



UNIVERSITE  
ABDELHAMIDE IBN BADIS  
DE MOSTAGANEM

**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM**

**Faculté des Sciences et de la Technologie**

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : M ...../2013

## **Mémoire**

Présenté pour obtenir le  
**DIPLOME DE MAGISTER**

En

**Cristallographie et modélisation moléculaire**

Par

**BENDAREUR Mokhtar**

**Étude Numérique des propriétés moléculaires de  
composés photovoltaïques.**

**Le cas du tri (8-hydroxydy quinoléine) Aluminium**

**Date de Soutenance : 22-05-2013**

Membres du jury :

Président :	<b>M. BELHAKEM</b>	<b>Pr. Université de Mostaganem</b>
Examineur :	<b>H. BENMEKKI</b>	<b>M.C.A. Université de Mostaganem</b>
Examineur :	<b>A. CHOUAIIH</b>	<b>M.C.A. Université de Mostaganem</b>
Encadreur :	<b>A. ZANOUN</b>	<b>Pr. ENSET – Oran</b>
Co-Encadreur	<b>C.TABTI</b>	<b>M.C.A. Université de Mostaganem</b>

**Année universitaire : 2012 - 2013**

## DEDICACES

### *Je dédie ce travail*

#### *A mon père,*

*Tu as toujours sacrifié pour moi et tendu la main dans les moments difficiles quand j'avais besoin de ton aide. Tu as impatiemment attendu le jour où ce travail sera achevé, le voici accompli.*

*Saches père que je réussirai tant que tu es à mes côtés et je poursuivrai le chemin que tu m'as tracé.*

*Retrouves père dans ce simple travail la force que tu m'as transmise et récoltes aujourd'hui le fruit du gain que tu as semé hier. Que Dieu te protège et te garde pour nous.*

#### *A ma mère,*

*Par la grande bonté envers tes enfants, sans te plaindre tu ne cesses de donner sans attendre recevoir en retour ; tu ne diffères guère du soleil qui transmet généreusement et infiniment sa douce chaleur.*

*A toi qui m'avais suivi et aidé tout au long de mes études avec ton amour et ta généreuse tendresse qui m'illuminent la vie. Toi qui seras et resteras pour moi symbole de courage, de sincérité et d'amour.*

*Retrouves en ce modeste travail un des fruits de ton sacrifice et de ton dévouement avec l'espoir de te satisfaire encore plus. Que Dieu te protège et te garde pour nous.*

#### *A mes frères : Hammou, Mohamed, AËK, et Mourad*

*Pour l'amour, les encouragements et le soutien moral que vous m'avez toujours exprimés. Retrouvez dans ce manuscrit le témoignage de mon profond respect, de ma grande gratitude et éternel amour.*

#### *A mes meilleures amies Nacer, Ahmed, Hmida, Azzadine , BENFRAIHA , Daara, Sameur et Laajal ,*

*Vous m'avez toujours inspiré savoir, respect et générosité. Pour les encouragements et le soutien moral, trouvez à travers ces quelques lignes l'expression de ma grande affection, mon grand amour et mon profond respect.*

*A mes élèves de lycée SADJI Mokhtar-KALAA*

*A tous mes professeurs de l'Université IBN BADISS du  
département de chimie,*

*A tous les cristallographes.*

## *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire SEA2M, dirigé par A. ZANOUN professeur à l'ENSET d'Oran, je lui exprime ici ma profonde reconnaissance pour m'avoir proposé ce sujet et m'avoir guidée efficacement dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à monsieur le docteur TABTI M.C.A. Université de MOSTAGANEM qui a énormément contribué à ce présent travail. Ses conseils et ses critiques m'ont été d'une valeur inestimable, je le remercie sincèrement de m'avoir fait bénéficier de ces connaissances.

Je remercie monsieur M. BELHAKEM professeur à SEA2M de me faire l'honneur d'être parmi les membres du jury.

J'adresse ma plus profonde reconnaissance à monsieur H. BELMMEKI M.C.A. Université de MOSTAGANEM pour avoir participé à ce jury et pour l'aide qu'il ne m'a jamais refusée.

Je remercie monsieur A. CHOUIAH monsieur M.C.A. Université de MOSTAGANEM trouve ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance pour avoir participé à ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe du laboratoire pour l'aide matérielle et le soutien moral qu'ils m'ont prodigué.

Enfin tous ceux qui à un moment quelconque de mon travail ont donné leurs renseignements, leurs aides et leurs encouragements trouvent ici un témoignage de ma reconnaissance.

# Sommaire

<b>INTRODUCTION</b>		p.1
<b>CHAPITRE I</b>	<b>I. Cristallographie des poudres</b>	p.4
	I.1. Interaction des rayons X avec la matière	p.4
	I.2. Diffraction des rayons X sur poudres	p.8
	I.3. Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre	p.11
<b>CHAPITRE II</b>	<b>II. L'analyse des diagrammes de diffraction par les poudres</b>	p.18
	II.1. La recherche des pics	p.18
	II.2. La décomposition du diagramme	p.18
	II.3. L'affinement de profil avec contrainte de maille (APCM)	p.19
	II.4. L'affinement de structure par ajustement de profil total	p.20
	II.5. Les facteurs influant en DRX sur poudre	p.22
	II.6. Etude descriptive de la structure	p.32
	II.7. Généralités sur tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III)	p.32
	II.8. Structure de la tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III)	p.32
	II.9. Applications industrielles	p.33
<b>CHAPITRE III</b>	<b>III. Etude structurale par la méthode de Rietveld</b>	p.34
	III.1. Dispositif expérimental	p.34
	III.2. Géométrie de Bragg-Brentano	p.36
	III.3. Le logiciel X'Pert Plus	p.37
	III.4. Enregistrement et exploitation du diagramme	p.37
	III.5. Traitement du diagramme	p.38
	III.6. Analyse du diagramme	p.44
	III.7. Résultats et discussion	p.51
	III.8. Analyse structurale du composé Alq <sub>3</sub>	p.55
<b>CHAPITRE IV</b>	<b>IV Chimie numérique</b>	p.60
	Etudes numériques des structures moléculaires et cristallines	p.60
	Structure d'Alq <sub>3</sub> à partir de GAUSSIAN	p.70
	Résultats et discussion	p.73
<b>Conclusion</b>		p.75
<b>Bibliographie</b>		p.77
<b>Annexes</b>		p.84



# ***Introduction***

## ***Introduction générale :***

La cristallographie est la science des cristaux. Elle étudie la formation, la croissance, la forme extérieure, la structure interne et les propriétés physiques de la matière cristallisée en fonction de la distribution spatiale des atomes et des forces interatomiques dans un assemblage étendu. Cette science a connu une grande évolution due à l'amélioration des techniques de diffraction des rayons X.

L'analyse non destructive d'échantillons cristallisés, par diffraction des rayons X est une méthode puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques.

Au début, cette technique était surtout utilisée pour déterminer, à partir d'échantillons monocristallins, les structures des cristaux. Or l'obtention de monocristaux est relativement difficile ou, lorsqu'ils sont obtenus, leur qualité n'est pas suffisante pour envisager une détermination structurale.

Cependant, il est aujourd'hui possible de réaliser une étude structurale sur des échantillons polycristallins (poudre). Les deux dernières décennies ont vu les méthodes d'étude des diagrammes de diffraction sur poudre, progresser d'une façon significative, notamment grâce à la puissante méthode de Rietveld (1969) [1].

Cette méthode a longtemps été restreinte à l'étude de composés relativement simples, c'est à dire de symétrie cristalline élevée et de petite maille élémentaire [2]. Le développement des appareils de diffraction de haute résolution et la conception de nouveaux logiciels d'exploitation des diagrammes tels que ESPOIR [3], GSAS [4], PSCP [5], FULLPROF [6] , WSP, X'PERT PLUS permettent désormais d'étudier des échantillons de plus en plus complexes. Cependant, pour mener à bien une analyse structurale à partir de données de diffraction de poudres, il faut suivre une stratégie qui permettra de surmonter les difficultés fondamentales rencontrées soient le chevauchement des pics et l'orientation préférentielle.

Dans un premier temps, l'échantillon doit être convenablement préparé de telle sorte que les grains ne soient pas susceptibles de s'orienter préférentiellement. Une fois l'échantillon préparé, il ne reste plus qu'à définir les conditions d'enregistrement des données : pas de mesure et temps de comptage.

Le diagramme obtenu doit être ajusté au profil d'une fonction analytique simple. L'indexation de celui-ci est basée sur les positions des premières réflexions. Une fois la maille élémentaire connue, l'affinement de Rietveld est entamé après avoir proposé un modèle cristallographique approché de la structure.

Notre travail a pour objet l'affinement de la structure du composé organométallique synthétisé **tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III)** phase  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> par la technique de diffraction des rayons X sur poudres en utilisant le logiciel commercialisé X'Pert Plus [7]. Ce dernier permet d'étudier les structures cristallines soit la détermination des positions atomiques précises et par la suite, les longueurs et les angles de liaison.

Nous avons scindé notre étude en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre nous avons introduit des notions de base de la cristallographie des poudres. Il faut dire que les données brutes obtenues dans une expérience de diffraction des rayons X par une poudre consistent en une liste d'intensités collectées à intervalles réguliers dans un domaine angulaire donné. Le premier problème à résoudre est de réduire cette séquence de nombres en un jeu d'observables qui peut être analysé par les équations de la théorie de la diffraction dans le but d'accéder à l'information recherchée.

Le deuxième chapitre présente la façon d'analyser les données de diffraction par les poudres. Ceci peut être réalisé seulement si les contributions des différents plans (hkl) sont séparés. Il ne faut pas perdre de vue que le problème central de la diffraction par les poudres est le chevauchement des pics de diffraction. Quatre méthodes d'analyse ont été exposées dans ce chapitre qui sont fonction du but recherché ; soient la recherche des pics, la décomposition du diagramme, l'affinement de profil avec contrainte de maille et par la suite l'affinement de Rietveld.

La fin de ce chapitre est consacré à l'étude descriptive de la **tris(8-hydroxyquinoléine) aluminium(III)** phase  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>. Cette structure est devenue un matériau de choix utilisé comme catalyseur dans de nombreux procédés industriels, que nous énumérons dans ce chapitre, en raison de ses propriétés particulières. La compréhension des propriétés physiques et chimiques de ce matériau nécessite une étude structurale approfondie. Les investigations dans ce domaine ont été

essentiellement réalisées au moyen de la résolution structurale sur monocristal. Par contre, une étude par diffraction sur poudres présente un champ de recherches quasiment vierge vu le volume que présente ce tamis moléculaire.

Le troisième chapitre englobe la partie expérimentale. Dans un premier temps, nous exposons le dispositif expérimental utilisé. L'accent est mis sur les conditions d'enregistrement d'un diagramme lent, puisque le développement du laboratoire dans ce domaine présente une certaine originalité en particulier en ce qui concerne les affinements de structures. En deuxième lieu, nous donnons les résultats expérimentaux et les agencements structuraux observés après affinement. Enfin dans la discussion finale, nous présentons **tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III)** ainsi que les diverses distances interatomiques et angles de valence. L'analyse structurale par la méthode de Rietveld présentée dans ce chapitre a permis de clarifier la façon pour les tétraèdres de s'assembler afin de produire la charpente.

Le dernier chapitre l'optimisation de la molécule alq3 avec logiciel GAUSSIAN

Nous concluons en précisant les principaux résultats obtenus dans cette étude et les perspectives pour l'avenir.



# **Chapitre I**

***Cristallographie***

***Des Poudres***

Lorsque le rayonnement X rencontre un cristal, il subit en particulier, le phénomène de diffraction. Pour interpréter la diffraction, il faut connaître les propriétés des cristaux, celle des rayons, et la liaison entre le phénomène et le milieu qui l'engendre. Les cristaux diffractent en effet les rayons X ayant des longueurs d'onde autour de 1Å qui sont de l'ordre des distances entre atomes dans les cristaux, des interférences constructives se produisent dans les rayons X diffusés par la matière et des pics de diffraction apparaissent dans certaines directions déterminées [8].

### I.1 Interaction des rayons X avec la matière

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

Si l'on appelle  $\vec{k}$  et  $\vec{k}_0$ , les vecteurs unitaires portés respectivement par les directions des faisceaux diffusé et incident, on démontre que l'intensité diffusée par un cristal de petites dimensions dans la direction  $\vec{k}$  s'écrit [9].

