.; Plesset, M.S. Phys. Rev. 1934

[14]-Hohenberg, P.; Kohn, W. Phys. Rev. B 1964

[15]-Kohn, W.; Sham L. Phys. Rev. A 1965

[16]- J. C. Slater, Phys. Rev., 36 57;(1930) (b) Ibid, 42 33(1930).

[17]-S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London), A200 542(1950); (b) S. F. Boys, F. Bernardi, Molec. Phys. 19 553(1970).

[18]-T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys., 53 2823(1970).

[19]- W. J. Hehre, R. F. Stewart, J.A. Pople, J. Chem. Phys, 2657(1969); (b) J.S. Binkley, J.A. Pople,

[20]- W. J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, J. A. Pople, Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York, (1986).

[21]- A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Macmillan, New-York, (1982).

[22]- C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev., 46 618(1934).

[23]- L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc., 23 542(1927).

[24]- E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 602(1927).

[25]- P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 376(1930).

[26]- E. H. Lieb, Phys., 53 603(1981).

[27]- E. H. Lieb, Rev. Mod. Phys., 53 603(1981).

[28]- E. Wigner, Phys. Rev., 40 749(1932).

[29]- C. F. Z. von Weisacker, Physik, (1935).

[30]- R. G. Parr, W. Yang, Density Functionnal Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).

[31]- J. C. Slater, Phys. Rev., 81 385(1951).

[32]- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., B136 864(1964).

[33]-R. G. Parr, W. Yang, The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, (1989).

[34]- R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory, Springer, Berlin,(1990).

[35]- T. Epstein, The variation Method In Quantum Chemistry, Academic Press: NewYork, 1974.

[36]- M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci (1979).

[37]- E. H. Lieb, Int. J. Quantum Chem., 24 243(1983).

[38]- W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., A140 1133(1965).

[39]-R.H.Blessing,Crys.Rev1.3-58,1987

[40]-L.E.Alexander,J.Appl.Phys,21,pp.126-136,1950

[41]-M.S/Lehman etF.K.LarsenActa Cryst.7,488(1974)

[42]-J. Karle et H. Hauptman, Acta Cryst. A9,181 (1950).

[43]-Sheldrick SHELXS-97 direct methods:Hight-Resolution Refinement,1997

[44]- GAUSSIAN03 Gaussian 03 (Revision A.5), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Pikorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).

[45]-P.Coppens,G.T.N.Row,P.Leung,E.D?Stevens,P.J.Becker ET Y.W.Yang,Acta Cryst A N°35(1978)

[46]-P.Coppens X-Ray Charge Density and chemical Bonding,IUCR(1997)

[47]-N.K.Hansen et P.Coppens Acta Cryst A N°34(1978)

[48]-J.M.Savariault et M.S.Lehmann Journal Of The American Chemical Society(1980)

[49]-C.l.Klein,R.Jmjzste etD.Stevens Journal Of The American Chemical Society(1987)

ANNEXE

ANNEXE I

Fichiers RES du composé $KZnB_3O_6$

```
TITL  kznb3o6 in P -1
CELL   0.71073   6.7139   6.9301   7.0632  63.120  72.020  68.990
ZERR    2      0.0013   0.0014   0.0014   0.030   0.030   0.030
LATT   1
SFAC  O    B    K    Zn
UNIT  6    3    1    1
OMIT       4.00    180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE   1
ZN1   4  0.1741  0.3561  0.1224 11.000000  0.05
K2    3 -0.2465  0.2912  0.5731 11.000000  0.05
O1    1 -0.6456  0.1915  0.6948 11.000000  0.05  184.49
O2    1  0.2114  0.3557  0.3796 11.000000  0.05  183.84
O3    1  0.1729 -0.0033  0.6347 11.000000  0.05  179.54
O4    1  0.3616  0.0835  0.0858 11.000000  0.05  179.12
O5    1  0.1266  0.6430 -0.1178 11.000000  0.05  177.05
O6    2 -0.2986  0.1623  1.0380 11.000000  0.05  170.10
B1    2 -0.2038  0.1891  0.1665 11.000000  0.05   89.01
B2    2 -0.5947 -0.0018  0.9053 11.000000  0.05   81.75
B3    2 -0.7350  0.1838  0.5645 11.000000  0.05   80.67
MOLE   2
HKLF4
END
```

ANNEXE II

Matrice Z du composé KZnB3O6

%chk=E:\Documents and Settings\Administrateur\Bureau\gaussian\KZNB3O62.chk

opt hf/6-31g(d) geom=connectivity

Title Card Required

Zn1						
K2	Zn1	3.5128032				
O 3	Zn1	1.9011165	K2	61.3038699		
O 4	Zn1	1.9338645	0 3	109.3434537	K 2	111.3041910
O 5	O 3	2.3576855	Zn1	154.1533626	0 4	10.7828025
O 6	Zn1	2.0405710	O 3	117.5807083	0 5	-108.3618863
O**7**	O 5	2.3876141	Zn1	138.9818171	0 3	132.6028283
O 8	O 6	2.3506854	Zn1	104.9617846	0 3	70.5388066
B 9	O 3	1.3257002	Zn1	128.7856776	0 4	37.8677471
B10	O 6	1.3572836	Zn1	126.5208811	0 3	96.8584732
B11	O 5	1.4508470	O 3	152.1660182	Zn1	44.8302756

ANNEXE III

Programmes de BLESSING

Présentation de la chaîne des programmes utilisés dans le traitement des données :

- CAD4TAPE :

Ce programme décode les données de l'enregistrement et crée le fichier.REW, ce dernier étant en langage binaire ce qui permet un grain de temps appréciable lors de la lecture par les autres programmes exécutables. Le fichier.REW contient les informations relatives aux différentes réflexions.

