

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET D'INFORMATIQUE**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**FILIERE : CHIMIE**

**MÉMOIRE DE FIN D'ETUDES**

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE**



**OPTION : CHIMIE APPLIQUEE**

**PRESENTEE PAR :**

**BLIDI IMENE**

**THÈME :**

**RESOLUTION STRUCTURALE D'UN NOUVEAU MATERIAU ORGANIQUE**

**DEVANT LE JURY COMPOSE DE :**

**PRÉSIDENTE : DR. MESSOUADI NADIA**

**UNIVERSITÉ DE MOSTAGANEM**

**EXAMINATEUR : MR. KADI ABDELKADER**

**UNIVERSITE DE MOSTAGANEM**

**ENCADREUR : DR. TABTICHAREF**

**UNIVERSITE DE MOSTAGANEM**

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2020/2021**

# Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier mon encadreur Docteur TABTI Charef professeur de l'université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem par sa patience, sa disponibilité, ses conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie également toute l'équipe pédagogique de l'université pour avoir assuré cette partie théorique.

Je remercie mes très chers parents pour leurs encouragements.

A tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mes respects et ma gratitude.

# Sommaire

Remerciements	
Introduction .....	1
1-principe diffraction des rayons x par les cristaux (LOI DE BRAGG).....	3
I.2. Facteur de diffusion atomique .....	4
I.3. Facteur de structure .....	4
I.4.Facteur d'agitation thermique.....	5
I.5. Expression de l'intensité diffractée par un cristal.....	8
I.6 .Correction apportées aux intensités mesurées.....	8
I.6.1. Correction de polarisation.....	8
I.6.2. Correction de LORENTZ.....	10
I.6.3. Correction d'absorption.....	12
I.6.4. Correction d'extinction.....	12
II.1. Choix d'un monocristal.....	14
II.2..Dispositif expérimentale .....	14
II.2.1.Le système diffractométrique.....	14
1°/Production des rayons x .....	15
2°/ La détection et comptage.....	16
3°/Goniométrie à quatre cercles.....	16
4°/ L'ordinateur.....	19
II.2.2. Recherche de la maille .....	21
II.3.Enregistrement et collecte des données.....	22
II.3.1.traitement du spectre brut .....	22
III.1.Résolution structurales .....	23
III.1.1. Principe de la résolution de la structure.....	24
III.1.2. Calcul des phases .....	26
III.2. Affinement d'une structure .....	28
III.2.1. Méthode des moindres carrés.....	28
III.2.2. Paramètres de déplacement.....	30
III.2.3.Le facteur R.....	30
IV. Résolution structurale.....	31
IV.1 Démarche à suivre .....	31

IV. Résolution structurale.....	31
IV.1 Démarche à suivre .....	31
IV.2. Calcule du nombre de motifs par maille (Z).....	32
IV.3.Détermination du groupe d'espèce .....	33
IV.3.1.Détermination du groupe d'espèce par l'examen direct du fichier xxxx.hkl.....	33
IV.3.2. Détermination du groupe d'espace par WINGX.....	33
Conclusion.....	39
Références Bibliographiques.....	40

## Table des figures

I.4 Figure 1 : facteur d'agitation thermique .....	6
I.6.1. Figure 2 : polarisation des rayons x .....	9
I.6.1. Figure 3 : Facteur de polarisation.....	10
I.6.2. Figure 4 : corrections de LORENTZ.....	11
I.6.2. Figure 5 : facteur de LORENTZ.....	12
I.6.4. Figure 6 : Extinction secondaire.....	13
II.2.1. Figure 7 : diffractométrie automatique CAD4 Nonius.....	15
Figure 8 : différents rotations sur une goniométrie à quatre cercle.....	17
Figure 9 : différents rotation pour amener un vecteur en position de réflexion de Bragg.....	19
Figure 10 : intensités d'une raie mesurée en balayage pas à pas .....	20
IV.1 Figure IV.1 : Goniométrie de Ru66018 selon le programme CAMERON.....	32
IV.2. Figure IV.2 : Géométrie du Ru66018 selon le programme ORTEP3.....	38

## Liste des organigrammes :

II.2.2. Organigramme II.1 : Etape principales de l'enregistrement des données .....	21
III.1.2. Organigramme III.1 : mécanisme de la résolution structurale .....	27

## Liste des tableaux

Fichier .INS. Ru66018.....	35
Fichier .RES-ru66018.....	37

## INTRODUCTION

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires, cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire et s'avère la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste. Car avec un monocristal, il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions (hkl) et, à partir de ces données, de déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal, mais aussi les positions atomiques. Pour mener à bien une telle étude, il faut préalablement disposer d'un monocristal de taille suffisante.

Après l'obtention d'un monocristal convenable de la molécule à étudier, les données brutes de diffraction des rayons X sont collectés au moyen de diffractomètre piloté par ordinateur qui mesure l'angle de Bragg de diffraction  $\theta$  et l'intensité  $I_{hkl}$ , de chaque réflexion. De nombreuses informations sont perdues au moment de l'enregistrement, qui ne décrit qu'une partie du facteur de structure.

En effet, ces facteurs sont des nombres complexes représentés par un module et par une phase. Or les intensités observées ne fournissent aucune information sur les phases ! Il a donc fallu élaborer des méthodes estimant un certain nombre de phases et calculer un modèle de structure approché de l'expérience, et que l'on affinait par itérations successives. Avant l'avènement de toutes ces techniques, la détermination des structures et les études se limitaient pratiquement aux composés minéraux très simples et était impossible pour les cristallographes de travailler sur des molécules organiques.

Jusqu'à ce que Hauptman [1] a découvert les méthodes directes pour le calcul approximatif des phases appliquées aux molécules organiques, biologiques ou de clusters quand tous les atomes ont un pouvoir diffusant semblable. Dans le cas d'une structure centrosymétrique la phase est de 0 ou  $\pi$ , par contre pour les structures non centrosymétrique la phase des facteurs de structure peut prendre une valeur comprise entre 0 et  $2\pi$  et son estimation reste approximative [2].

Ces méthodes directes s'appuient essentiellement sur deux arguments : d'une part, les atomes vus aux rayons X dans les conditions habituelles de mesure sont des entités de densité électronique positive distinctes les unes des autres, d'autre part, le nombre de facteurs de structure issus de l'expérience est largement supérieur au nombre de paramètres à déterminer.

Elaborées conjointement avec les travaux d'autres chercheurs tels que David Sayre et Isabella Karle [3-6], les méthodes directes ont été introduites dans des programmes de résolution de structures [7-8]. Elles ont ainsi permis la détermination des structures de plusieurs milliers de molécules.

Les méthodes directes, en amélioration constante [9-17], permettent à la cristallographie d'être un outil majeur et de plus en plus précis pour les recherches menées en chimie, en physique, en biologie et notamment dans tout le domaine de la recherche pharmaceutique.

Depuis l'avènement des diffractomètres automatiques, la diffraction des rayons X est passée au stade de l'analyse structurale à celui de l'analyse de la densité de charge de molécules dans le cristal. La détermination de la densité électronique précise dans les composés cristallins a connu un développement important lors de ces dernières décennies. Des études par diffraction des rayons X à basse température permettent de reproduire des densités de charge en excellent accord avec celles obtenues à partir de calculs théoriques. L'étude de la densité électronique nécessite la connaissance, avec la meilleure précision possible, des paramètres de positions et de vibration des atomes. Il est actuellement bien établi qu'à partir de mesures très précises d'intensités diffractées, il est possible de visualiser avec une très bonne précision la densité électronique de valence pour les molécules de tailles moyennes. La précision de ces mesures dépend des conditions expérimentales et de la minimisation de l'influence des phénomènes tels que l'absorption [18-21] et l'extinction [22-33].

A partir d'un spectre de diffraction X correctement enregistré et traité, il est possible d'accéder aux moments moléculaires par diverses méthodes. Les grandeurs ainsi obtenues sont : les positions atomiques, la géométrie moléculaire.

Dans ce cadre, notre intérêt s'est porté sur trois composés différents. Nous rapportons dans ce mémoire la résolution de la structure d'un insecticide de synthèse appartenant à la famille des pyréthroides.

La diffraction des rayons x est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins, c'est-à-dire présentant un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutif.

Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leur coordonnées (h,k,l) dans un système de repérage de l'espace. Cette technique a permis de résoudre davantage de structure des solides cristallisés.

On peut déterminer les positions atomiques précises et par suite, les longueurs et les angles de liaisons de molécules dans un monocristal. Cette technique a cependant ses limites, elle ne donne qu'une vue globale et moyennée de la structure ; en générale, elle ne permet pas d'identifier des défauts localisés ou de préciser les positions de petites quantités de dopants, ce qui impose la mise en œuvre d'autres techniques.

Toute fois, dans son domaine d'utilisation, c'est une technique puissante dont les résultats très précis donnent des longueurs de liaisons à quelque dizaine de pico mètres près.

## **1. PRINCIPE DE DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES CRISTAUX :**

### **(LOI DE BRAGG)**

En physique on utilise la loi de Bragg pour mesurer les longueurs d'onde des rayons X avec des spectrographes. En cristallographie et en chimie on utilise la loi de Bragg pour déterminer d'une part la direction des plans atomiques responsables d'une diffraction et cette direction est celle du plan bissecteur de l'angle  $2\theta$  que fait le faisceau incident avec le faisceau réfléchi, et d'autre part, l'équidistance  $d_{hkl}$  des plans atomiques ou la loi de Bragg nous permet d'écrire :

$$d_{hkl} = n \cdot \lambda / 2 \cdot \sin\theta$$

Si on connaît  $n$  et  $\lambda$ , on peut mesurer  $\theta$  puis on en tire  $d_{hkl}$ .

Si l'on désire obtenir des équidistances inférieures, il faut utiliser des longueurs d'onde plus faibles. C'est pourquoi dans les installations de radiocristallographie, on prévoit l'usage de tubes à rayons X ayant des anti-cathodes différentes.

Les directions des faisceaux diffractés sont liées géométriquement à l'orientation des plans de diffraction, donc uniquement à la maille simple du réseau.

La présence des atomes de base, quelle que soit leur nature ou leur position, n'introduit pas de nouvelles directions de plans de diffraction et par conséquent n'amène pas la formation de nouveaux faisceaux diffractés.

Mais l'intensité des faisceaux diffractés sera affectée par la nature et par la position des atomes constituant le motif de la maille.

## I. 2. FACTEUR DE DIFFUSION ATOMIQUE :

On appelle facteur de diffusion d'un atome  $j$  (noté  $f_j$ ), la somme des amplitudes diffusées par tous les électrons qui le constituent. Ce facteur dépend de la nature chimique des atomes et de l'angle de diffraction  $\theta$ . Un atome diffuse d'autant plus fortement les rayons  $x$  qu'il possède davantage d'électrons.

Le facteur de diffusion  $f_j$  d'un atome  $j$  est défini par :

$$f_j(\vec{H}) = \int \rho_j(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} dV$$

avec  $\rho_j$  la densité électronique, elle est donnée en un point  $\vec{r}$ , pour une position donnée des noyaux atomiques par:

$$\rho(\vec{r}, \vec{K}) = \sum_{j,l} \rho_j(\vec{r} - \vec{K}_{j,l})$$

où  $\vec{K}_{j,l}$  représente le vecteur de position du noyau atomique  $j$  dans la maille  $l$ .