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

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

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

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

$F(\vec{x})$  est le facteur de structure et  $G(\vec{x})$  la fonction d'interférence qui n'a de valeur différente de zéro qu'à l'intérieur d'un domaine centré sur un nœud du réseau réciproque tel que  $\vec{k} = \vec{H}$  où  $\vec{H}$  est un vecteur du réseau réciproque .

On montre que la fonction  $G(\vec{x})$  prend alors sa valeur maximale égale à  $N$ ,  $N$  étant le nombre de mailles dans le cristal.

L'intensité diffusée s'écrit donc de façon générale.

$$I_{\text{Bragg}} = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 \cdot |F(\vec{H})|^2 \quad (\text{I.2})$$

### I.1.1. Facteur de diffusion atomique

L'interaction entre les rayons X et un cristal met en jeu les électrons dans le cristal, un atome diffuse d'autant plus fortement les rayons X qu'il possède davantage d'électrons. L'efficacité d'un atome à diffuser est caractérisée par le facteur de diffusion atomique  $f_j$ . Il dépend non seulement du numéro atomique, mais aussi de l'angle de Bragg  $\theta$  et de la longueur d'onde des rayons X.

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

$$f_j(\vec{H}) = \frac{A_j(\vec{H})}{T(\vec{H})} = \int_{\text{atome}} \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{H}) dV \quad (\text{I.3})$$

Où  $A_j(\vec{H})$  est l'amplitude diffusée par l'atome  $j$  dans la direction du vecteur de diffusion  $\vec{H}$

$T(\vec{H})$  est l'amplitude diffusée par un électron et  $\rho(\vec{r})$  est la densité électronique au point  $\vec{r}$

$f_j(\vec{H})$  représente le rapport entre l'amplitude diffusée par l'atome et celle diffusée par un électron, c'est donc un nombre sans dimension qui exprime les effets d'interférences entre les ondes diffusées par les électrons. La contribution des électrons d'un atome à la diffraction diminue quand l'angle  $\theta$  augmente. En pratique les réflexions à  $\theta$  supérieur à  $30^\circ$  sont négligeables [10].

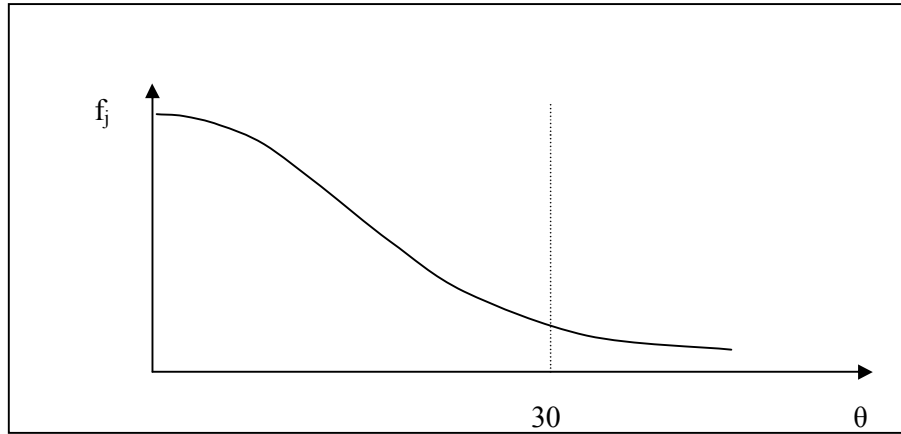


Figure (I.1): La variation du facteur de diffusion atomique en fonction de l'angle de diffraction.

### I.1.2. Facteur de structure

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

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\varphi_j) \quad (\text{I.4})$$

$N$  : le nombre d'atomes par maille ;

$f_j$  : le facteur de diffusion de l'atome  $j$  ;

$\varphi_j$  : le déphasage entre les différents atomes de la maille formulé par :

$$\varphi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{I.5})$$

Le facteur de structure s'écrit alors :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{I.6})$$

Ou encore :

$$\begin{aligned}
 F(hkl) &= \sum_j f_j \left[ \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \\
 &= A_{hkl} + i B_{hkl} \quad (I.7)
 \end{aligned}$$

On a alors :

$$\tan \varphi_j = \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \quad \text{et} \quad |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$$

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

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} \quad (I.8)$$

### I.1.3. Facteur d'agitation thermique des atomes

L'amplitude de la diffusion par un atome est affectée par la vibration d'origine thermique de l'atome dans le cristal. Les vibrations 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 (figure (I.2)). Chaque atome d'une structure vibre en général d'une façon anisotrope. Pour simplifier, considérons une vibration isotrope du j<sup>ième</sup> atome. Le facteur de déplacement atomique  $T_{j,\theta}$  peut s'écrire [11] :

$$T_{j,\theta} = \exp(-B_j (\sin^2\theta)/\lambda^2) \quad (I.9)$$

Où  $B_j$  est le paramètre de déplacement atomique de l'atome j qui s'exprime en fonction du déplacement quadratique moyen  $\overline{U_j^2}$  de l'atome :

$$B_j = 8\pi^2 \overline{U_j^2} \quad (I.10)$$

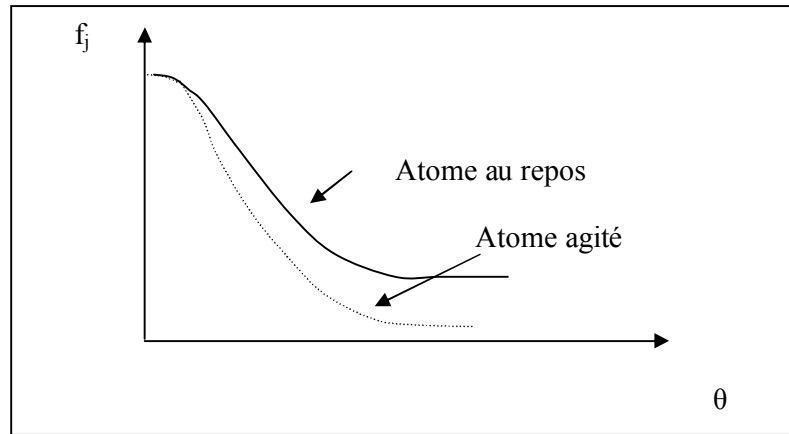


Figure (I.2) : Facteur d'agitation thermique

## I.2. Diffraction sur poudres

La diffraction des rayons X par les échantillons polycristallins (les poudres) est aujourd'hui une des techniques les plus puissantes et la plus largement répandue en science des matériaux pour étudier et caractériser la structure et les propriétés microstructurales d'un solide cristallin.

En cristallographie, le terme de « poudre » est généralement associé à une substance solide divisée en très petites particules homogènes, mais peut aussi bien être appliqué à un matériau polycristallin compact comme une pièce de métal, de céramique ou de polymère.

En effet, les paramètres importants pour définir la notion de poudre pour une expérience de diffraction sont le nombre et la taille des particules individuelles qui constituent le solide. Une poudre idéale pour une expérience de diffraction doit être constituée d'un grand nombre de petits cristallites aléatoirement orientés les uns par rapport aux autres [12, 13].

### I.2.1. Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon pour la diffraction des rayons X sur poudres est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles.

En effet, la précision des enregistrements de diagrammes de diffraction et les informations qui peuvent être extraites, sont affectées par cette préparation.

La méthode de préparation de l'échantillon polycristallin pour la mesure de diffraction peut induire de l'orientation préférentielle. Le tassement de la poudre, qui

est effectué pour préparer les échantillons plans requis pour les diffractomètres de rayons X fonctionnant en géométrie Bragg–Brentano, est ainsi une source fréquente d'orientation préférentielle.

Différentes méthodes permettent d'assurer une bonne mise en forme des échantillons, parmi lesquelles on cite le broyage et la mise en place de l'échantillon [11].

#### **a) Broyage des échantillons**

Lors du broyage, le plus grand soin doit être apporté pour ne pas altérer l'état physico-chimique de l'échantillon. Différentes transformations peuvent survenir lors du processus de broyage, telles que l'amorphisation, introduction de contraintes et la décomposition chimique.

Avec un simple mortier, il est difficile d'obtenir manuellement de très petites tailles de particules. De meilleurs résultats sont généralement obtenus avec des mortiers automatiques à boules. L'ajout d'un liquide lubrifiant améliore souvent le broyage et souvent réduit la détérioration du produit [14].

#### **b) Mise en place des poudres**

Le support d'échantillon commercial le plus commun est une plaque évidée en surface. Celle-ci est donc chargée par le dessus et placée de telle sorte que la surface coïncide avec le cercle du diffractomètre. Or cette méthode favorise l'orientation préférentielle. Ce problème peut être surmonté en appliquant une légère pression pour obtenir une surface plane.

La figure (I.3) illustre les différents outils utilisés pour mettre en place l'échantillon dans le support.

Pour l'obtention des meilleurs résultats possibles, il faut prendre en compte trois paramètres [15-18].

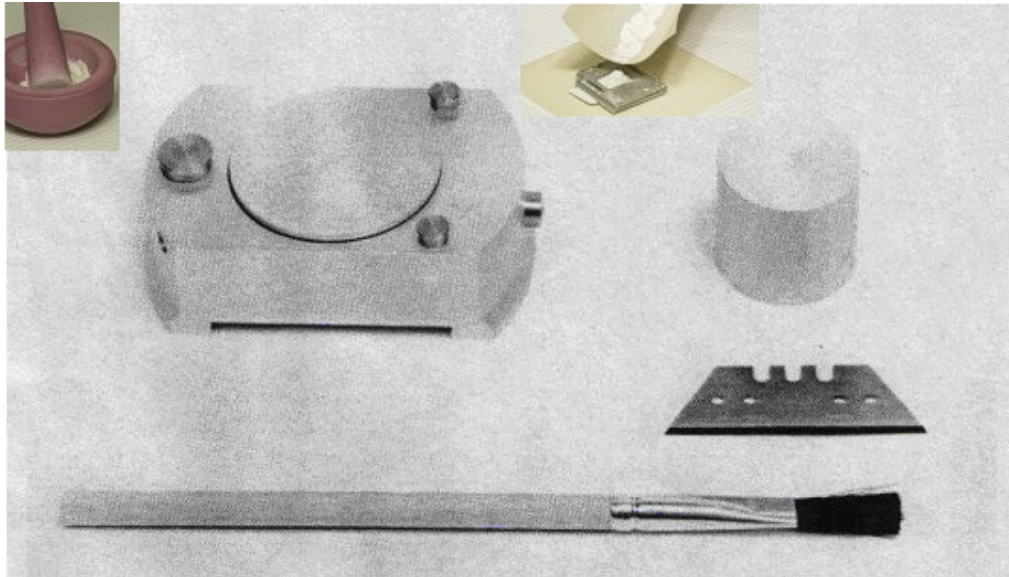


Figure (II.3): Outils utilisés pour la préparation de l'échantillon.

✓ **La statistique de comptage**

Elle est liée à la quantité de matière diffractante, donc au nombre de cristallites en position de diffraction.

Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.

✓ **La taille des grains**

Afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille.

Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à  $10\mu\text{m}$  [19].

✓ **L'orientation des grains**

Une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles.

### I.3. Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes [20] bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension de l'espace réciproque tridimensionnel  $I = f(2\theta)$ .

#### I.3.1. Position des raies de diffraction

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé.

La position angulaire  $\theta_{hkl}$  des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda \quad (\text{I.11})$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident.

De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$ .

#### I.3.2. Intensités intégrées

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur l'arrangement structural et les facteurs de déplacements atomiques.

En effet, l'intensité intégrée  $I_K$  d'une raie de diffraction  $\vec{h}$  est proportionnelle au carré du module du facteur de structure  $F_{\vec{h}}$  défini comme :

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^{\text{maille}} f_j N_j \exp(2i\pi \vec{h} \cdot \vec{x}_j) \exp(-B_j \sin^2 \theta_{\vec{h}} / \lambda^2) \quad (\text{I.12})$$

Où

$\vec{x}_j$  de coordonnées  $(x_j, y_j, z_j)$  est la position de l'atome  $j$  dans la maille.

$\vec{h}$  est un vecteur  $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  du réseau réciproque.

$N_j$  est le taux d'occupation de l'atome  $j$  sur le site.