- REFPK :

Ce programme examine et analyse les profils des réflexions. Son exécution nécessite le fichier.REW donné par le CAD4TAPE et nécessite également les données du fichier REFPK.DAT que l'utilisateur doit fournir **-BGLP:**

Le lancement de REFPK donne naissance au fichier BGLP.DATE. Ce dernier contient les paramètres permettant au BGLP de calculer les limites ainsi que les positions des centres de toutes les réflexions. Ce programme ajuste une ligne droite au fond continu lequel est retranché par la suite. Il corrige également l'intensité mesurée du phénomène de Lorentz polarisation et calcule l'intensité nette intégrée.

- SORTAV:

Ce programme calcule la moyenne des réflexions équivalentes. Pour le lancer, l'utilisateur doit posséder le fichier. BGLP et doit également remplir le fichier SORTAV.DAT qui contient essentiellement les conditions de réflexions et comme le groupe de symétrie.

-SCALE3 :

Le programme SCALE3 permet de corriger les intensités des réflexions de référence de leur décroissance au cours du temps. On peut aussi connaître la valeur de l'intensité d'une réflexion mesurée à l'instant t s'il n'y avait pas eu de décroissance.

العمل المقدم في هذه الأطروحة هو عبارة عن تحديد توزيع كثافة الإلكترونات في مركب غير عضوي، دو الصيغة الكيميائية "$KZnB_3O_6$"، من خلال طريقة حيود الأشعة السينية للكريستال الموحد تحت حرارة منخفضة . لعلاج البيانات الخام تم اعتما د نمودج " Blessing " في حين التحليل البنيوي تم باستخدام طريقة المربعات الصغرى.الوصف الدقيق للهيكل يتطلب تحديد الإحداثيات الذرية لجميع الذرات الموجودة في الجزيء كما يجب الإشارة إلى أطوال الروابط الكيميائية، وزوايا التكافؤ،و زوايا الالتواء و خواص الحركة الحرارية. استقرار ثوابت الثقة بعد مختلف دورات الصقل امكن من الحكم على صحة الهيكل المعتمد حيت آن أفضل قيمة للمعامل R تم الحصول عليها هي 1.42٪. للتاكد من النتائج السابقة، شرعنا في حساب كل معالم الهيكل باستعمال اثنين من أساليب الحساب النظري الا وهما طريقة Hartree-Fock وDFT فكانت النتائج مشابهة لتلك التي تم استنتاجها من طريقة حيود الأشعة السينية. في الاخير تم التطرق لحساب كثافة الإلكترونات لهذا المركب باستعمال نموذج Hansen-Coppens كما تم وضع خرائط كثافة الإلكترونات لتسليط الضوء على انتشار هده الاخيرة حول الروابط الكيميائية.

Le travail présenté dans ce mémoire consiste en la détermination de la répartition de la densité électronique d'un composé inorganique, le « Potassium Zinc Triborate », de formule chimique « $KZnB_3O_6$ », par la méthode de diffraction des rayons X à, basse température, sur monocristal. Pour le traitement des données brutes nous avons adopté le formalisme de Blessing tandis que la résolution structurale a été réalisée en utilisant la méthode des moindres carrés .Une description rigoureuse de la structure exige la détermination des coordonnées atomiques de tout les atomes que renferme la molécule ainsi que leurs dispositions les uns vis avis les autres, à cet effet il est nécessaire de mentionner les longueurs de liaisons, les angles de valences , les angles de torsions ainsi que les paramètres d'agitation thermique isotrope et anisotrope .La stabilité des différents paramètres de confiance au cours des cycles d'affinement permet de juger la validité de la structure retenue.la valeur du facteur de reléabilité pour la meilleur résolution obtenue a été de 1.42% . Afin de juger la valeur des résultats précédents, nous avons procéder au calcul de tous les paramètres de la structure par deux méthodes théorique à savoir la méthode Hartree-Fock et la DFT. Les résultats obtenus ont été analogues à ceux obtenus par la méthode de diffraction des rayons X. En fin de mémoire nous avons pris soin de calculer la densité électronique du présent composé suivant le model de Hansen-Coppens et d'établir les cartes de densité électronique pour mettre en relief les contours électroniques autour des liaisons chimiques.

The work presented in this thesis consists of determining the distribution of electron density of an inorganic compound, the "Zinc Potassium triborate," chemical formula "$KZnB_3O_6$", by the method of X-ray diffraction for single crystal in low temperature. For treatments of the raw data we adopted the Blessing formalism while structural resolution is performed using the least squares method. A rigorous description of the structure requires the determination of atomic coordinates of all atoms, to this effect must be referred to respectively bond lengths, valence angles, torsion angles and the parameters of isotropic and anisotropic thermal motion. The stability of the different parameters of confidence in cycles of refinement for judging the validity of the structure factor value. For the best resolution obtained the value of R factor was 1.42%. To judge the value of the previous results, we proceed to calculate all parameters of the structure by two theoretical methods namely the Hartree-Fock and DFT. The results obtained were similar to those deduced from the method of X-ray diffraction In memory of late we have been careful to calculate the electron density of this compound as the Hansen-Coppens model and establish the electron density maps to highlight the electrons contours about chemical bonds.