Plus le volume occupé par le nuage électronique est important, plus le facteur de diffusion atomique  $f$  décroît rapidement avec  $\sin \theta / \lambda$ . Donc le facteur de diffusion  $f$  peut être calculé en fonction de cette densité électronique.

Les valeurs du facteur de diffusion atomique sont tabulées pour tous les éléments, en fonction de  $\sin \theta / \lambda$  dans les tables internationales de cristallographie.

## I. 3. FACTEUR DE STRUCTURE :

La résultante des ondes diffusées par tous les atomes de la maille dans la direction de la réflexion  $hkl$  est appelée le **facteur de structure**  $F_{hkl}$ . Il dépend à la fois de la position de chaque atome et de son facteur de diffusion. Il est défini comme étant la somme de toutes les



contributions atomiques affectées, chacune par son déphasage  $\varphi_j$  dépendant directement de la position de l'atome  $j$  dans la maille soit:

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(i \varphi_j)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes dans la maille,  $f_j$  le pouvoir de diffusion de l'atome  $j$ , donnée par les tables internationales de cristallographie en fonction de  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ , où  $\lambda$  est la longueur de

la radiation X utilisée,  $\varphi_j$  est le déphasage entre les différents atomes de la maille, elle est formulé par:

$$\varphi_j = 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j)$$

où  $(x_j, y_j, z_j)$  sont les coordonnées de l'atome  $j$ .

Le facteur de structure s'écrit donc sous les formes:

$$F(\vec{H}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} dV$$

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

où encore en séparant la partie réelle de la partie imaginaire:

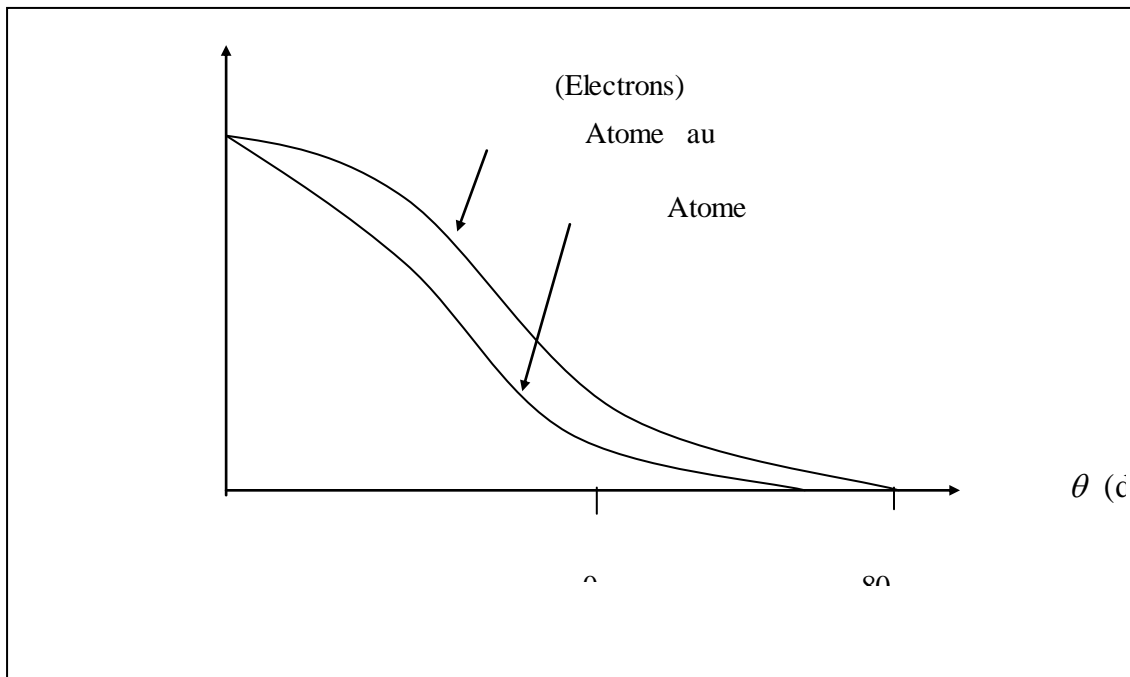
$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)}$$

avec :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j (\cos 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j) + i \sin 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j))$$

#### I. 4. FACTEUR D'AGITATION THERMIQUE :

L'agitation thermique des atomes (facteur de température des atomes) joue un rôle essentiel dans la résolution d'une structure cristalline. Tout cristal présente à une température donnée un désordre dû à l'agitation thermique des atomes qui le constituent. Les vibrations thermiques de ces atomes autour de leurs positions d'équilibre au sein de la maille, ont pour effet de diminuer l'amplitude du facteur de structure (**figure1**).



Le facteur de structure s'écrit alors:

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j \exp [i 2 \pi (\mathbf{h} x_j + \mathbf{k} y_j + \mathbf{l} z_j)] T_j$$

avec  $T_j$  le facteur de température donné par la moyenne

$$T_j = \langle \exp (2 \pi i (\vec{U}_j \cdot \vec{H})) \rangle$$

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

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

$$T_j = \langle e^{-\frac{1}{2} [2 \pi i \vec{H} \cdot \vec{U}_j]^2} \rangle$$

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

$$\vec{H} \cdot \vec{U}_j = H_1 U_1 + H_2 U_2 + H_3 U_3$$

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

$$= \langle (\mathbf{h}^2 U_1^2 + \mathbf{k}^2 U_2^2 + \mathbf{l}^2 U_3^2 + 2\mathbf{h}\mathbf{k}U_1 U_2 + 2\mathbf{h}\mathbf{l}U_1 U_3 + 2\mathbf{k}\mathbf{l}U_2 U_3) \rangle$$

où encore, en notation matricielle:

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{H} \cdot \mathbf{U}_j)^2 \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mathbf{H}_i U_i U_j \mathbf{H}_j \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mathbf{H}_i \langle U_i U_j \rangle \mathbf{H}_j \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mathbf{H}_i U_{ij} \mathbf{H}_j \end{aligned}$$

Définissant ainsi le tenseur des déplacements quadratiques moyens  $U_{ij}$ . Les six composantes de ce tenseur sont données par :

$$U_{ij} = \begin{bmatrix} \langle U_1^2 \rangle & \langle U_{12} \rangle & \langle U_{13} \rangle \\ \langle U_{21} \rangle & \langle U_2^2 \rangle & \langle U_{23} \rangle \\ \langle U_{31} \rangle & \langle U_{32} \rangle & \langle U_3^2 \rangle \end{bmatrix}$$

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

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

Alors l'atome  $j$  a un déplacement quadratique isotrope (même agitation thermique dans les différentes directions) et le facteur de température s'écrit:

$$T_j = \exp [-8 \pi^2 U_j |H|^2]$$

où encore

$$T_j = \exp (-2 \pi U_j (\frac{\sin \theta}{\lambda})^2)$$

où,  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $\lambda$  désigne la longueur d'onde du rayonnement.

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

$$B = \exp (-2 \pi^2 U (\frac{\sin \theta}{\lambda})^2)$$

Ceci a pour effet d'abaisser l'intensité diffractée. Ce phénomène étant d'autant plus marqué pour les grandes valeurs de  $\theta$ .

## I. 5. EXPRESSION DE L'INTENSITE DIFFRACTEE PAR UN CRISTAL :

En tenant compte de l'ensemble des facteurs intervenant en diffraction, l'intensité diffractée est, en un noeud (hkl) donné du réseau réciproque, égale à :

$$I = \frac{\lambda^3 e^4}{m^2 c^4} N_{\text{mailles}} L.P.T.E.F(\vec{S})$$

où :

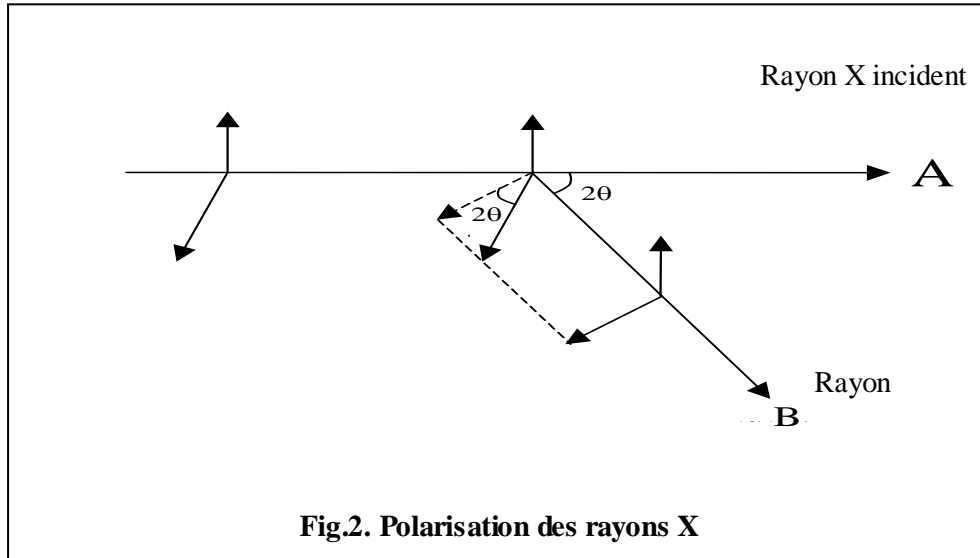
- N nombre total de mailles du cristal pour tous les points de diffraction.
- L est le facteur de Lorentz (McIntyre et Stansfield (1988))
- P le facteur de polarisation (Kahn *et al.* (1982)).
- T est le facteur de transmission qui reflète la faculté qu'a le cristal à absorber les rayons X.
- E est le facteur d'extinction, qui dépend de la qualité du cristal et de l'intensité de la réflexion considérée. Ce facteur exprime l'écart de la diffraction à une interaction purement cinématique.

## I. 6. CORRECTIONS APPORTEES AUX INTENSITES MESUREES

Les intensités mesurées sont affectées d'un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à la géométrie de diffraction (l'angle de Bragg), elles conduisent à deux types de corrections. La correction de polarisation et la correction de Lorentz, les autres sont liées aux propriétés physiques et à la nature de l'échantillon telles que la correction d'absorption et la correction d'extinction.

### I. 6.1. CORRECTION DE POLARISATION :

Les rayons X subissent une polarisation partielle après diffraction. L'onde diffusée peut être décomposée en une onde perpendiculaire et une autre parallèle au plan de diffraction (**figure 2**).



On observe que, seule l'onde perpendiculaire au plan d'incidence est diffusée sans altération. L'autre subit une polarisation partielle dans la direction  $2\theta$  (l'onde diffusée étant normale à la direction de diffraction).

Il en résulte une diminution de l'intensité diffractée, on montre que cette dernière est multipliée par le facteur de polarisation.