$f_j$  est, pour les rayons X, le facteur de diffusion atomique

Le facteur

$$D_j = \exp(-B_j \sin^2 \theta_{hkl} / \lambda^2) = \exp(-B_j / 4 d_{hkl}^2) \quad (\text{I.13})$$

est le terme qui prend en compte l'influence des déplacements atomiques définis par les  $B_j$  par rapport aux positions d'équilibre. On l'appelle aussi facteur de Debye-Waller.

Dans le cas de déplacements atomiques isotropes  $D_j$ , prend la forme :

$$D_j = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta \lambda^2) \quad (\text{I.14})$$

Pour des déplacements anisotropes,  $D_j$  prend une forme plus générale qui s'écrit :

$$D_j = \exp(-2\pi^2(u_{11} h^2 a^{*2} + \dots + u_{12} hk a^* b^* + \dots)) \quad (\text{I.15})$$

L'intensité diffractée peut s'écrire sous la forme simplifiée:

$$I_{\bar{h}} = S m_{\bar{h}} Lp |F_{\bar{h}}|^2 \quad (\text{I.16})$$

où

$S$  est un facteur d'échelle commun à toutes les réflexions.

$m_{\bar{h}}$  est la multiplicité de la réflexion.

$Lp$  est le facteur de Lorentz-Polarisation.

### I.3.3. Profils des raies de diffraction

Les paramètres de forme de raie décrivent la fonction du profil de diffraction, qui traduit la distribution d'intensités autour de la position de Bragg  $2\theta_k$ .

Les pics de diffraction sont élargis par divers effets physiques et leur élargissement est généralement quantifié soit par leur largeur à mi-hauteur (Full Width at Half-Maximum) noté FWHM ou  $H$ , soit par leur largeur intégrale  $\beta$  définie comme la largeur du rectangle qui aurait la même surface et pour longueur la hauteur du pic (figure (I.4)) :

$$\beta = \frac{1}{I_{\max}} \int y(2\theta) d(2\theta) = \frac{\text{surface}}{I_{\max}} \quad (\text{I.17})$$

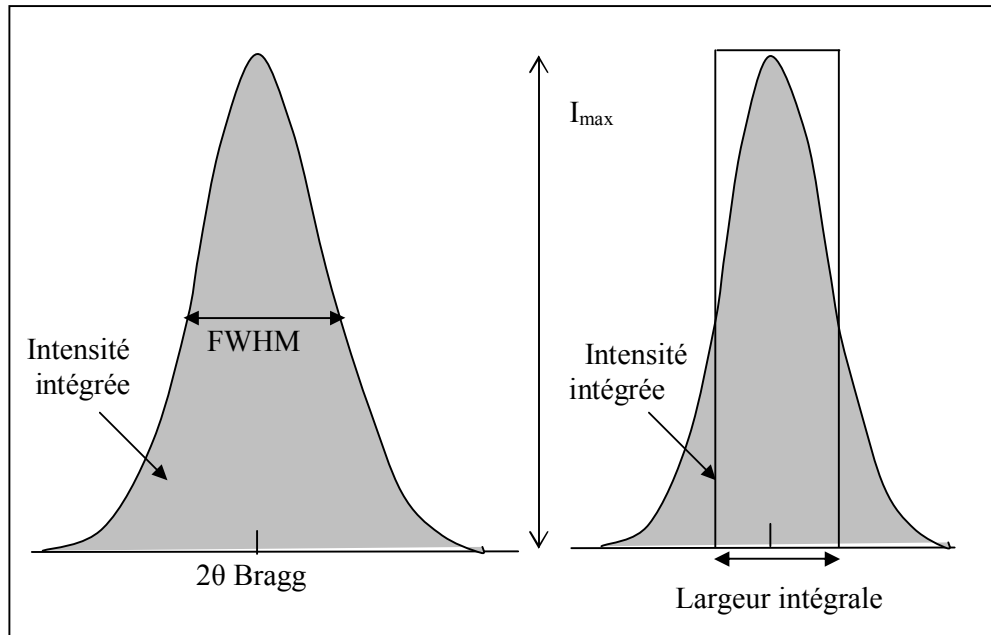


Figure (I.4) : caractéristiques d'un pic de diffraction (position, largeur et intensité).

Le profil expérimental  $h(x)$  d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale  $f(x)$  et du profil lié à la microstructure de l'échantillon  $g(x)$  [19] :

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) \cdot g(x-y) dy \quad (\text{I.18})$$

Où  $x$  et  $y$  définissent la déviation angulaire de chaque point de sa position  $2\theta$ .

### I.3.3.1. Contribution instrumentale

Les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale [15-17]:

- ✓ La divergence du faisceau et la dispersion en longueur d'onde de la source.
- ✓ La mosaïcité du monochromateur, la largeur des fentes, la mauvaise planéité de l'échantillon.
- ✓ Le fond continu expérimental constitué par le bruit électronique du détecteur, la diffusion par l'air et l'environnement de l'échantillon.

L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de C.Caglioti et coll [19].

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (\text{I.19})$$

U, V et W sont des paramètres de variation de la largeur à mi hauteur.

H représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle  $2\theta$ .

Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions Lorentzienne et gaussienne dont les allures sont représentées sur la figure (I.5).

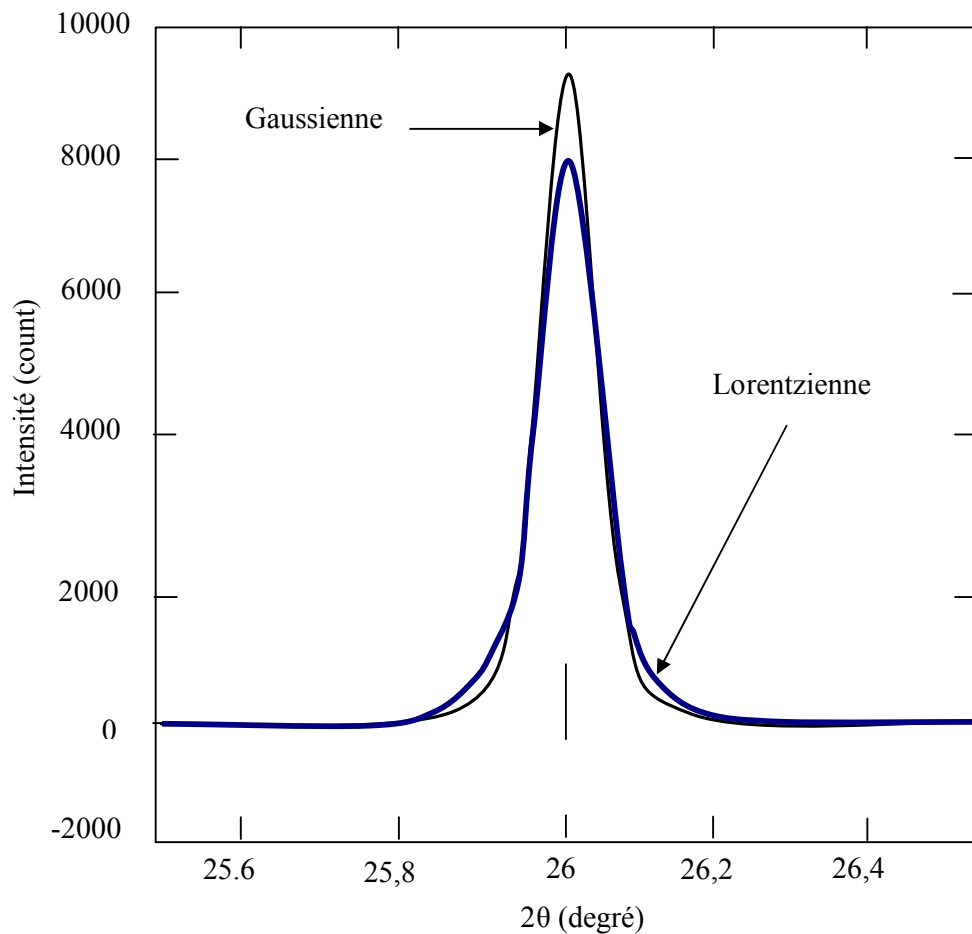


Figure (I.5) : Comparaison des profils Gaussien et Lorentzien.

C'est le cas de la fonction de voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne [21] et qui est bien adaptée à la description des profils expérimentaux [22, 23].

La fonction Gaussienne est définie par :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2} \quad (I.20)$$

La fonction Lorentzienne est définie par :

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \frac{1}{1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2} \quad (I.21)$$

La fonction de Voigt normalisée est :

$$\Omega(2\theta) = \frac{1}{\beta} RE \left\{ \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} \left| 2\theta - 2\theta_{hkl} + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right| \right) \right\} \quad (I.22)$$

Où erf est la fonction d'erreur complexe :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (I.23)$$

$\beta_L$  et  $\beta_G$  sont les largeurs intégrales respectives des composantes Lorentzienne et Gaussienne.

La fonction de Voigt peut être approximée par la fonction appelée Pseudo-Voigt [23], qui représente la moyenne pondérée d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne, soit :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta) G(2\theta, H) \quad (I.24)$$

$\eta$  indique la proportion de la Lorentzienne par rapport à la Gaussienne.

### I.3.3.2. Contribution de l'échantillon

Lorsqu'on utilise des diffractomètres à haute résolution, il est courant d'observer que les formes ou les largeurs des raies ne correspondent pas à la fonction

de résolution instrumentale telle qu'on peut la mesurer par exemple à l'aide d'un échantillon de référence.

Cet élargissement supplémentaire qui est dû à la microstructure de l'échantillon provient essentiellement de deux effets : la taille des cristallites et la microdéformation.

### ✓ La taille des cristallites

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractants de façon cohérente à l'intérieur des grains.

Pour des petits cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent uniformément.

L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer [15, 16, 24] qui lie la largeur intégrale  $\beta$  à la taille  $D$  des domaines diffractant dans la direction du vecteur de diffusion  $\vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$ .

Il est plus rigoureux d'utiliser la largeur intégrale  $\beta$  au lieu de la largeur à mi hauteur  $\Delta(2\theta)$  pour la détermination de la taille des domaines cohérents suivant la description de E.F.Bertant et coll [25].

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} y(2\theta) d(2\theta)}{y_{\max}} \quad (\text{I.25})$$

Cependant, pour un profil gaussien ou lorentzien, la relation entre  $\beta$  et  $\Delta(2\theta)$  est plus simple :

$$\text{Profil Gaussien :} \quad \Delta(2\theta)_G = \beta_G 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (\text{I.26})$$

$$\text{Profil Lorentzien :} \quad \Delta(2\theta)_L = \beta_L \frac{2}{\pi} \quad (\text{I.27})$$

### ✓ Les microdéformations

La variation locale des paramètres de maille crée des microdéformations qui engendrent une dispersion  $\Delta d$  des distances inter-réticulaires autour d'une valeur moyenne.

L'effet de ces microdéformations est un élargissement des taches du réseau réciproque [15, 16, 20], qui est d'autant plus important que la tache est située loin de l'origine du réseau réciproque.

On a alors

$$\Delta(2\theta)_{\text{contrainte}} = 2\varepsilon \operatorname{tg} \theta \quad (1.28)$$

Où  $\varepsilon$  représente la déformation du réseau cristallin.

# **Chapitre II**

***Analyse des diagrammes  
de diffraction sur les  
poudres***

Le problème central de la diffraction des rayons X par les poudres est le chevauchement des pics de diffraction. Toutes les réflexions qui diffractent au même angle de Bragg ou à des angles voisins se superposent. Ceci explique que la technique des poudres a longtemps été restreinte à l'étude de composés relativement simples, de symétrie cristalline élevée ou de petite maille élémentaire.

La première étape de toute analyse d'un diagramme de poudres consiste à séparer au mieux les contributions des différents plans (hkl) pour avoir accès à l'information cristallographique la plus complète.

Ceci peut être réalisé à partir de l'une des quatre méthodes d'analyse décrites ci-dessous, qui sont en fonction du but recherché, de la résolution du diagramme et de la connaissance a priori que l'on a du matériau à étudier.

Ces quatre approches sont : la recherche des pics, la décomposition du diagramme, l'affinement de profil avec contrainte de maille et l'affinement Rietveld.