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

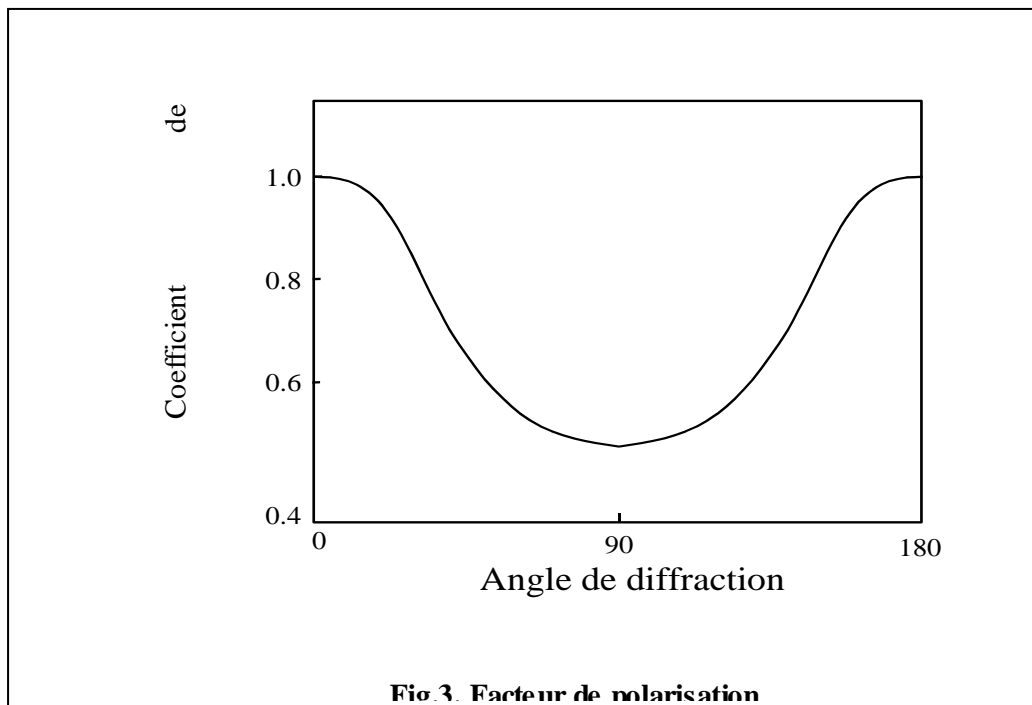
Pour une réflexion donnée, l'intensité diffractée se met alors, sous la forme suivante:

$$I = I_{\text{mesurée}} / P$$

(où  $I_{\text{mesurée}}$  est l'intensité mesurée par expérience)  $I_{\text{mesurée}} X$ .

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

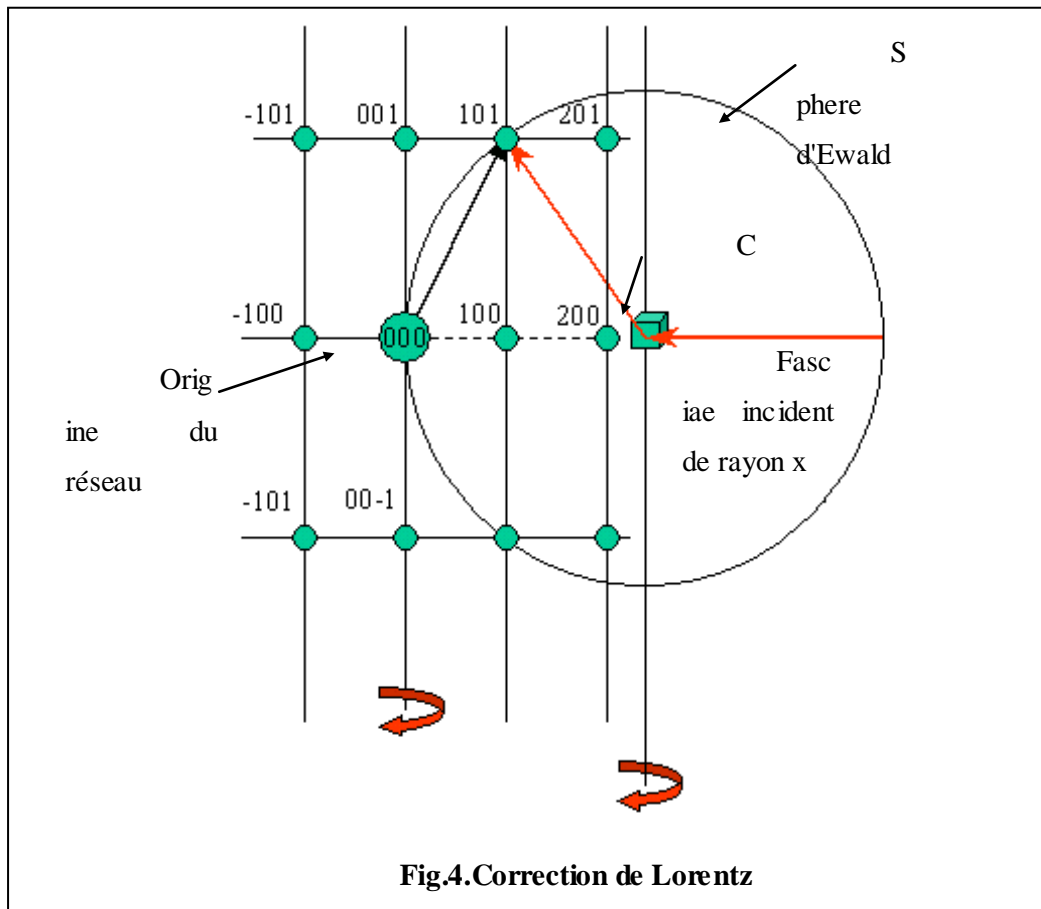
L'angle  $2\theta$  variant entre les valeurs extrêmes 0 et  $\pm \pi$ , (**figure 3**) et par conséquent le facteur de polarisation P varie entre 1/2 et 1. Ainsi pour chaque réflexion, l'intensité mesurée est P fois l'intensité réelle.



#### I-6-2-CORRECTION DE LORENTZ :

Dans un cristal réel le réseau n'est pas infini. A cet effet, les nœuds du réseau réciproque ne sont plus ponctuels, et sont donc représentés par de petits volumes sphériques (**figure 4**).

Dans le réseau direct cela se traduit par un élargissement du faisceau diffracté. Etant donné son volume, le nœud de coordonnées (h k l) met un certain temps t pour traverser la sphère d'Ewald. Ce temps dépend de la position du nœud par rapport à cette sphère; les différences de temps de diffraction entre les familles de plans réticulaires sont responsables d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités.

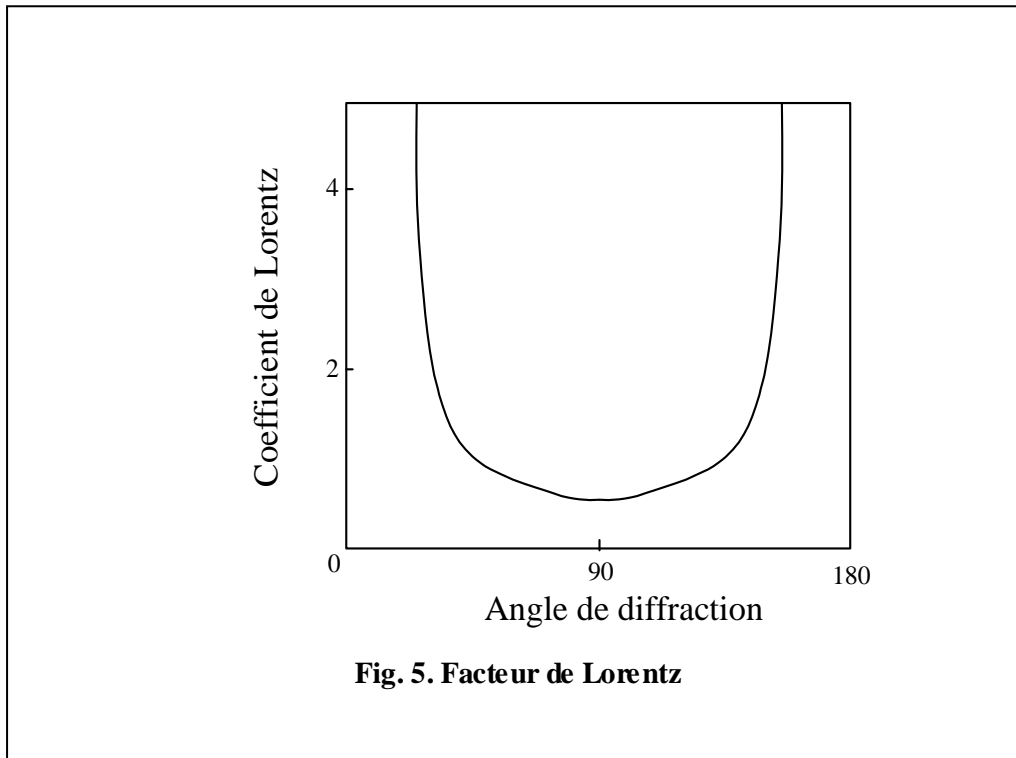


La correction de Lorentz consiste à ramener tous les nœuds ( h k l ) au même temps de traversée de la sphère d'Ewald. On montre que le facteur de Lorentz L se réduit à l'expression suivante :

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

La variation de ce paramètre avec l'angle  $2\theta$  est représentée sur la (**figure 5**). En pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la correction de polarisation.

On parle couramment de la correction de Lorentz polarisation désignée par le paramètre LP. Le produit LP varie suivant une courbe ayant la même allure que la figure



### I.6. 3. CORRECTION D'ABSORPTION :

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

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

Dans laquelle  $\mu$  désigne le coefficient d'absorption linéaire, il dépend de la longueur d'onde de la radiation utilisée et de la nature de l'échantillon et  $l$  la longueur traversée.

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

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

### I. 6. 4. CORRECTION D'EXTINCTION :

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



- **Extinction primaire :**

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

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

Le coefficient d'extinction primaire est donné par:

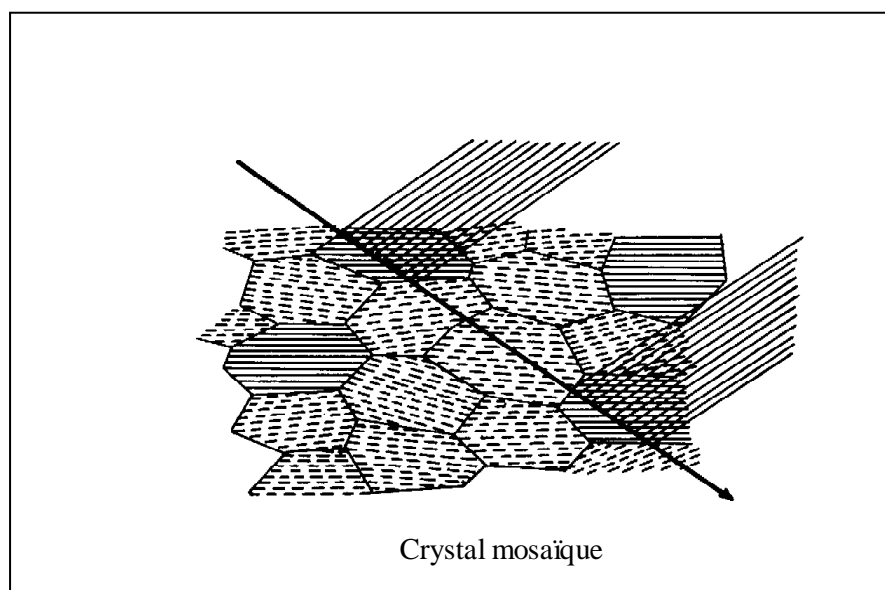
$$Y_p = \frac{I_c}{I_d}$$

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

- **Extinction secondaire :**

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

L'extinction secondaire ne peut être décrite qu'en considérant le cristal comme mosaïque, c'est à dire formé de blocs parfaits, de dimension  $t$ , présentant de petites désorientations les uns par rapport aux autres (moins de 0,5 degré ) (**figure 6**).



## **II. 1. CHOIX D'UN 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 :

- avoir un volume diffractant suffisant.
- avoir un volume réduit pour minimiser les effets de l'absorption.
- Avoir un cristal le plus homogène possible et de forme la plus isotrope.

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

Le centrage optique du cristal est une étape essentielle pour obtenir une maille de bonne qualité et par la suite des données correctes. Les procédures de centrage dépendent du type d'instrument (diffractomètres) utilisé.

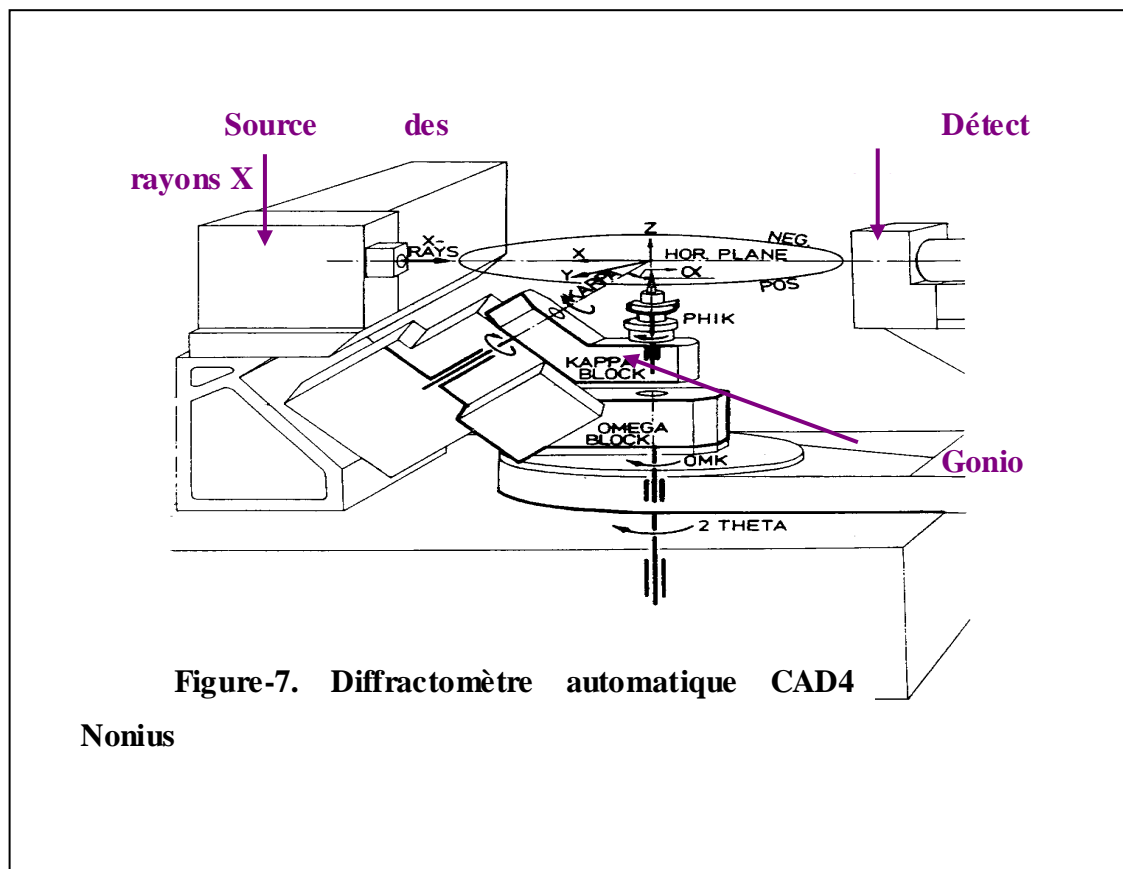
## **II. 2. Dispositif expérimental**

La résolution structurale d'un monocristal nécessite tout d'abord des données expérimentales de diffraction des rayons x, récoltées à partir de deux éléments :

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

### **II. 2. 1. le système diffractométrique:**

La collecte des données expérimentales a été réalisée sur un diffractomètre automatique « CAD4 Enraf-Nonius » à quatre cercles ( $\varphi$  ,  $\kappa$  ,  $\omega$  et  $2\theta$ ) Philips, il offre la possibilité au cristal de prendre toutes les orientations possibles dans l'espace direct. (**figure 7**).



Cet appareil appelé système diffractométrique, comporte quatre parties principales.

- 1- Production de rayons X
- 2- Détection des rayons X et comptage
- 3- Goniomètre à quatre cercles
- 4- Ordinateur et mesure

### 1°/ Production des rayons X :

Un générateur de haute tension alimente un tube à rayons X, anticathode en molybdène ou en cuivre d'une puissance maximale de 2000Watt. Le faisceau incident de rayons X est monochromatisé par réflexion sur une lame de graphite et collimaté. Le diamètre du collimateur est choisi de telle sorte que le cristal soit toujours baigné entièrement dans le faisceau incident.

## 2°/ La détection et comptage

Le rayonnement diffracté par le cristal est détecté par un compteur à scintillation connecté à une baie de comptage; ce compteur se place à la position  $2\theta$  pour recevoir les photons X diffractés.

Un jeu de fentes permet de limiter la diffusion parasite à l'entrée du détecteur.

La largeur de la fente est déterminée de telle sorte que tout le faisceau diffracté pénètre dans le compteur.

## 3°/Goniomètre à quatre cercles :

Le nom de l'appareil provient des quatre arcs qui permettent le mouvement relatif du cristal et du détecteur. Le tube de rayon X ne pouvant pas être déplacé à cause des connexions électriques et de la circulation d'eau de refroidissement, le faisceau arrive donc d'une direction fixe. Le cristal peut être déplacé sur les cercles  $\omega$ ,  $\chi$ , et  $\varphi$  et le détecteur sur le cercle  $2\theta$ .

**Figure-8.** 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 .

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

Connaissant la taille de la maille et sa forme (les paramètres de maille sont déterminés in situ, le diffractomètre calcule les positions dans l'espace de toutes les réflexions hkl et les définit par rapport aux quatre angles, et il mesure l'intensité en balayant la réflexion : les données sont ensuite stockées dans un ordinateur.

Il est à noter que la précision de la réalisation mécanique de cet appareil est telle que les quatre axes de rotation se croisent dans une sphère de diamètre inférieur à  $10\mu\text{m}$ .

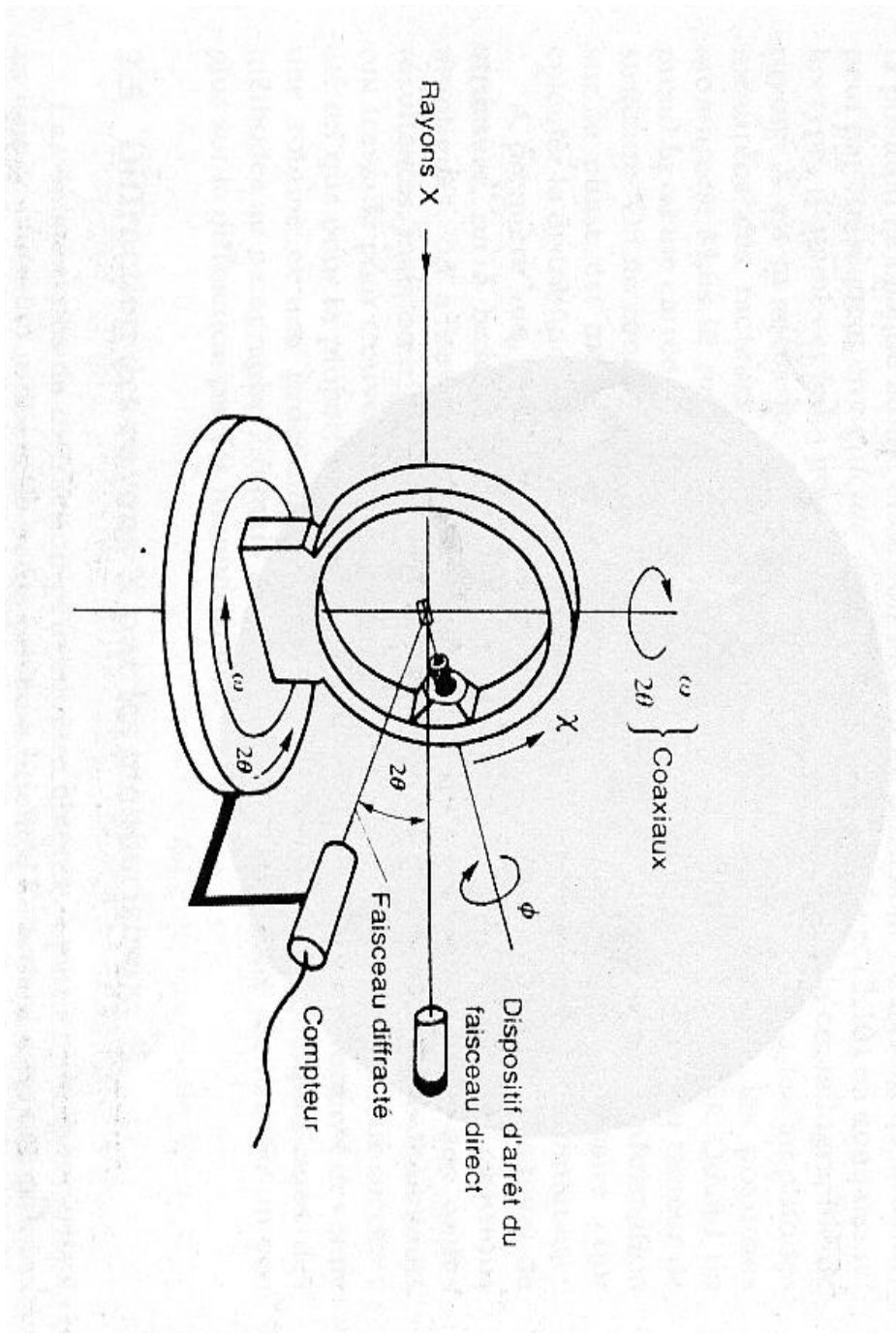


Figure 8. différentes rotations sur un goniométrie à quatre cercles

Considérons un vecteur de diffusion en position quelconque repéré  $\vec{M}_1$  par ses indices de Miller h, k et l. **figure 9**.

La rotation  $\varphi$  autour de  $\vec{Z}$ , fait passer ce vecteur de  $\vec{M}_1$  à  $\vec{M}_2$ . Celui-ci se trouve alors dans le plan  $\chi$  perpendiculaire au faisceau incident.

La rotation  $\chi$  amène ce vecteur de  $\vec{M}_2$  en  $\vec{M}_3$  dans le plan d'incidence.

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

La rotation du détecteur d'un angle  $2\theta$  de même axe que  $\omega$  permet de détecter le faisceau diffracté.

Si on définit un système d'axes XYZ tel que.

- $\vec{X}$  soit parallèle au faisceau incident,
- $\vec{Z}$  parallèle à l'axe  $2\theta$ ,
- $\vec{Y}$  tel que le trièdre (x, y, z) soit direct.

On déduit les coordonnées de  $\vec{M}_4 = 2\sin\theta_{\text{Bragg}} = ha^* + kb^* + lc^*$  (en prenant  $\lambda$  comme unité).

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

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

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

Pour un nombre limite de réflexions (25 généralement) l'ordinateur mesure XYZ, et à partir de là, bâtit autour de l'origine le réseau réciproque du cristal.

Il choisit pour  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  les trois nœuds les plus proches de l'origine et linéairement indépendants.