### **II.1. La recherche des pics**

Il s'agit là d'une des premières informations fournies par la diffraction par les poudres. La position des pics est facile à déterminer avec une bonne précision à l'aide d'un programme de recherche automatique de pics à partir des données digitalisées fournies par les diffractomètres modernes [2].

Le résultat de cette démarche est une liste de pics avec leur position et une estimation de leur intensité basée sur la hauteur du pic.

### **II.2. La décomposition du diagramme (ajustement individuel des pics) [26]**

Le propos de cette méthode d'analyse est d'ajuster une fonction analytique simple (PSF) sur chacun des pics de diffraction d'un diagramme.

La position approximative des pics de Bragg est alors repérée visuellement sur un écran graphique, puis ajustée par moindres carrés.

La seule contrainte imposée par cette méthode réside dans le choix a priori de la fonction mathématique décrivant chaque profil individuel. L'efficacité de cette méthode est bien sûr rapidement limitée par le chevauchement des raies voisines.

Le résultat de cette méthode de décomposition est une longue liste de paramètres affinés ( $2\theta$ , intensité intégrée, largeur et forme du profil) pour chacune des raies visibles sur le diagramme.

### II.3. L'affinement de profil avec contrainte de maille (APCM)

Dans cette approche, le profil global de diffraction est analysé sans référence à un modèle structural mais sous contrainte d'une maille élémentaire.

L'intensité observée  $y_i$  à chaque pas  $i$  du profil est modélisée par une intensité calculée  $y_{ci}$  :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=1}^{k_2} I_k \Omega_{ik} \quad (\text{II.1})$$

$y_{bi}$  : L'intensité du fond continu au pas de mesure  $i$ .

$\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$  décrit la forme du pic  $k$  à l'angle de Bragg  $2\theta_k$ .

$I_k$  : est l'intensité intégrée du  $k^{\text{ième}}$  pic du diagramme contribuant au pas de mesure  $i$ .

Le programme d'affinement minimise la fonction suivante appelée résidu  $M$  :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{II.2})$$

Où  $w_i$  désigne le poids associé à l'intensité  $y_i$  mesurée au  $i^{\text{ième}}$  pas du diagramme.

Lors de l'affinement par moindres carrés, les poids des observations sont pris égaux à

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (\text{où } \sigma_i \text{ est la variance associée à l'observation } y_i).$$

Dans cette méthode, la position des raies est contrainte par les paramètres de la maille, leur intensité n'est pas fixée puisqu'il n'y a pas de contrainte structurale. Ces intensités doivent donc être ajustées en même temps que les autres paramètres décrivant la fonction de résolution. La dépendance angulaire de la largeur des raies est habituellement décrite par une relation de type Caglioti (équation. (I.19)).

Cette approche fut initialement proposée par PAWLEY [27]. Elle constitue une technique pratique pour extraire le maximum d'informations du diagramme de diffraction d'échantillons dont on connaît la maille cristalline mais pas l'arrangement

structural. Dans la procédure proposée par Pawley, toutes les réflexions pouvant apparaître dans le domaine angulaire étudié sont d'abord générées à partir des paramètres de maille approchés et du groupe d'espace, puis les intensités correspondantes sont affinées par moindres carrés en même temps que les paramètres du réseau et de la fonction de profil. Le chevauchement des raies induit de fortes corrélations entre certains des paramètres affinés. L'ennui majeur de cette méthode reste que les intensités intégrées sont incluses dans l'affinement par moindres carrés, ce qui conduit à des matrices d'équations normales gigantesques et à des instabilités de convergence [28].

Un algorithme plus efficace fait usage de la formule de Rietveld pour calculer par itération les intensités intégrées. Partant de valeurs  $I_k(0)$  généralement prises égales, les nouvelles intensités à chaque cycle  $(n+1)$  sont calculées par l'expression [29, 30] :

$$I_{\kappa}(n+1) = \sum_i I_{\kappa}(n) \cdot \Omega_{i\kappa} \frac{y_i(n+1) - y_{bi}(n)}{y_{ci}(n) - y_{bi}(n)} \quad (\text{II.3})$$

#### II.4. L'affinement de structure par ajustement du profil total (Rietveld)

Cette méthode a été proposée par H.Rietveld en 1969 [1]. Elle constitue désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres lorsque la structure cristalline de l'échantillon est connue au moins approximativement.

Plutôt que de considérer les intensités intégrées individuelles des pics de Bragg pour l'affinement structural, l'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales, les paramètres structuraux et microstructuraux de l'échantillon.

Comme dans la méthode APCM, le programme d'affinement minimise le résidu  $M$  (équation. (II.2)) où la sommation porte sur tous les points du diagramme.

L'intensité calculée au point  $i$  est déterminée en faisant la somme du fond continu et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point.

$y_{ci}$  est le nombre de coups calculés au pas  $i$  défini par :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_l S_l \sum_k m_{lk} LP_{lk} O_{lk} |F_{lk}|^2 \Omega_{ilk} T \quad (\text{II.4})$$

Où  $l$  : indice de sommation sur les différentes phases en présence ;

$k$  : indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas  $i$  ;

$S_l$  : facteur d'échelle entre les valeurs observées et les valeurs calculées ;

$m_{lk}$  : facteur de multiplicité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion ;

$LP_{lk}$  : facteur de lorentz polarisation ;

$O_{lk}$  : facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle ;

$F_{lk}$  : facteur de structure incluant les termes de l'agitation thermique ;

$T$  : facteur d'absorption ;

$\Omega_{ilk}$  : fonction de profil expérimental décrivant les pics.

#### II.4.1. Les figures de mérite

L'évaluation de la qualité d'un affinement de profil se fait à l'aide des facteurs de convergence  $R$  qui permettent la mesure de l'accord entre les observations et le modèle calculé au cours d'un affinement [31-33].

Les facteurs les plus fréquemment employés sont :

Facteur de profil non pondéré

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (\text{II.5})$$

Où  $y_{io}$  et  $y_{ic}$  sont respectivement l'intensité observée et calculée au pas de mesure  $i$

Facteur de profil pondéré

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_{io})^2}} \quad (\text{II.6})$$

Où  $w_i$  est la fraction pondérée au point de mesure  $i$ .

Facteur de Bragg

$$R_B = 100 \frac{\sum_k |I_{io} - I_{kc}|}{\sum_k I_{io}} \quad (\text{II.7})$$

Où  $I_o$  et  $I_c$  représentent l'intensité intégrée observée et calculée du  $k^{\text{ième}}$  pic.

Le  $R_B$  constitue probablement le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. Par contre, la valeur de  $R_{wp}$  tend à être dominée par la précision de la fonction de profil (PSF) à décrire la forme des pics alors qu'elle est relativement peu sensible aux paramètres structuraux.

Parmi les autres facteurs de confiance utilisés, on peut également mentionner :

$$R_{\text{exp}} = R_{wp} / \sqrt{\chi^2} = \left[ (N - P + C) / \sum_i w_i y_i^2 \right]^{1/2} \quad (\text{II.8})$$

$$\chi^2 = M / (N - P + C) = (R_{wp} / R_{\text{exp}})^2 \quad (\text{II.9})$$

Où  $N$  et  $P$  sont respectivement le nombre d'informations utilisées et le nombre de paramètres affinés et  $C$  représente le nombre de contraintes s'il y en a.

Plusieurs autres paramètres statistiquement plus valides ont donc été proposés au cours des dernières années. On peut citer le paramètre statistique de Durbin-Watson  $d$

$$d = 100 \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N \Delta y_i^2} \quad (\text{II.10})$$

Où  $N$  est le nombre d'observations.

$\Delta y_i$  est la différence entre l'intensité observée et calculée au point  $i$

## II.5. Les facteurs influant en DRX sur poudres

Les équations de base qui régissent la cristallographie des poudres sont valides dans les cas d'échantillons de poudres idéales. Ces relations doivent cependant être modifiées pour prendre en compte des phénomènes annexes dépendant de l'échantillon ou de la procédure expérimentale employée. Ces corrections peuvent affecter aussi bien l'intensité des pics que leur forme ou leur position.

Bien qu'il soit souvent possible de les prendre en compte dans l'analyse du profil de diffraction, il est souhaitable de les minimiser à priori, à la fois par un réglage précis de l'optique du diffractomètre et par une préparation soignée de l'échantillon [34, 35].

### II.5.1. La polarisation :

Les rayons X subissent une polarisation partielle après la diffraction. Il en résulte une diminution de l'intensité diffractée qui est multipliée par le facteur de polarisation [36].

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (\text{II.11})$$

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

$$I = I_0 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{II.12})$$

L'angle  $2\theta$  variant entre les valeurs extrêmes 0 et  $\pm\pi$  (figure (II.1)), par suite le facteur de polarisation P varie entre  $\frac{1}{2}$  et 1.

Ainsi pour chaque réflexion, l'intensité mesurée est P fois l'intensité réelle.

La correction de polarisation consiste donc à diviser l'intensité mesurée par le facteur P.

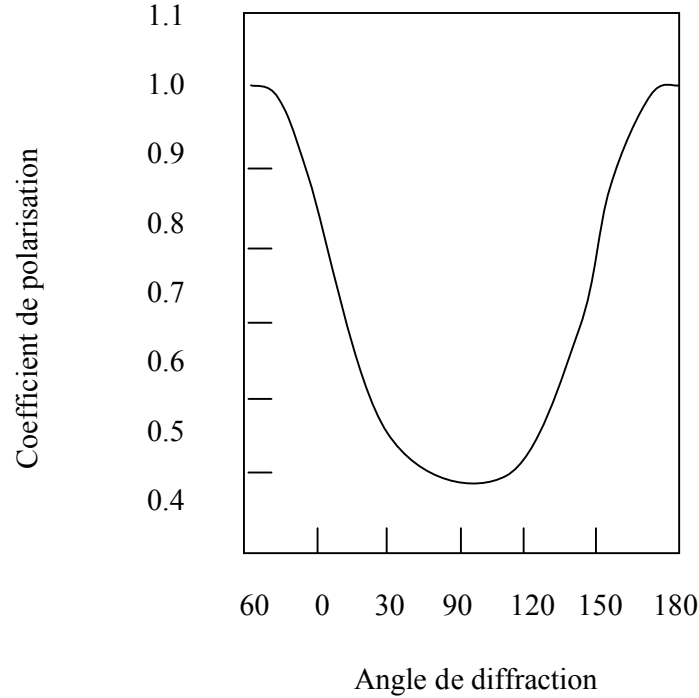


Figure (II.1): Variation du facteur de polarisation en fonction de l'angle de diffraction

### II.5.2. 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 des petites sphères. Dans le réseau direct, cela se traduit par un élargissement du faisceau diffracté. Etant donné son volume, le nœud de coordonnées (hkl) 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 hkl au même temps de traversée [37].

Pour la diffraction par les poudres, le facteur de Lorentz est proportionnel à :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} \quad (\text{II.13})$$

La variation de ce paramètre avec l'angle  $2\theta$  est représentée sur la figure (II.2).

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

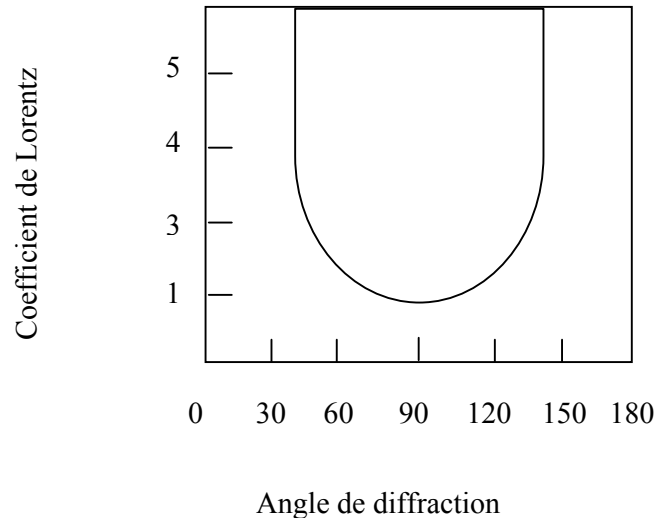


Figure (II.2) : Variation du facteur de Lorentz en fonction de l'angle de diffraction.

### II. 5.3. L'extinction

L'effet du phénomène d'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'extinctions: L'extinction primaire et l'extinction secondaire [38, 39].