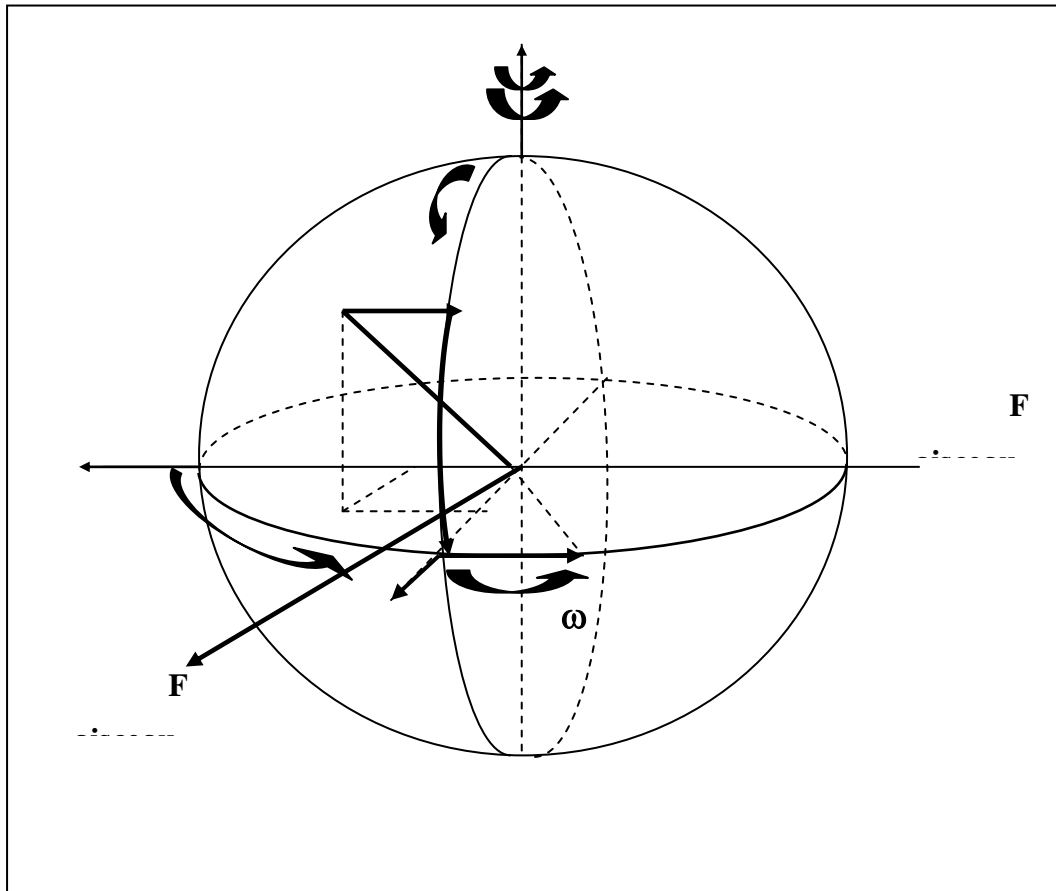
Les coordonnées d'un vecteur de base du réseau réciproque correspondent sont :

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

Plus généralement les coordonnées d'un vecteur d'indices  $hkl$  s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = (UB) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

Il apparaît à partir de cette expression que la connaissance de  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\varphi$  et de la matrice UB définit parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions.



**Figure- 9. Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion de Bragg**

#### 4°/ L'ordinateur :

C'est un ordinateur de grande capacité, permet de commander l'automatisme du goniomètre et d'accumuler les données sur un disque dur. Les programmes essentiellement utilisés sont :

**-Peak Hunting** : c'est un programme extrêmement performant tant en rapidité d'exécution qu'en précision des résultats.

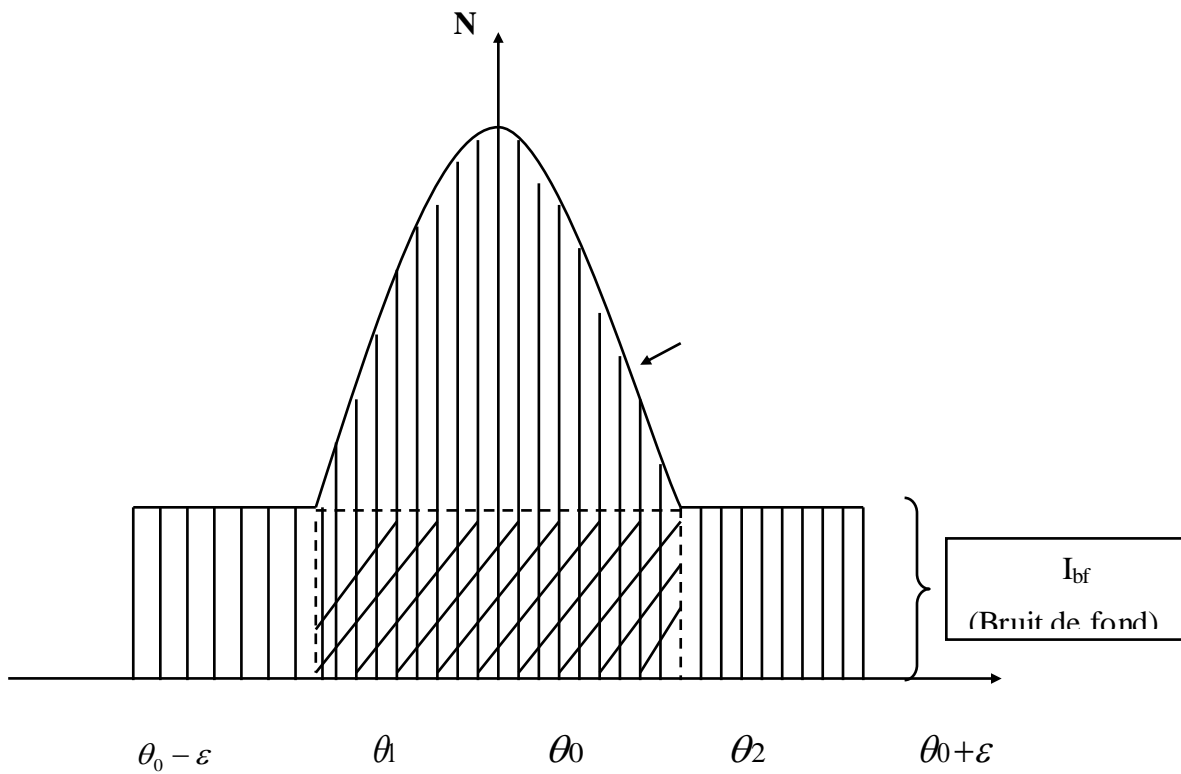
Au cours d'une exploration systématique d'une portion d'espace, définie par l'opérateur; le calculateur trouve 25 réflexions sélectives. A partir de ces réflexions, il détermine la matrice UB ainsi que les paramètres de la maille primitive.

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

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

**-Step Scan Data Collection:**

Ce programme permet l'enregistrement point par point du profil de chaque réflexion sélective entre  $\theta_0 - \varepsilon$  et  $\theta_0 + \varepsilon$  avec un pas déterminé, figure 10.



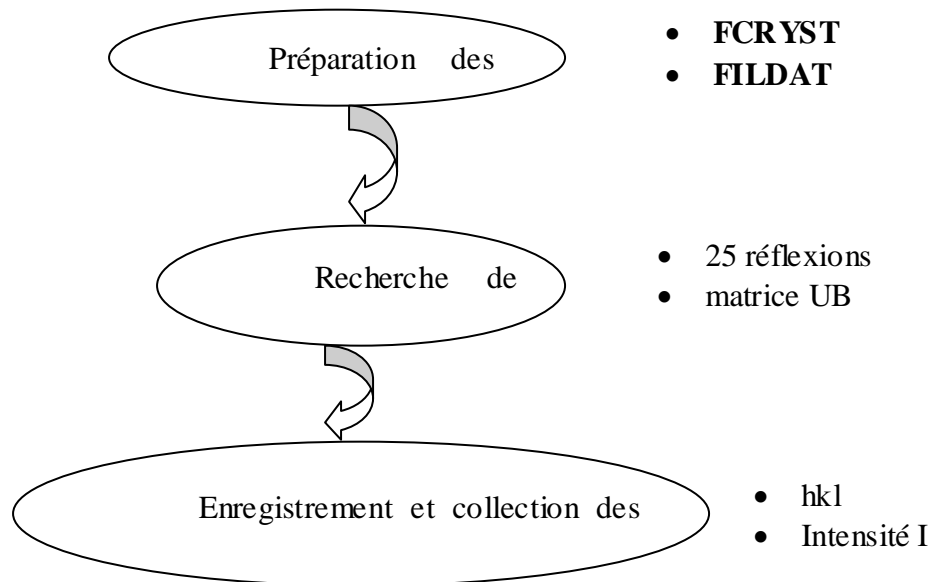
$$I = I_m - I_{BF}$$

**Fig-10- Intensité d'une raie mesurée en balayage pas à pas**



## II.2.2 Recherche de la maille :

La détermination préliminaire de la maille cristalline par le diffractomètre est résumée dans l'organigramme II.1 suivant :



**Organigramme II.1 : Etapes principales de l'enregistrement des données**

Avant tout enregistrement sur CDA4, deux fichiers au préalable sont assignés FCRYST (fichier contenant les informations sur le cristal à étudier), FILDAT (fichier des données d'enregistrement), en tapant l'instruction GONCON et puis répondant aux questions proposées.

A ce niveau on procède à la recherche de la maille à l'aide du programme « SEARCH » qui permet au système de chercher dans le réseau réciproque les 25 réflexions à partir desquelles et par un traitement opposé, on remonte aux paramètres de la maille :

La recherche des 25 réflexions se fait environ, en deux heures (le domaine de balayage correspond à  $\theta \geq 4$ ,  $\varphi \leq 120$ ,  $\chi \leq 30$ ). Si cette récolte correspond à un bon enregistrement, on a alors sans aucune difficulté la maille primitive.

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 du programme « INDEX ». ces trois vecteurs constituent la maille primitive du réseau recherché.

La maille ainsi trouvée est monoclinique avec les paramètres :

$$a = 20.082 \text{ \AA}; \quad b = 10.277 \text{ \AA}; \quad c = 4.860 \text{ \AA}$$
$$\alpha = 90.00^\circ; \quad \beta = 95.96^\circ; \quad \gamma = 90.00^\circ$$

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

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

## **II. 3. Enregistrement et collecte des données :**

### **II. 3. 1. traitement du spectre brut :**

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

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

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

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

Le formalisme de R.H Blessing .

Les diagrammes de diffraction peuvent être obtenus à partir d'un monocristal au lieu de plusieurs milliers de petits cristaux orientés au hasard dans une poudre.

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

### III. 1. RESOLUTION STRUCTURALE :

La détermination de la structure d'un cristal c'est la recherche de la densité électronique en tout point de la maille. Or la densité électronique  $\rho$  en tout point de coordonnées x, y, z peut se calculer à partir de synthèses de Fourier. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier et des coefficients du développement sont les facteurs de structure (à un facteur constant près) :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi(hkl)]$$

Rappel : le facteur de structure d'un plan hkl est une grandeur complexe  $F=A+iB$

$$F = \sum_k f_k \exp i2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)$$

$$A = \sum_k f_k \cos 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)$$

$$B = \sum_k f_k \sin 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)$$

Le nombre complexe F peut aussi se mettre sous la forme :

$$F = |F| \exp i\Phi$$

$$A = |F| \cos \Phi \quad \implies \quad |F|^2 = A^2 + B^2 \quad \text{et} \quad \text{tg } \Phi = \frac{A}{B}$$

$$B = |F| \sin \Phi$$

L'angle  $\Phi$  est la phase du facteur de structure F.

A l'issue de l'étape précédente (réduction des données ou réduction des données + correction d'absorption) on dispose des intensités expérimentales  $I_{hkl}$  et des facteurs de structure observés  $F_0(hkl)$ . Cependant les informations sur les  $F(hkl)$  ne sont que partielles. En effet, la mesure des intensités  $I(hkl)$  ne peut fournir que la valeur absolue  $|F|$  du facteur de structure

$F = |F| \exp i\Phi$  car :

$$F \cdot F^* = |F| \exp i\Phi \cdot |F| \exp -i\Phi = |F|^2 \text{ quelque soit } \Phi.$$

Or la connaissance des phases est indispensable au calcul des synthèse de fourier.

Cette connaissance des phases est le problème crucial de la détermination des structures cristallines. Les méthodes de résolution des structures sont donc des méthodes de contournement du problème. Elles peuvent se subdiviser en 3 grandes familles :

- les méthodes d'essais et d'erreurs applicables aux structures très simples.
- les méthodes basées sur l'interprétation de la fonction de Patterson.
- les méthodes directes.

Il y a plusieurs façons de résoudre la structure cristalline de « molécules » de petite taille. Le choix de la méthode dépend beaucoup de la nature des éléments qui constituent ces molécules.

Les méthodes directes sont couramment utilisées aujourd'hui mais leur efficacité demeure limitée à la résolution de structure dans lesquelles les éléments présentent des facteurs de diffusion atomique « pas trop différents ». elles sont donc particulièrement bien adaptées à la résolution de structure organiques. Ces méthodes directes subdivisent en deux groupes :

- celles qui reposent sur l'utilisation de relations d'inégalité entre facteurs de structure.
- celles dites « statistiques » qui font appel à des relations entre phases qui n'ont qu'un certain degré de probabilité.

Ces méthodes utilisent les grandeurs E (facteur de structure normalisé) et U (facteur de structure unitaire) en lieu et place des facteurs de structure F et font intervenir des relations qui s'appliquent d'autant mieux pour des distributions d'atomes sans recouvrement.

L'alternative, pour les structures inorganiques contenant des éléments lourds est de faire appel aux méthodes basées sur les techniques de Patterson.

Ces méthodes reposent sur l'interprétation de la fonction de Patterson qui peut être considérée comme une convolution de la densité électronique, c'est-à-dire de la structure.

### **III.1.1. Principe de la résolution 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 résolution d'une structure par diffraction est le fait que l'intensité intégrée des pics de diffraction ( $I = |F_{hkl}|^2$ ) est la seule grandeur à laquelle on

accède par la mesure. Les données cristallographiques disponibles se composent donc seulement des modules des facteurs de structure  $|F_{hkl}|$  et non de leur phase  $\varphi$  :

$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi}$ . Si les facteurs de structure et les phases sont connus, la distribution de la densité électronique dans le volume de la maille élémentaire peut être calculée :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cdot \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)]$$

La phase est donc une donnée manquante, qu'il faut arriver à obtenir en appliquant une méthode de résolution de structure. Ces méthodes consistent soit à obtenir des renseignements sur la position des atomes dans la maille (fonction de Patterson) soit à calculer directement les phases en utilisant (méthodes directes), le problème peut devenir très complexe dans le cas de composés organiques

Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons x se fait soit : par la méthode de Patterson, nécessite la présence de quelques atomes lourds (au moins un) dans la maille. cette méthode est utilisée pour résoudre les structures des composés organométalliques par exemple.

Lorsqu'il n'y a pas d'atomes lourds, on utilise les méthodes directes (résolution de problème de phases des réflexions), pour résoudre par exemple la structure de composés organiques biologiques.

L'application d'une des méthodes de résolution de structure permet normalement d'obtenir une idée de la structure cristalline de base.

La détermination de la structure d'un cristal c'est la recherche de la densité électronique en tout point de la maille Le facteur de structure est tout simplement la transformée de Fourier de la densité électronique  $\rho(x,y,z)$  de la maille. On a :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cdot \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)]$$

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

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

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cdot \exp[\varphi_{hkl} - i2\pi(hx + ky + lz)]$$

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

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

Les méthodes de résolution reposent sur une propriété remarquable de la série de Fourier :sa convergence. Elles consistent à établir un modèle approximatif de la structure par repérage des atomes lourds.

A partir de cette hypothèse avec les données éventuellement disponibles : symétrie du groupe spatial, propriétés physico-chimiques des atomes et moléculaires du cristal ; on calcule les facteurs de structure et on déduit leurs phases. On attribue ces phases aux facteurs de structures observés et on effectue les synthèses de Fourier successives.

Si le modèle de départ est correct, il y a convergence et les coordonnées des atomes repérés sont affinées.

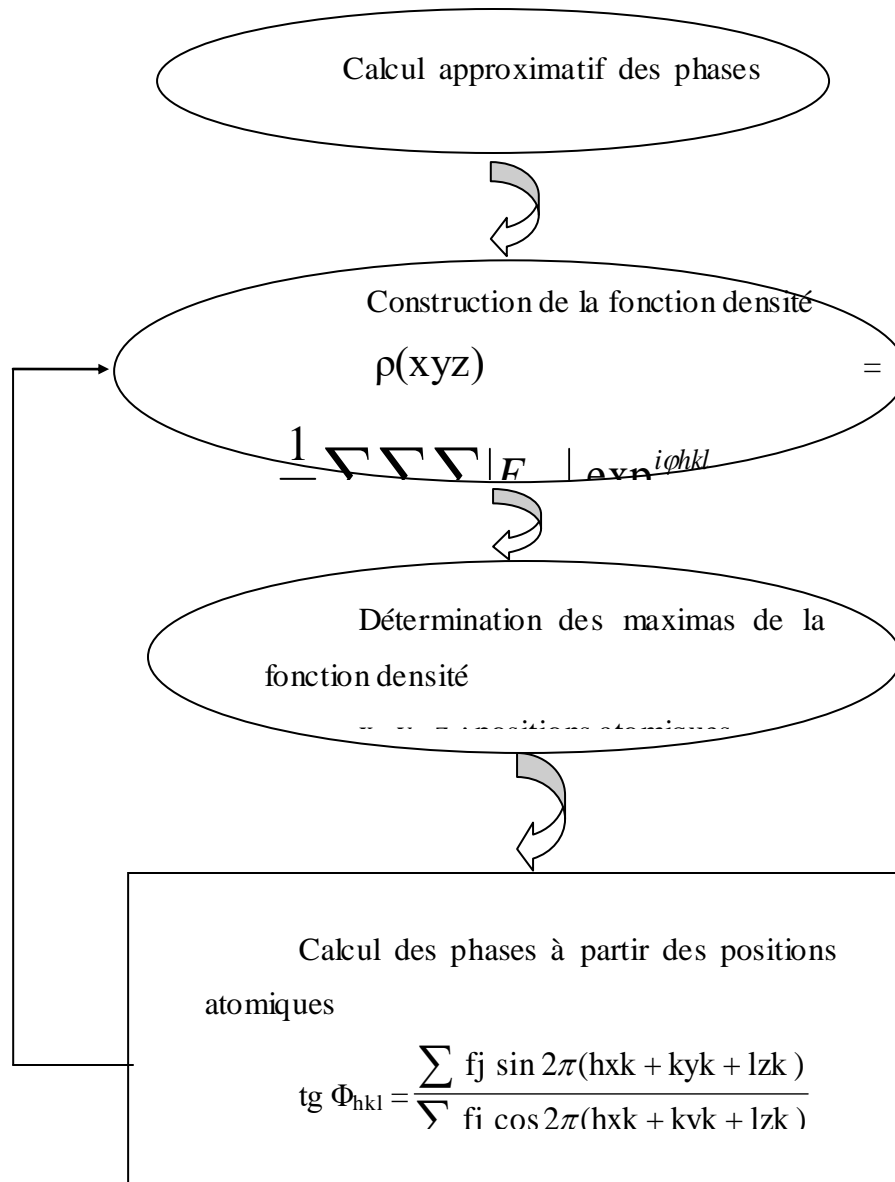
### **III. 1. 2. Calcul des phases**

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

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

Des programmes de calcul dont les plus connus sont MULTAN et SHELX.

Le mécanisme de la résolution structurale est schématisé par l'organigramme III.1.



Organigramme III.1 : mécanisme de la résolution structurale

### III. 2. AFFINEMENT D'UNE STRUCTURE :

Lorsque tous les atomes d'une structure ont été localisés, la partie finale du processus est l'affinement qui permet de rendre la structure aussi précise que possible. Les positions des atomes sont affinées en utilisant des méthodes de moindres carrés disponibles dans des programmes de calcul standard ; ces procédures permettent d'effectuer des variations systématiques des positions atomiques jusqu'à ce que le meilleur accord soit obtenu entre les facteurs de structure observés et calculés,  $F_o$  et  $F_c$  facteur de remise à l'échelle :

$$\Delta F_j = |f_{oj}| - |F_{cj}|$$

Il est souvent impossible d'affiner les positions des atomes d'hydrogènes ; ils sont alors fixés dans des positions calculées à partir des géométries connues et des longueurs de liaisons.)

A ce stade, il est permis à la densité électronique autour de chaque noyau de ne pas être sphérique ; cela tient au fait que les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre et ne sont pas stationnaires. D'autres corrections peuvent aussi être apportées aux données.

Un indice résiduel final, le facteur R, est calculé pour la structure. Il donne une qualité globale de la qualité de la résolution de la structure ; mais il ne faut pas nécessairement focaliser sur la valeur la plus faible qui peut être « artificielle ».

#### III.2. 1. Méthode des moindres carrés

Dans notre cas, nous faisons face à un système à p inconnues et n équations avec n supérieur à p. selon le principe de Legendre; la solution la plus adéquate est celle qui minimise la somme des carrés des erreurs à savoir :

$$S = \sum_i \omega_i [F_{oi} - K|F_{ci}|]^2$$

Où  $\omega_i$  est le poids affecté à la réflexion i (pondération de la réflexion i ),  $F_{oi}$  et  $F_{ci}$  sont le facteur de structure observé et calculé respectivement. K étant un facteur permettant la mise des  $F_o$  et  $F_c$  à la même échelle ; il est appelé facteur d'échelle.

Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structural de prendre comme pondération le rapport  $\frac{1}{\sigma^2(F)}$  ou  $\sigma(F)$  est l'erreur commise sur la valeur | f |. On note alors

que plus  $\sigma(F)$  sera petite et plus le rapport  $\frac{1}{\sigma^2(F)}$  sera grand, donc plus on donne de l'importance dans l'affinement à la réflexion considérée.



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

On forme le système d'équation suivant :

$$F_{1+e_1} = a_1 \cdot x + b_1 \cdot y + c_1 \cdot z + \dots$$

:

:

$$F_{i+e_i} = a_i \cdot x + b_i \cdot y + c_i \cdot z + \dots$$

:

:

$$F_{n+e_n} = a_n \cdot x + b_n \cdot y + c_n \cdot z + \dots$$

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

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i x + b_i y + c_i z + \dots - F_i)^2$$

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

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial x} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial y} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial z} = \dots = 0$$

Développons  $\sum_{i=1}^N e_i^2$  :

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i^2 x^2 + 2a_i b_i xy + 2a_i c_i xz + \Lambda \Lambda - 2a_i F_i x + \Lambda \Lambda)$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial x} &= \sum_{i=1}^N (2a_i^2 x^2 + 2a_i b_i y + 2a_i c_i z + \Lambda - 2a_i F_i + \Lambda) = 0 \\ &= \left( \sum_{i=1}^N a_i^2 \right) \cdot x + \left( \sum_{i=1}^N a_i \cdot b_i \right) \cdot y + \left( \sum_{i=1}^N a_i \cdot c_i \right) \cdot z \\ &= \sum_{i=1}^N a_i \cdot F_i \end{aligned}$$

De la même façon pour y, z, .....