#### • Extinction primaire

Lors de la diffraction, le faisceau primaire subit un changement de phase de  $\pi/2$ . Ce faisceau diffracté peut subir une nouvelle diffraction. Ce qui le mettra en anti-phase avec le faisceau primaire, avec lequel il va interférer de façon destructive, contribuant ainsi à réduire son intensité. Cet effet est surtout marqué pour les réflexions présentant un facteur de structure élevé.

### • Extinction secondaire

Elle résulte de l'atténuation progressive du faisceau incident par les plans successifs qui diffractent. Les deux effets se rencontrent donc surtout pour les cristaux épais et parfait, mais cet effet importe généralement peu dans le cas des poudres, celle-ci étant broyée le plus finement possible.

### II.5.4. Facteur de multiplicité

Les faisceaux diffractés par des plans équivalents se condensent sur les mêmes raies au niveau du détecteur par conséquent l'intensité de telles raies est l'intensité issue d'un seul plan multiplié par ce que l'on appelle le facteur de multiplicité  $n$ .

### II.5.5. L'Orientation préférentielle

Il est essentiel que l'échantillon destiné à l'expérience de diffraction présente une distribution d'orientation de ses cristallites totalement aléatoire. Dans le cas contraire, la présence d'orientation préférentielle affecte les intensités mesurées, ce qui peut conduire à de fortes imprécisions sur les résultats obtenus.

On peut minimiser l'orientation préférentielle par une préparation soignée de l'échantillon. La disposition provoquée par la présence d'orientations préférentielles peut être modélisée dans l'équation originale de Rietveld ou dans celle, plus ancienne, de March par la fonction  $P_k$  [40]:

$$p_k = \exp(-G_1 \alpha_k^2) \quad (\text{II.14})$$

Où

$$P_k = G_2 + (1 - G_1) \exp(-G_1 \alpha_k^2) \quad (\text{II.15})$$

Où  $G_1$  et  $G_2$  sont des paramètres affinaux et  $\alpha_k$  l'angle entre la direction d'orientation préférentielle  $\vec{H}$  et le vecteur de diffraction.

Récemment, Dollase a montré que la fonction écrite ci-dessous possède une performance meilleure [41]:

$$P_k = (G_1^2 \cos^2 \alpha_k + (\frac{1}{G_1}) \sin^2 \alpha_k)^{-1/2} \quad (\text{II.16})$$

### II.5.6. Le fond continu

L'intensité du fond continu est la somme d'une contribution instrumentale et d'une contribution d'échantillon, qui dans certains cas peut contenir des informations intéressantes sur l'échantillon [42, 43].

✓ Le fond continu instrumental

Peut provenir du rayonnement utilisé, du diffractomètre ou de l'environnement de l'échantillon ou bien du détecteur lui même.

✓ Le fond continu d'échantillon

Celui ci a pour origine soit d'autres processus d'interaction du faisceau incident avec l'échantillon, soit certaines particularités structurales de l'échantillon telles que la diffusion thermique, l'ordre à courte distance, ou la présence d'une phase amorphe au sein de l'échantillon.

Ces contributions instrumentale et de l'échantillon au fond continu ne sont, le plus souvent, pas modélisées sur la base d'un modèle physique. Elles sont simplement séparées de la diffraction de Bragg sous la forme d'une composante générale du fond continu.

L'intensité du fond continu peut être estimée, soit par interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution de pics de Bragg n'existe, soit à partir d'une fonction empirique de la forme [44]:

$$y_{bi} = \sum_{i=1}^n \beta_i (2\theta_i - 90)^i \quad (n \leq 5) \quad (\text{II.17})$$

Où les  $\beta_i$  sont des paramètres ajustables.

Une autre possibilité consiste à employer une série de Fourier de la forme :

$$y_{bi} = \sum_{i=1}^n \beta_i \cos(2\theta_{i-1}) \quad (\text{II.18})$$

### II.5.7. L'asymétrie des pics de diffraction

Il est fréquent d'observer que les pics de diffraction mesurés à bas angle en montage à longueur d'onde fixe, présentent une certaine asymétrie [45, 46]. Cet effet provient en grande partie du fait que ce qui est réellement mesuré expérimentalement est une portion d'un cône de Debye-Scherrer de demi angle d'ouverture  $2\theta$ , dont la dimension est définie par la hauteur et la longueur de la fente de détection.

La taille de l'échantillon conduit à un effet additionnel sur l'asymétrie puisqu'on n'observera pas un seul anneau mais en fait une distribution d'anneaux. Le cône de Debye est une surface courbe, ce qui introduit une distorsion de la forme et de la position des pics puisque tout ce qui arrive dans la fente de réception est intégré pour donner le signal mesuré. Ces distorsions sont habituellement faibles, sauf aux très bas ou très grands angles. Cet effet, peut être pris en compte lors d'un affinement de profil en multipliant l'intensité calculée à chaque pas par un facteur d'asymétrie empirique de la forme [47].

$$A_{ik} = 1 - A \left[ \text{sign} (2\theta_i - 2\theta_k) \cdot (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right] \cot(\theta_k) \quad (\text{II.19})$$

A étant le paramètre à affiner et  $\theta_k$  est la position de raie.

### II.5.8. Les aberrations instrumentales

Les diagrammes de diffraction de poudres peuvent parfois être affectés par des erreurs systématiques qui proviennent soit de l'échantillon lui même, soit d'un montage inapproprié de l'échantillon ou d'un dérèglement du diffractomètre.

Les aberrations les plus courantes, conduisent à des déplacements des pics de diffraction variant en  $\cos\theta$  ou en  $\sin\theta$ , avec un coefficient dépendant de la configuration et de la nature de l'erreur.

Les programmes de Rietveld qui incluent la possibilité d'affiner les erreurs sur la position des raies présentant ces variations [48], sont :

$$\Delta(2\theta) = A \cos \theta \quad (\text{II.20})$$

$$\Delta(2\theta) = B \sin 2\theta \quad (\text{II.21})$$

### 1) L'excentricité de l'échantillon

Les deux erreurs systématiques les plus importantes des diffractomètres de poudre opérant avec la géométrie de type Bragg-Brentano proviennent du décentrement et de la transparence de l'échantillon.

Le décentrement d'échantillon constitue la source d'erreur sur les positions des raies la plus grande.

Elle est donnée par la relation géométrique simple :

$$\Delta (2\theta) = \pm \frac{2S}{R} \cos \theta \quad (\text{II.22})$$

Où S désigne le déplacement de la surface de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre et R le rayon du cercle goniométrique.

Le signe négatif par exemple dans l'équation indique qu'un décentrement au dessous du centre du cercle de focalisation déplace les raies de diffraction vers les bas angles.

Le paramètre inclus dans les programmes de Rietveld est directement le terme 2S/R.

### 2) La transparence de l'échantillon

L'absorption a pour effet d'atténuer l'intensité du faisceau le long du parcours dans l'échantillon. Les conséquences de ce phénomène diffèrent selon que l'échantillon est homogène (monophasé) ou hétérogène.

Dans le premier cas, c'est la géométrie globale de l'échantillon qui sera le paramètre prépondérant. Dans le second cas, la taille des particules constituant la poudre pourra également jouer un rôle important et compliquer la correction à apporter aux intensités expérimentales ; ce dernier phénomène porte le nom de micro-absorption.

#### a) L'absorption massique

On considère un échantillon plan d'épaisseur t. Pour un angle de diffraction  $2\theta$ , le trajet du faisceau incident au travers de l'échantillon est égal à  $(t/\sin\theta)$  et l'intensité du faisceau vaut alors :

$$I / I_0 = \exp (-\mu t \sin \theta) \quad (\text{II.23})$$

Pour la géométrie Bragg-Brentano, les échantillons peu absorbants donnent lieu à des erreurs systématiques sur la position des raies. Cette erreur appelée transparence de l'échantillon provient du fait que le faisceau incident pénètre profondément au dessous de la surface de l'échantillon [49].

Dans le cas d'échantillons épais et absorbants, la correction de transparence est donnée par la relation suivante :

$$\Delta (2\theta) = \sin 2\theta / 2\mu R \quad (\text{II.24})$$

Où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon et  $R$  le rayon du goniomètre.

L'intensité diffractée est donnée par l'expression

$$I_k = S \cdot \left(\frac{1}{\mu}\right) \cdot LP \cdot |F_k|^2 \quad (\text{II.25})$$

Pour un échantillon peu épais d'épaisseur  $t$  et peu absorbant, la correction devient :

$$\Delta (2\theta) = t \cos \theta / R \quad (\text{II.26})$$

### **b) La micro absorption :**

La micro-absorption résulte de deux contributions, l'une due à la rugosité de surface de l'échantillon et l'autre à la granularité de la poudre. Le premier effet se rencontre donc dans le cas de la géométrie de type Bragg Brentano alors que le second, qui est un effet de volume, concerne les arrangements en réflexion comme en transmission.

Dans la limite des fortes absorptions, la correction de micro-absorption proposée par Sparks et coll [50] est donnée par l'expression :

$$M = P_s + 2\theta \cdot C_s \quad (\text{II.27})$$

Où  $P_s$  et  $C_s$  sont des paramètres ajustables qui caractérisent la rugosité de surface.

Pour un échantillon de faible absorption et de faible rugosité de surface, le modèle de Hermann [51] conduit à la relation :

$$M = 1 - P_0 - \frac{C \cdot \tau}{\sin \theta} \left(1 - \frac{\tau}{\sin \theta}\right) \quad (\text{II.28})$$

où les paramètres ajustables sont maintenant  $P_0$ ,  $C$  et  $\tau$ .

✓ **La rugosité de surface**

En géométrie de type Bragg Brentano, la rugosité de surface des échantillons plans provoque une atténuation de l'intensité diffractée qui varie avec l'angle et qui devient sensible aux faibles angles [52].

✓ **La granularité de l'échantillon**

L'absorption du rayonnement par les matériaux hétérogènes dépend des coefficients d'absorption linéaire et de la fraction volumique des constituants, mais également des particularités géométriques des particules [53]. L'effet de granularité est essentiellement dominé par la taille des particules  $\mu_\phi$  et par le contraste d'absorption  $\mu_\phi - \bar{\mu}$  entre le coefficient d'absorption linéaire du constituant  $\phi$  du mélange et le coefficient d'absorption moyen de l'échantillon  $\bar{\mu} = \sum_{\phi} \chi_{\phi} \mu_{\phi}$ .

Où  $\chi_{\phi}$  est la fraction volumique de la phase  $\phi$  dans l'échantillon.

**c) La planéité de l'échantillon**

En géométrie Bragg-Brentano, la surface de l'échantillon n'est pas concentrique au cercle de focalisation du goniomètre, mais habituellement plane et tangente à ce cercle.

Il en résulte un élargissement asymétrique du profil de diffraction et un déplacement de son centre de gravité [48].

$$\Delta 2\theta = -\alpha^2 / 6 \tan \theta \quad (\text{II.29})$$

Où  $\alpha$  désigne la divergence du faisceau incident.

## II.6. Généralités sur tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III) :

La découverte de l'électroluminescence à partir de films minces de tris-(hydroxy-8) en aluminium (généralement abrégé en Alq3) en 1987 par Tang et van Slyke [1] a conduit à des recherches approfondies dans l'application des matériaux organiques à propriétés optoélectroniques dans les OLED.

Les Alq3 sont des isomères. Leurs formules chimiques s'écrivent d'une façon générale [55]:



Entre crochets, nous distinguons entre ces isomères.

Poudres polycristallines de différentes phases d'Alq3 ont été obtenues par sublimation dans un tube de verre horizontale à une température (320 ° - 380 ° C) ou par recuit direct de la poudre à une température définie, en atmosphère inerte.

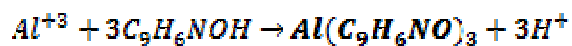
La formation de différentes phases cristallines est dépendante de la température. Dans le tube de verre trois fractions principales (1, 2, et 3) d'Alq3 ont été distinguées. Fraction 1 (une poudre microcristalline blanchâtre avec fluorescence bleue (phase  $\delta$ -Alq3), est la plus petite quantité formée à l'extrémité de plus chaude du tube. Fraction 2, composée de grains microcristallins jaunâtres aciculaires ayant une fluorescence vert-jaune (phase  $\beta$ -Alq3), est la fraction principale dans la zone médiane du tube. La fraction 3, formée dans la zone la plus froide, contient de petits cristaux verts de différentes morphologies avec fluorescence verte (phase  $\alpha$ -Alq3).