On obtient p équations linéaires à p inconnues dont la résolution conduit aux paramètres recherchés. Cette méthode ne peut pas être appliquée directement au facteur de structure puisque  $F_{hkl}$  n'est pas une fonction linéaire des coordonnées  $x_j, y_j, z_j$  des atomes. Par contre  $F_{hkl}$  peut être développé en série de Taylor.

Pour chacune des variables on obtient une relation linéaire entre  $F_{hkl}$  et les écarts  $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ , entre les positions calculées et les positions réelles.

### III. 2. 2. Paramètres de déplacement

Quand on a étudié le pouvoir diffusant d'un atome, on a vu que le facteur de diffusion,  $f_0$ , chute avec  $\sin\theta / \lambda$  à cause de la taille finie de l'atome. En pratique les atomes vibrent autour de leurs position d'équilibre ; c'est ce que l'on appelle le mouvement thermique, bien qu'il dépend non seulement de la température mais aussi de la masse de l'atome et de la force des liaisons. Plus la température est élevée, plus l'amplitude de vibration est grande et plus la densité électronique s'étale dans un plus grand volume, ce qui provoque l'affaiblissement plus rapide du pouvoir diffusant de l'atome. Le facteur de diffusion peut être corrigé de cet effet :

$$f = f_0 e^{-B(\sin 2\theta) / \lambda^2}$$

le terme  $e^{-B(\sin 2\theta) / \lambda^2}$  étant le facteur de correction. B est un paramètre ajustable, le paramètre de déplacement isotrope (aussi nommé facteur de température isotrope). Cette correction permet d'affiner la densité électronique de chaque atome dans une sphère autour du noyau.

L'affinement ultime du mouvement thermique consiste à permettre à la densité électronique de chaque atome d'occuper une ellipsoïde autour du noyau ; cette correction fait intervenir le paramètre de déplacement anisotrope, avec six paramètres ajustables.

### III.2 .3. Le facteur R

L'indice résiduel, R, donne une mesure de la différence entre facteur de structure observés et calculés. Il indique par conséquent la qualité de l'affinement de la structure. Il est défini par :

$$R = \frac{\sum (|F_0| - |F_c|)}{\sum |F_0|}$$

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 à partir de ces position. Cela est probablement le test le plus sûr de la qualité de l'affinement.

#### IV. Résolution structurale :

La détermination structurale sera faite à l'aide du programme WINGX écrit par Louis.J Frrugia ; en faite, WINGX (boite noire) est une interface Windows qui regroupe des logiciels nécessaires aux traitements de la plus part des problèmes cristallographiques (du diffractomètre à la publication) .La figure suivante montre la fenêtre de WINGX avec les différentes entrées possibles :



File : éditeur de texte et de fichier

Model :logiciels d'analyse de la qualité des données

Data : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace . .)

Absorb : logiciels de correction d'absorption

Solve : logiciels de résolution des structures (SHELXS-. . .)

Refine : logiciel d'affinement (SHELXL-97)

Maps : calcul de synthèse de Fourier

Graphics : logiciels de dessin

Analyse : calcul géométrique des distances ; angles ;polyèdres, . . . .)

Publish : crée le fichier xxxx.cif nécessaire pour la publication dans Acta Cryst

Help : aides des logiciels

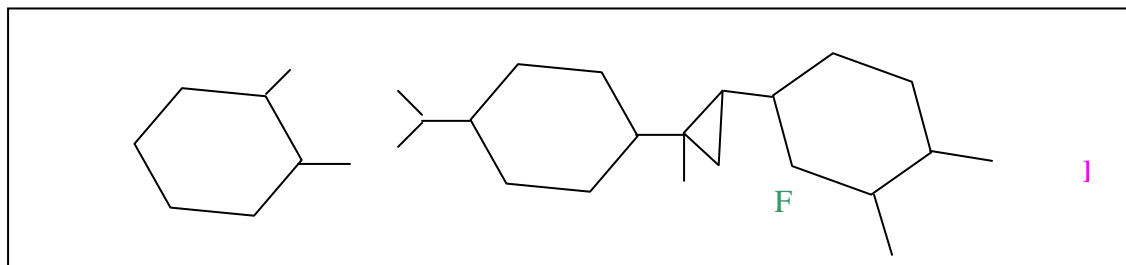
##### IV. 1. Démarche à suivre :

Dans le présent travail, l'analyse qualitative du monocristal RU66018 synthétisée par la boite industrielle Roussel Uclaf de Roumainville, montre qu'il est formé par des atomes de Carbone, hydrogène, Brome, Azote, Fluor, et Oxygène,dont la formule chimique est  $C_{23}H_{18}Br_2FON$ . L'analyse par diffraction des rayons x de ce monocristal a conduit à une maille monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 20.082(10) \text{ \AA} ; \quad b = 10.2770(10) \text{ \AA} ; \quad c = 4.8600(20) \text{ \AA} .$$

$$\alpha^\circ = 90.000(1) ; \quad \beta^\circ = 95.960(1) ; \quad \gamma^\circ = 90.000(1)$$

est. selon leur proposition voila un aperçu de la structure (figure IV.1)



**Figure IV.1 Géométrie de Ru66018 selon le programme CAMERON**

#### IV.2. Calcul du nombre de motifs par maille (Z) :

Sachant que sa densité mesurée est égale à 1.68 et sa masse molaire est de 503.81 g

Ce nombre est calculé à partir de la formule suivante :

$$Z = \frac{\text{massedelam aille}}{\text{massedelam olécule}}$$

$$Z = \frac{\rho V}{M / N}$$

$\rho$ : masse volumique (densité)

M : le poids moléculaire :

N : le nombre d'Avogadro

V : volume de la maille, calculé à partir de la formule :

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

Avec :

$$a = 20.082 \text{ \AA}, \quad b = 10.277 \text{ \AA}, \quad c = 4.860 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.00^\circ \quad \beta = 95.96^\circ \quad \gamma = 90.00^\circ$$

$V=9997.60 \text{ (\AA)},$

On trouve :  $Z=2$

### IV. 3. Détermination du groupe d'espace

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

#### IV.3.1 Détermination du groupe d'espace par le l'examen direct du fichier xxxx.hkl :

L'examen attentif du fichier **xxxx.hkl** permet de :

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

Connaissant les règles d'extinctions systématiques, les Tables Internationales de Cristallographie permettent de proposer un ou plusieurs groupes d'espace.

Cet examen a révélé l'existence de la condition de réflexion suivante :

**$0k0, k=2n$**

Le groupe d'espace étant alors : **P21**

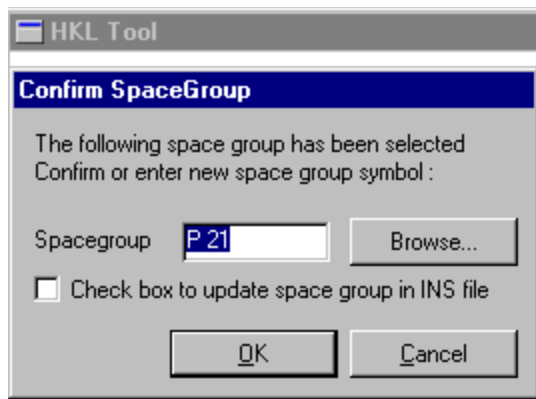
Les positions équivalentes dans la maille sont :

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

Les opérations de symétrie donnent la représentation suivante figure : nouveau fichier

#### IV. 3.2 Détermination du groupe d'espace par WINGX

Dans la fenêtre WINGX cliquer sur DATA puis HKL TOOL, groupe d'espace.



on voit bien que le groupe d'espace est vérifié par le programme.

Avant d'entamer la résolution structurale, il est nécessaire de créer un fichier d'instruction xxxx.ins (input file) qui doit contenir les informations suivantes dans cet ordre :

```
TITL - CELL -ZERR- LATT -SYMM -SFAC- UNIT- TREF- HKLF- END.
```

Fichier de données xxxx.ins de la structure Ru 66018.

Fichier.INS-Ru66018

TITL STRUCTURE RU-66018

CELL 0.7107 20.082 10.277 4.860 90.000 95.96 90.00

ZERR 1 .001 .001 .002 0.001 0.001 0.001

SYMM -X,0.5+Y,-Z

LATT -1

SFAC C H B R F O N

UNIT 46 36 4 2 2 2

TREF

HKLF 3

END

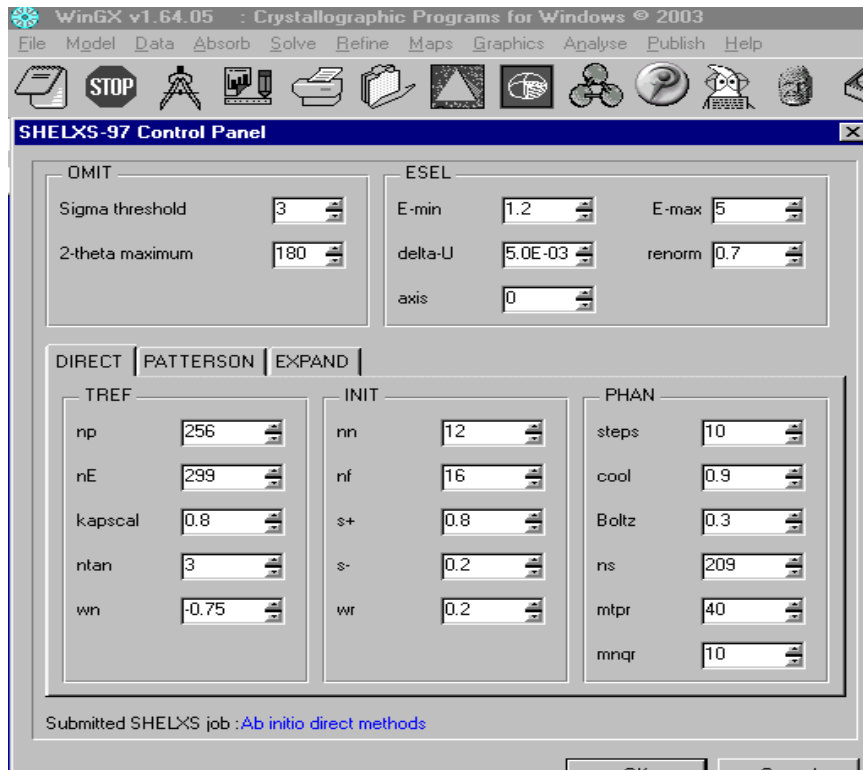
Pour lancer le programme de la résolution structurale :

Dans la fenêtre de WINGX, on clique sur :

SOLVE-

-SHELXS-97

-Direct Patterson Expand



Après l'exécution du programme, ce dernier va créer deux fichiers (Output files) xxxx.res (résultat) et Shelxs.Lst (full listing).

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

Pour éditer le fichier xxxx.res, dans la fenêtre de WINGX, on clique sur :

Refine

Open RES file.

Le fichier xxxx.RES de la structure Ru 66018.