Étant donné la grande variété cristalline dans une plage de température relativement étroite, nous avons effectué des études microstructurales sur la poudre d'Alq3 soumise à des traitements thermiques supplémentaires. Les échantillons de poudre à partir des fractions 2 et 3 ont été chauffés à 390 - 400 ° C en atmosphère inerte pendant des intervalles de temps différents suivis d'un refroidissement lent ou d'une trempe rapide dans l'azote liquide afin de révéler les différentes phases cristallines de ce composé.

Notre travail s'intéresse à la phase  $\delta$ -Alq3.

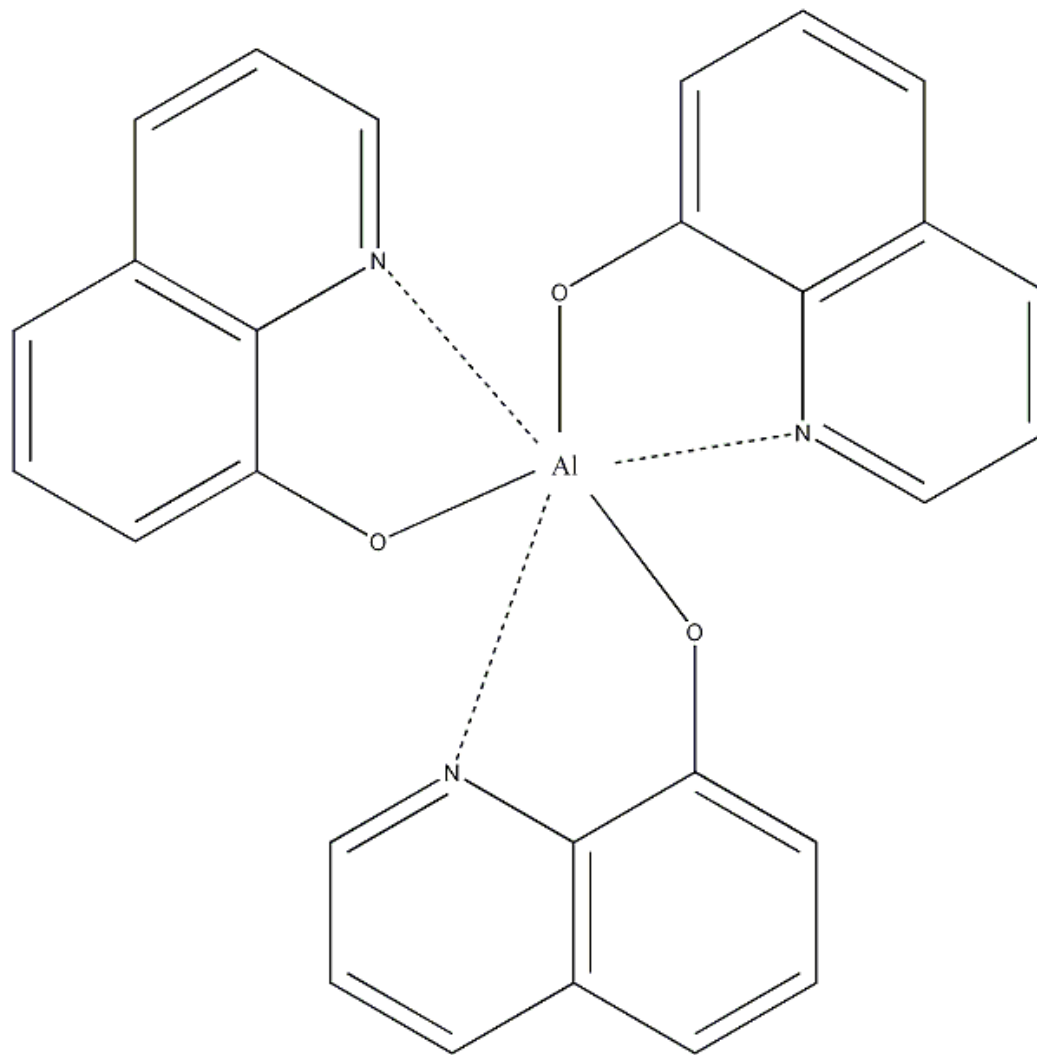
## II.7. Structure de la tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III) :

Le tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III), généralement abrégé en Alq3, est un complexe de métal organique formé d'un cation d'aluminium(III)  $Al^{3+}$  chélaté par trois anions de 8-hydroxyquinoléine  $C_9H_6NO$  :



**a) Composition chimique [59]**

La maille élémentaire d'Alq3 est représentée par la formule suivante :



**Figure III.1:** Structure d'Alq3  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$

#### III.4.Applications industrielles

L'Alq<sub>3</sub> est une substance couramment utilisée dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les différents substituants sur le noyau quinoléine permettant de moduler la luminescence du composant. On prépare l'Alq<sub>3</sub> en faisant réagir des sources d'aluminium(III) et de 8-hydroxyquinoléine



# **Chapitre III**

***Etude Structurale  
Par La Méthode  
De Rietveld***

La diffraction des rayons X est la technique structurale la plus utilisée pour déterminer les paramètres structuraux des matériaux, et ce succès s'explique en partie par sa simplicité de mise en œuvre. Au cours de la dernière décennie, l'exploitation de la totalité des informations contenues dans un diagramme de poudres a suscité un intérêt croissant. C'est ainsi que, grâce à la méthode développée par Rietveld, ces diagrammes sont de plus en plus utilisés pour l'affinement des structures cristallines [72].

Parmi les logiciels d'analyse des diagrammes de poudre, on cite le logiciel X'Pert plus. Ce dernier nous a permis, de traiter les données expérimentales, de déterminer les paramètres de maille, le groupe d'espace puis l'arrangement structural de notre échantillon.

L'échantillon que nous proposons d'étudier est une poudre de tris (8-hydroxyquinoléine) aluminium(III) synthétisée en laboratoire.

### III.1. Dispositif expérimental

La collecte des données expérimentales a été réalisée sur un diffractomètre PW3710 de la société Philips (figure (III.1)) travaillant en géométrie Bragg-Brentano.

Les conditions utilisées pour l'enregistrement et les caractéristiques de l'appareil sont:

- a) la source de rayons X produit par une anticathode de cuivre est alimentée par un générateur à haute tension (PW1830) fonctionnant sous 40kV et 35mA;
- b) Le faisceau incident est monochromaté par la réflexion (002) d'une lame de graphite;
- c) L'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre de rayon 173mm et coïncide avec l'axe du cercle de focalisation;
- d) Le diffractomètre est équipé d'un compteur à scintillation muni d'un discriminateur d'impulsions;
- e) Le diffractomètre comprend deux fentes d'analyse, une de divergence munie d'une ouverture de  $1^\circ$ , l'autre de réception d'ouverture 0,1mm.

Le diffractomètre est muni d'un système informatique pour analyser les données.



Figure (III.1): Le diffractomètre de poudres PW 3710.

1. le générateur.
2. le tube à rayons X.
3. le goniomètre.
4. le porte échantillon.
5. le détecteur.
6. le pilote d'enregistrement.

### III.2. Géométrie de Bragg Brentano [10]

Dans cette géométrie (figure.(III.2)), le faisceau X incident, issu de la ligne focale du tube de rayons X, divergeant mais limité par une série de diaphragmes, éclaire la surface plane de l'échantillon placé au centre du diffractomètre sur le cercle de focalisation.

Le faisceau diffracté converge vers le diaphragme du détecteur placé à deux fois l'angle d'incidence  $\theta$ .

Des fentes supplémentaires sont couramment positionnées en amont du détecteur pour éliminer les radiations indésirables. De même, pour limiter la divergence des différents faisceaux, des fentes de Soller (S) peuvent être placées avant le diaphragme en entrée et avant ou après le diaphragme en sortie. De plus un filtre K-M ( $K\beta$ ), ou mieux un monochromateur, peut être ajouté.

Placé sur le faisceau incident, le monochromateur permettra l'élimination de la radiation K-L2 ( $K\alpha_2$ ), améliorant ainsi notablement la résolution instrumentale, et réduira la fluorescence sans toute fois la supprimer.

Placé après l'échantillon, il ne permettra pas la séparation K-L3/K-L2 mais éliminera complètement la fluorescence due à l'échantillon et le fond continu issu de longueurs d'onde différentes de celles sélectionnées par le monochromateur.

La source est fixe, l'échantillon tourne sur lui-même à une vitesse angulaire donnée et le détecteur tourne autour du même axe à une vitesse angulaire double de celle de l'échantillon.

Le volume d'échantillon irradié par le faisceau incident est donné par:

$$V(\text{cm}^3) = l_s \frac{R \tan \alpha}{\sin \theta} \frac{3.2 \rho \sin \theta}{\mu \rho'} \quad (\text{III.1})$$

$l_s$  : longueur de l'échantillon illuminée par le faisceau incident en cm.

R : rayon du goniomètre en cm.

$\alpha$  : ouverture angulaire de la fente de divergence.

$\rho$  : densité théorique du solide constituant la poudre.

$\rho'$  : densité expérimentale de l'échantillon.

$\mu$ : coefficient d'absorption linéaire théorique en  $\text{cm}^{-1}$  du solide.

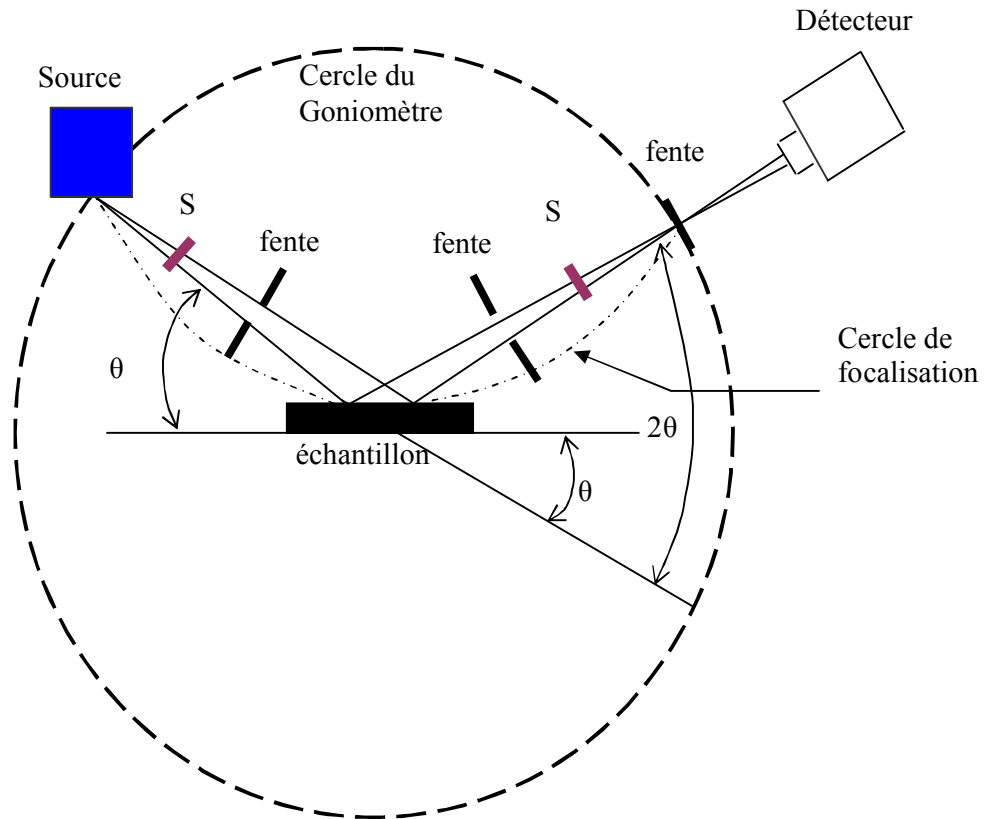


Figure (III.2): l'arrangement géométrique du montage de Bragg-Brentano.

### III.3. Le logiciel X' Pert-plus [7]

Le logiciel X' Pert-plus est parmi les nombreux logiciels d'affinement de profil global de type Rietveld. Il permet de traiter des diagrammes de diffraction de poudre obtenus avec des rayons X ou des neutrons.

Pour lire directement le diagramme brut de diffraction, un fichier d'entrée est nécessaire. Un fichier de sortie (.IDF) est disponible pour enregistrer les fichiers.