TITL STRUCTURE RU1  
CELL 0.7107 20.082 10.277 4.860 90.000 95.96 90.00  
ZERR 1 .001 .001 .002 0.001 0.001 0.001  
SYMM -X,0.5+Y,-Z  
LATT -1  
SFAC C H BR F O N  
UNIT 46 36 4 2 2 2  
OMIT 4.00 180.00  
L.S. 4  
BOND  
FMAP 2  
PLAN 20  
MOLE 1  
BR1 3 0.0419 0.4505 0.1326 11.000000 0.05  
BR2 3 0.0993 0.2213 -0.2622 11.000000 0.05  
Q1 1 0.7012 0.3447 0.3107 11.000000 0.05 111.87  
Q2 1 0.2682 0.4386 0.0208 11.000000 0.05 109.28  
Q3 1 0.6572 0.3223 0.4926 11.000000 0.05 108.92  
Q4 1 0.5595 0.4321 0.1727 11.000000 0.05 104.56  
Q5 1 0.3518 0.2179 0.0439 11.000000 0.05 102.09  
Q6 1 0.8705 0.4435 0.6496 11.000000 0.05 98.20  
Q7 1 0.7715 0.3677 0.3994 11.000000 0.05 93.93  
Q8 1 0.5861 0.3377 0.3651 11.000000 0.05 91.33  
Q9 1 0.3410 0.4402 -0.0573 11.000000 0.05 90.76  
Q10 1 0.8807 0.2528 0.3553 11.000000 0.05 90.17  
Q11 1 0.5394 0.2334 0.4568 11.000000 0.05 88.10  
Q12 1 0.1301 0.4409 0.0891 11.000000 0.05 86.17  
Q13 1 0.1592 0.3407 -0.1219 11.000000 0.05 84.19  
Q14 1 0.4543 0.3198 0.1243 11.000000 0.05 84.04  
Q15 1 0.4998 0.4440 0.0479 11.000000 0.05 78.95  
Q16 1 0.9088 0.3495 0.5255 11.000000 0.05 78.89  
Q17 1 0.8004 0.4604 0.5823 11.000000 0.05 75.88  
Q18 1 0.6699 0.3058 0.7420 11.000000 0.05 74.34  
Q19 1 0.1679 0.5049 0.2237 11.000000 0.05 73.20  
Q20 1 0.4766 0.2381 0.2961 11.000000 0.05 72.06  
Q21 1 0.3870 0.3271 -0.0344 11.000000 0.05 71.36  
Q22 1 0.8088 0.2863 0.2669 11.000000 0.05 62.78  
Q23 1 0.7602 0.5278 0.6984 11.000000 0.05 61.80  
Q24 1 0.2261 0.3559 -0.1167 11.000000 0.05 60.47  
Q25 1 0.8098 0.1813 -0.0583 11.000000 0.05 60.04  
Q26 1 -0.0398 0.5325 -0.0062 11.000000 0.05 58.79  
Q27 1 0.9126 0.4548 0.5818 11.000000 0.05 55.95  
Q28 1 0.4096 0.3400 0.1623 11.000000 0.05 52.18  
Q29 1 0.2409 0.5309 0.1353 11.000000 0.05 52.06  
Q30 1 0.9248 0.1889 0.2812 11.000000 0.05 48.87  
Q31 1 0.1702 0.4176 0.2780 11.000000 0.05 48.63  
Q32 1 0.2928 0.1230 -0.1749 11.000000 0.05 48.60  
Q33 1 0.3671 0.3995 -0.2850 11.000000 0.05 48.09  
Q34 1 0.2905 0.2252 0.0765 11.000000 0.05 47.31  
Q35 1 0.4288 0.2227 0.2766 11.000000 0.05 47.10  
Q36 1 0.7497 0.4584 0.4605 11.000000 0.05 46.15  
Q37 1 0.7274 0.5670 0.3804 11.000000 0.05 45.22  
Q38 1 0.9714 0.3220 0.5086 11.000000 0.05 44.50  
Q39 1 0.5991 0.4456 0.0655 11.000000 0.05 44.42

Dans le fichier xxxx.RES, on a l'identification de position de deux atomes de Bromes et présence d'autres positions étrangères à la molécule **figure IV.2 selon le programme ORTEP**. En s'inspirant de la molécule proposée par la compagnie, on identifie les autres pics, Après l'identification des autres atomes chacun dans sa place, et l'élimination des pics parasites on obtient le fichier xxxx.RES final de la résolution structurale suivant :

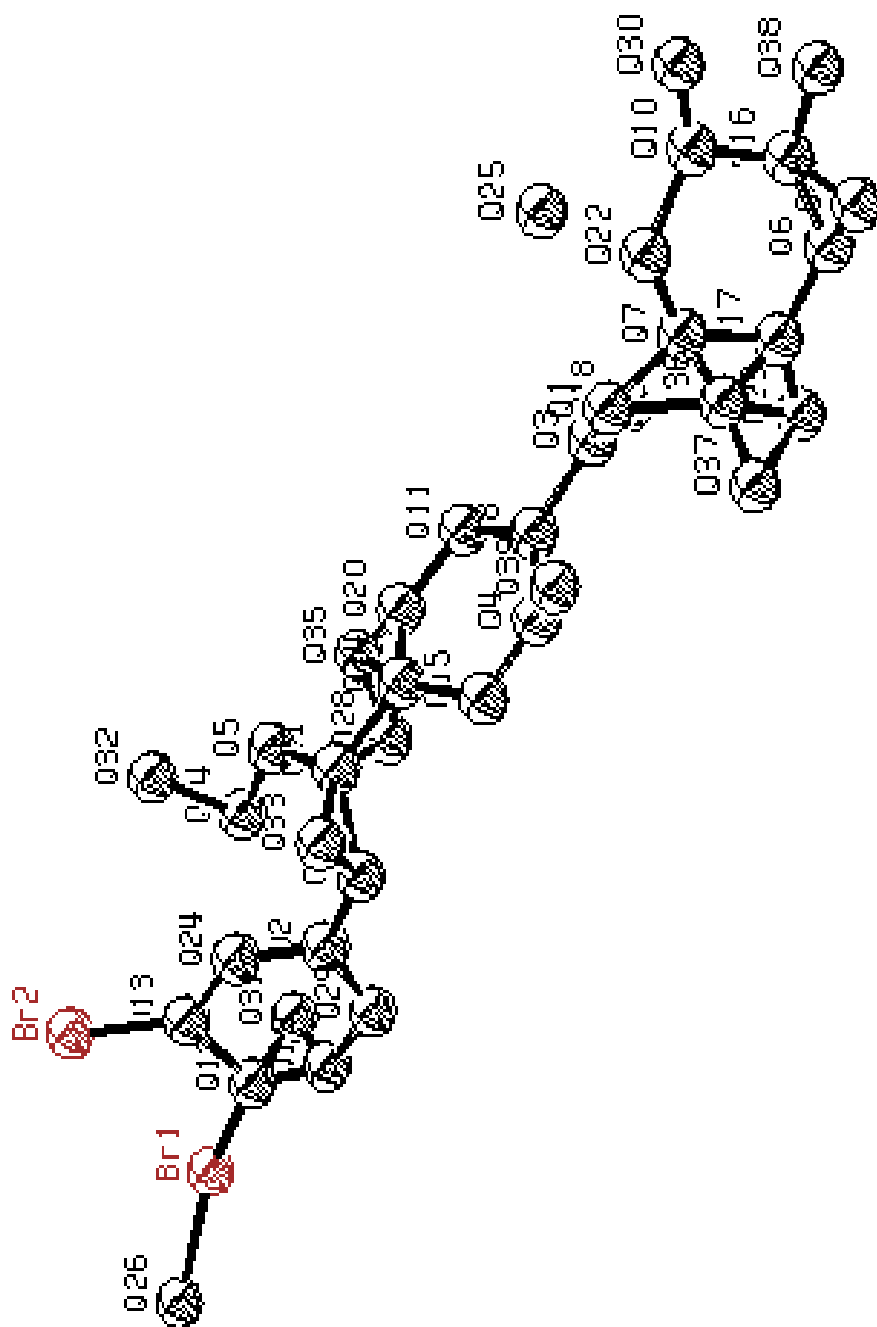


Figure IV.2 : Géométrie de Ru 66018 selon le programme ORTEP 3

## CONCLUSION

L'étude présentée dans ce mémoire nous a permis, en premier point, de déterminer la structure absolue de la molécule RU66018 à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

En effet, la résolution structurale à partir des intensités diffractées n'était pas directe et que beaucoup de précautions devaient être prises aussi bien dans le domaine expérimental qu'au niveau de traitement des données brutes.

Ceci 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 donner finalement les meilleurs facteurs de structure.

Les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre le problème de la phase. La résolution structurale a été effectuée à l'aide du programme Shelxs, ce qui nous a permis de positionner les atomes dans la maille. Ces positions atomiques ont été améliorées en utilisant le programme d'affinement structural, le Shelxl.

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

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Karle, H. Hauptman (1950), *Acta Cryst.* **3**, 181
- [2] M. Souhassou, C. Lecomte, R. H. Blessing, A. Aubry, M. M. Rohmer, R. Wiest, M. Benard, M. Marraud (1991), *Acta Cryst.*, **B47**, 253
- [3] D. Sayre (1952), *Acta Cryst.*, **5**, 60
- [4] M. M. Woolfson (1954), *Acta Cryst.*, **7**, 61
- [5] W. Cochran, M. M. Woolfson (1955), *Acta Cryst.*, **8**, 1
- [6] I. Karle, J. Karle (1966), *Acta Cryst.*, **21**, 849
- [7] G. Germain, M. M. Woolfson (1968), *Acta Cryst.*, **B24**, 91
- [8] G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson (1970), *Acta Cryst.*, **B26**, 274
- [9] H. Hauptman, M. Fisher, H. Hancock, D. Norton (1969), *Acta Cryst.*, **B25**, 811
- [10] H. Hauptman (1969), *Crystallographic Computing*, Munksgaard, Copenhagen
- [11] H. Hauptman (1972), *Crystal Structure determination*, Plenum Press
- [12] H. Hauptman (1974), *Direct methods in crystallography*, International School, Erice, Sicily
- [13] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. DeClerq, M. M. Woolfson (1980), MULTAN80, A system of Computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction Data. University of York England
- [14] P. T. Beurskens, P. A. J. Prick, H. M. Doesburg, R. O. Gould (1979), *Acta Cryst.* **A35**, 765
- [15] P. T. Beurskens, P. A. J. Prick (1981), *Acta Cryst.*, **A37**, 180
- [16] P. T. Beurskens (1984), DIRDIF : Application of Direct Methods to Difference Structures for the Solution of Heavy Atom Structures and Expansion of Molecular Fragment. International Summer School on Crystallographic Computing Muelheim A. D. Ruhr
- [17] R. Peschar, H. Schenk (1987), *Acta Cryst.*, **A43**, 751
- [18] W. R. Busing, H. A. Levy (1957), *Acta Cryst.*, **10**, 180
- [19] J. Demenlenar, H. Tompa (1965), *Acta Cryst.*, **19**, 1014
- [20] P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich (1965), *Acta Cryst.*, **18**, 1035
- [21] P. Coppens (1970), *Crystallographic Computing*, ed. F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber, Munksgaard, Copenhagen
- [22] C. G. Darwin (1914), *Phil. Mag.*, **27**, 315
- [23] P. P. Ewald (1917), *Ann. Phys.*, **54**, 519