### III.4. Enregistrement et exploitation du diagramme

L'échantillon a été préparé, selon le mode opératoire donné au paragraphe (I.2.1). L'analyse radiocristallographique a été réalisée à la température ambiante. Le mode d'enregistrement le plus utilisé consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas du détecteur.

L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine compris entre  $5-50^\circ$  ( $2\theta$ ), avec un temps de comptage de 21h et un pas de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ). La radiation utilisée est  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ).

Un traitement thermique de l'échantillon a été effectué à une température de  $363^\circ\text{K}$  pendant une nuit avant l'enregistrement.

Les données brutes des profils de raies collectées dans un tel diffractomètre seront ensuite exploitées selon l'application prévue.

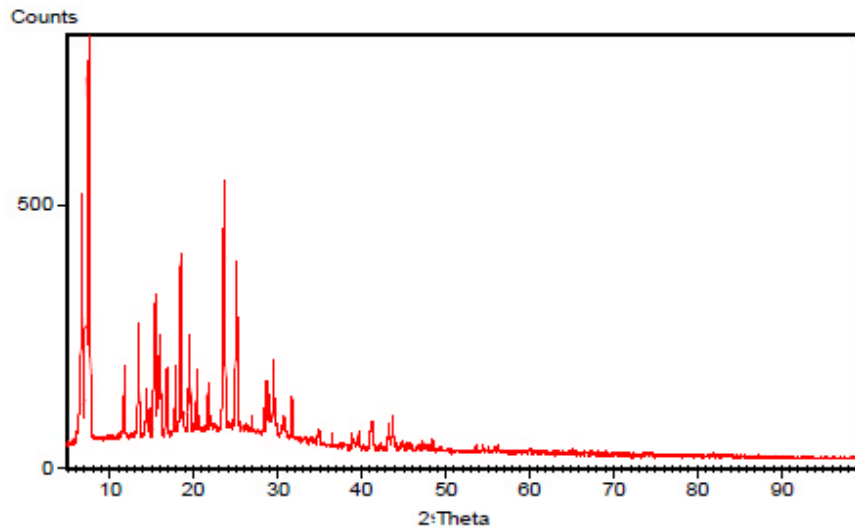


Figure III.3: Diagramme brut d'Alq3( $\delta$ -Alq3))

## III.5. Traitement du diagramme

### III.5.1. Recherche des pics

Les positions des pics sont obtenues avec une bonne précision à l'aide d'un programme de recherche des pics à partir des données bien déterminées. Les deux méthodes disponibles pour effectuer cette opération sont :

- le minimum de la deuxième dérivée;
- le sommet du pic après lissage du diagramme.

X'Pert plus utilise la fonction de Lorentz (équation (III.2)) pour retracer le contour des pics. Cette fonction est affinée à chaque minimum de la fonction de la deuxième dérivée afin de localiser le pic. Lorsque le signe de la seconde dérivée change au point d'inflexion, la largeur à mi hauteur est calculée.

$$Y = Y_0 / \left[ 1 + \frac{(X - X_0)^2}{W^2} \right] \quad (\text{III.2})$$

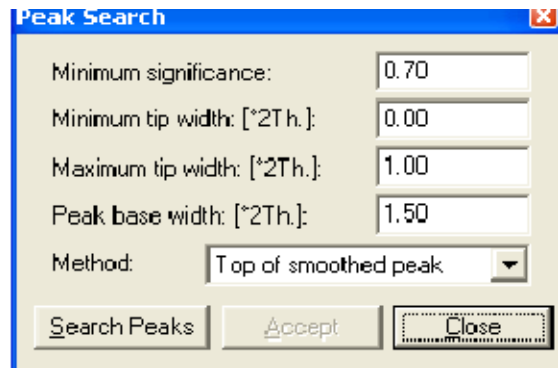
Où  $2W$  est la largeur de profil à mi hauteur.

En introduisant les conditions digitalisées dans la figure (III.4), les résultats obtenus par la méthode de minimum de la deuxième dérivée sont rassemblés dans le tableau (III.1).

Ce tableau regroupe la position  $2\theta$ , la distance interréticulaire  $d$ , la largeur à mi hauteur FWHM, et l'intensité intégrée  $I_{\text{obs}}$  de quelques pics de Bragg.

La totalité des résultats obtenus sont donnés en annexe (annexe A).

- Significance minimale : 0,70
- Largeur minimale du sommet: 0,00° (2 $\theta$ )
- Largeur maximale du sommet: 1,00° (2 $\theta$ )
- Largeur de la base du pic : 1,50° (2 $\theta$ )



**Figure III.4:** les conditions de la recherche des pics

**Tableau III.1 :** Résultats de la recherche des pics

2Theta(°)	d-interréticulaire(Å)	Iobs(cts.°2Th).	FWHM(°2Th)
6.690	13.2027	41.26	0.089
7.327	12.0548	67.97	0.098
7.661	11.5303	67.37	0.089
11.772	7.5118	10.38	0.079
13.416	6.5945	18.86	0.089
14.398	6.1467	7.77	0.089
14.683	6.0283	5.17	0.098
15.391	5.7525	20.01	0.089
15.484	5.7181	17.94	0.069
15.783	5.6103	12.20	0.079
16.001	5.5344	17.13	0.089
16.863	5.2536	14.12	0.108
17.742	4.9951	10.59	0.079
18.469	4.8000	33.33	0.098
19.309	4.5931	6.28	0.069
19.562	4.5343	23.01	0.118
20.321	4.3667	8.81	0.069
20.709	4.2856	4.35	0.118
21.662	4.0992	7.18	0.069

---

22.109	4.0174	4.90	0.118
23.563	3.7726	38.72	0.098
23.710	3.7495	42.71	0.089
25.073	3.5488	32.62	0.098
25.199	3.5312	11.12	0.049
26.883	3.3137	3.44	0.079
28.328	3.1479	6.49	0.118
28.746	3.1031	9.39	0.089
29.032	3.0732	4.98	0.059
29.450	3.0306	14.61	0.098
29.809	2.9948	7.34	0.098
30.719	2.9081	6.53	0.157
31.700	2.8204	7.50	0.098
34.817	2.5747	6.81	0.276
36.545	2.4568	2.13	0.118
38.947	2.3106	3.59	0.157
39.689	2.2691	3.68	0.084
41.112	2.1938	7.71	0.120
41.249	2.1868	4.76	0.098
43.313	2.0873	4.39	0.098
43.726	2.0686	6.74	0.118
44.884	2.0178	2.31	0.236
45.924	1.9745	1.96	0.157
46.720	1.9427	2.00	0.236
47.356	1.9181	2.14	0.138
48.536	1.8742	1.96	0.118
53.635	1.7074	1.22	0.236
55.900	1.6435	2.01	0.236
56.383	1.6305	1.18	0.118
65.070	1.4323	2.21	0.472
74.175	1.2774	2.47	0.787
87.329	1.1157	1.44	0.672

---

La figure (III.5) présente le diagramme observé, calculé et la différence entre les deux après avoir effectué la recherche des pics.

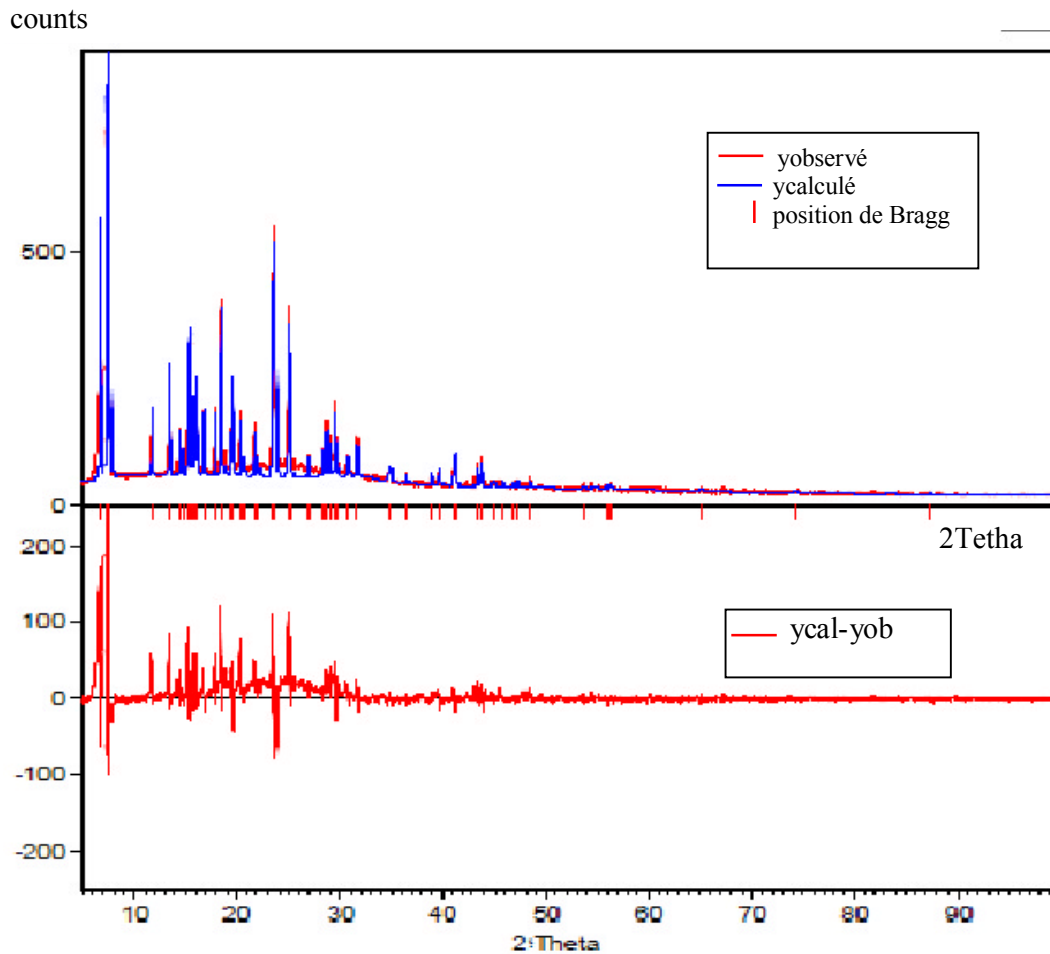


Figure (III.5): Diagramme de diffraction résultant après la recherche des pics

### III.5.2. Correction du fond continu

La correction du fond continu s'effectue au moyen de trois méthodes :

- automatique
- manuelle
- fond continu obtenu après recherche des pics.

En utilisant les mêmes conditions que celles données pour la recherche des pics, l'utilisation de la troisième méthode donne les résultats illustrés dans la figure (III.6).

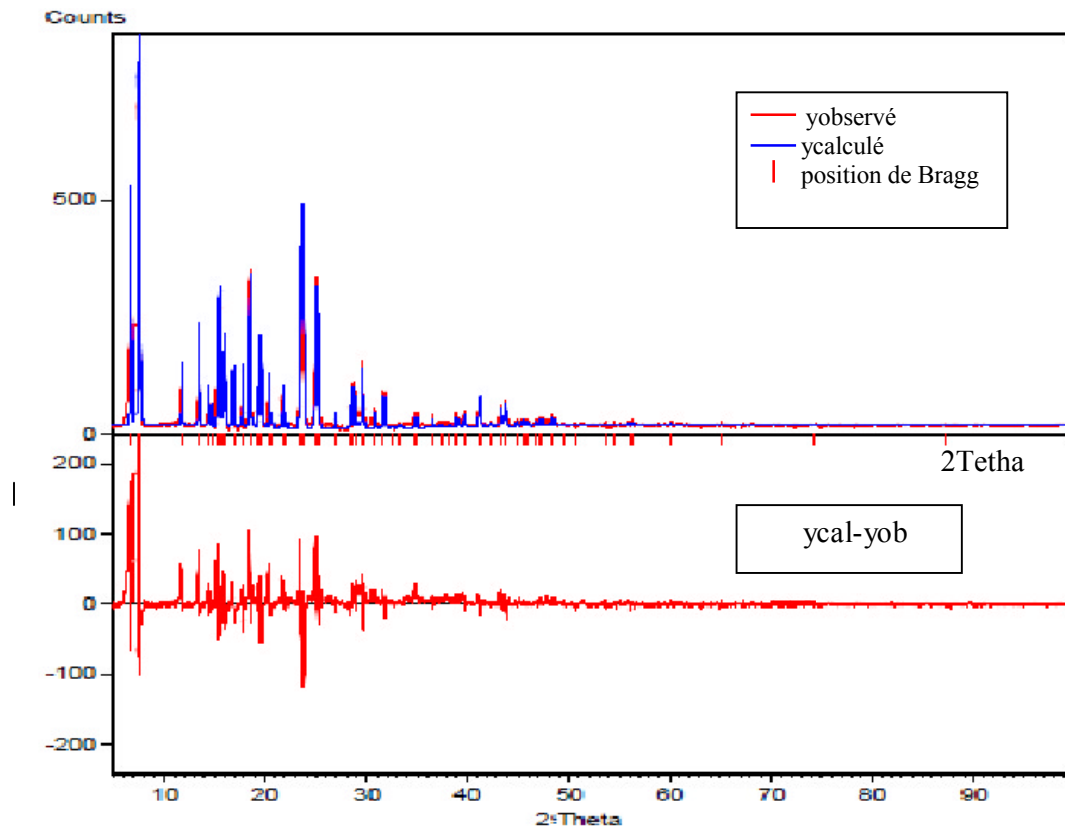


Figure (III.6) : Diagramme obtenu après correction du fond continu

### III.5.3. Modélisation du diagramme

Il est difficile d'évaluer avec précision la position et l'intensité des réflexions individuelles dans un diffractogramme d'une structure de basse symétrie dans les quels, il peut y avoir superposition de réflexions non équivalentes. La modélisation de profil permet toutefois de décomposer le diagramme de poudre afin de trouver les positions les plus précises.

Trois fonctions analytiques de profil sont proposés par X'Pert plus pour réaliser un ajustement de profil individuel:

- Fonction de pseudo-voigt;

$$G_{ik} = \gamma \frac{C_0^{1/2}}{H_k \cdot \pi} \left[ 1 + C_0 X_{ik}^2 \right]^{-1} + (1 + \gamma) \frac{C_1^{1/2}}{H_k \cdot \pi^{1/2}} \cdot \exp \left[ -C_1 X_{ik}^2 \right] \quad (IV.3)$$

Où  $C_0 = 4$ ,  $C_1 = 4 \ln 2$ ,

$H_k$  est la largeur à mi hauteur du  $k^{\text{ième}}$  pic de Bragg,

$$X_{jk} = (2\theta_j - 2\theta_k)/H_k,$$

$\gamma$  est le paramètre à affiner.

➤ Fonction de Pearson VII;

$$G_{ik} = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma - 1/2)} \frac{C_2^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \left[ 1 + 4C_2 X_{ik}^2 \right]^{-\gamma} \quad (\text{III.4})$$

Où  $C_2 = 2/\gamma - 1$

➤ Fonction de Voigt.

$$G_{ik} = \frac{C_1^{1/2}}{H_{Gk} \pi^{1/2}} \text{Re} \left[ \omega(C_1^{1/2} X_{ik} + iC_3 H_{lk} / H_{Gk}) \right] \quad (\text{III.5})$$

Où  $C_1 = .2 \ln 3$ ,  $C_3 = (\ln 2)^{1/2}$ ,

$H_{Gk}$  et  $H_{lk}$  sont les largeurs à mi hauteur de la contribution gaussienne et lorentzienne respectivement,  $\omega(z) = \exp(z^2) \text{erf } C(z)$ .

La modélisation de profil par la fonction choisie pseudo Voigt permet d'obtenir les positions exactes, la largeur à mi hauteur et l'intensité intégrée des pics  $K\alpha_1$  ainsi que l'extraction des raies  $K\alpha_2$ .

Les facteurs de fiabilité R de la décomposition individuelle du diagramme sont regroupés dans le tableau (III.2).

La totalité des résultats obtenus sont donnés en annexe (annexe B).

Tableau (IV.2): Facteurs de fiabilité de la modélisation du diagramme.

2 $\theta$ observé (°)	Rp(%)	Rwp(%)	Rexp(%)
5,039	0,850	1,100	1,220
Valeur moyenne	1,440	1,720	1,360

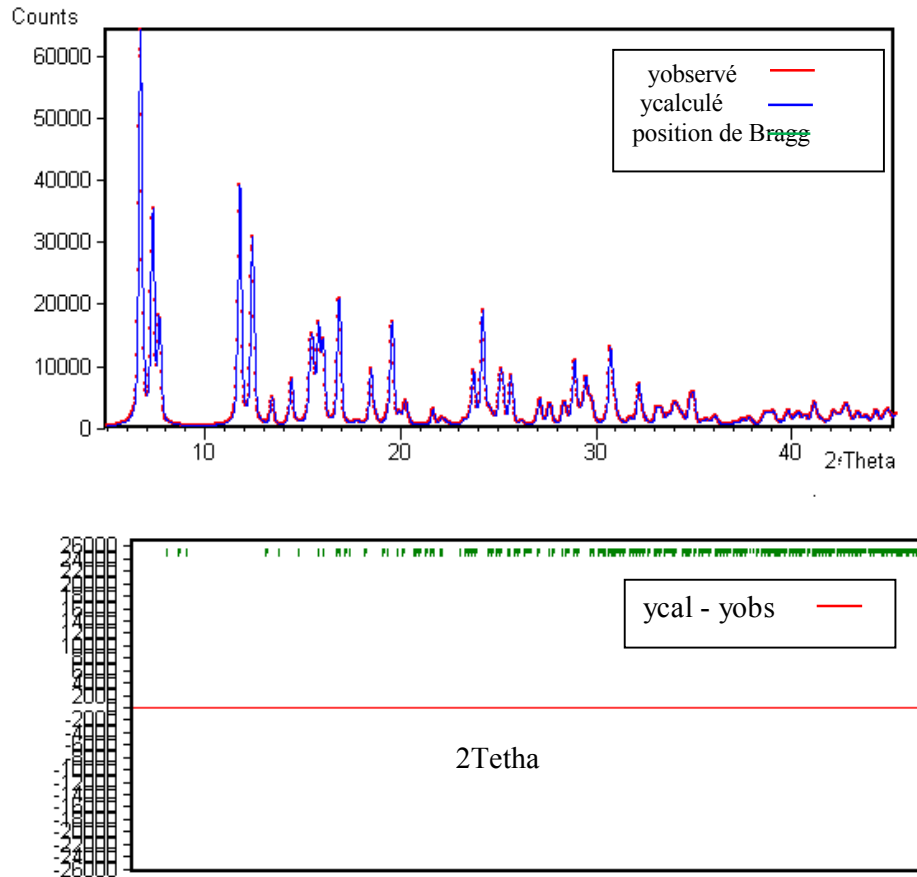
Le tableau (IV.3) regroupe les positions  $2\theta$ , les distances interréticulaires  $d$ , les largeurs à mi hauteur FWHM ainsi que les intensités observées  $I_{obs}$  de quelques pics modélisés, obtenus après décomposition individuelle du diagramme.

La totalité des résultats obtenus sont donnés en annexe (annexe C).

Tableau (IV.3) : les résultats obtenus après la modélisation du diagramme d'Alq3

2 $\theta$ (°)	$d$ - interréticulaire(Å)	$I_{obs}$ (cts.°2 $\theta$ )	FWHM(°2 $\theta$ )
5,039	17,521	382,870	0,416

La figure (III.7) visualise la différence entre le profil observé et le profil calculé des pics du diagramme modélisé.



**Figure III.7 :** Diagramme modélisé d'Alq3.

## IV.6. Analyse du diagramme

### IV.6.1. Aspect cristallographique

Cette étape comprend la détermination de la maille élémentaire et le groupe d'espace de l'échantillon.

#### III.6.1.1. Recherche des paramètres de la maille [73-75]

La recherche des paramètres de la maille élémentaire est réalisée à l'aide des trois programmes TREOR (Werner et al 1985) [76], ITO (de Wolff 1958, Visser 1969) [77] et

DICVOL (Boultif et Louer 1991) [78]. La question de savoir lequel de ces programmes est le plus efficace est en fait superflue, car la réponse dépend en partie du système cristallin. L'approche pragmatique, pour un jeu de données particulier, consiste à essayer plusieurs programmes jusqu'à obtention d'une solution. Lorsque ces programmes génèrent plus d'une solution, la meilleure peut être sélectionnée sur la base d'un facteur de qualité.

La détermination des paramètres de maille d'une poudre signifie la reconstruction du réseau cristallin à partir des distances inter-réticulaires  $d$ , sans connaître à priori les dimensions de la maille. Les distances entre les plans sont déduites de la position des pics, en utilisant la loi de Bragg (équation (I.11)) ainsi que la détermination des paramètres de maille nécessite la résolution de l'équation de la forme quadratique générale suivante.

$$Q = d^{*2} = 1/d^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* + 2lhc^*a^* + 2hka^*b^* \quad (\text{III.6})$$

Où  $h, k, l$  sont les indices de Miller des pics de diffraction et  $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$  les paramètres du réseau réciproque. Plusieurs solutions sont souvent proposées et peuvent être classées sur la base d'un facteur de qualité FOM.

$$FOM = Q_n / 2N_n \langle \varepsilon \rangle \quad (\text{III.7})$$

Où

$Q_n = 1/d_{hkl}^2$  pour le  $n^{\text{ième}}$  pic observé et indexé.

$N_n$  est le nombre de pics distincts et observables.

$\langle \varepsilon \rangle$  est l'erreur moyenne en unités de  $Q$ .

Pour effectuer la détermination des paramètres de maille, on a introduit les conditions données sur la figure (III.8) afin de cerner les résultats recherchés.

Intensité minimale (%) : 1  
 Premières réflexions utilisées : 20  
 Axe maximum (Å) : 21  
 Volume maximum (Å<sup>3</sup>) : 5500

**Figure III.8:** Conditions de la recherche des paramètres de maille.

Les trois programmes d'indexation ont abouti aux résultats donnés dans le tableau (III.4) soit les paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , le volume de la maille, le nombre de pics non indexés et la valeur de la figure de mérite.

No.	a [Å]	b [Å]	c [Å]	alpha [°]	beta [°]	gamma [°]	Volume [Å <sup>3</sup> ]	Program	Not indexed	FOM
1	13.243400	14.411700	6.175900	88.644997	95.841003	113.908997	1071.79	ITO	0	33.00
2	14.022400	15.536900	12.349400	111.931999	110.021004	61.270000	2144.24	ITO	0	18.00
3	15.102700	15.322600	13.099300	109.535004	119.014999	60.248001	2283.86	ITO	2	20.00
4	18.488100	32.036800	13.382100	98.330002	106.833000	73.932999	7272.18	ITO	1	7.00
5	17.650499	29.155701	13.312500	94.410004	109.763000	78.709999	6322.08	ITO	1	6.00
6	13.243400	14.411700	6.175900	88.644997	95.841003	113.908997	1071.79	ITO	0	33.00
7	14.022400	15.536900	12.349400	111.931999	110.021004	61.270000	2144.24	ITO	0	18.00
8	15.102700	15.322600	13.099300	109.535004	119.014999	60.248001	2283.86	ITO	2	20.00
9	18.488100	32.036800	13.382100	98.330002	106.833000	73.932999	7272.18	ITO	1	7.00
10	17.650499	29.155701	13.312500	94.410004	109.763000	78.709999	6322.08	ITO	1	6.00
11	13.243400	14.411700	6.175900	88.644997	95.841003	113.908997	1071.79	ITO	0	33.00
12	14.022400	15.536900	12.349400	111.931999	110.021004	61.270000	2144.24	ITO	0	18.00
13	15.102700	15.322600	13.099300	109.535004	119.014999	60.248001	2283.86	ITO	2	20.00
14	18.488100	32.036800	13.382100	98.330002	106.833000	73.932999	7272.18	ITO	1	7.00
15	17.650499	29.155701	13.312500	94.410004	109.763000	78.709999	6322.08	ITO	1	6.00
16	13.243400	14.411700	6.175900	88.644997	95.841003	113.908997	1071.79	ITO	0	33.00
17	14.022400	15.536900	12.349400	111.931999	110.021004	61.270000	2144.24	ITO	0	18.00
18	15.102700	15.322600	13.099300	109.535004	119.014999	60.248001	2283.86	ITO	2	20.00
19	18.488100	32.036800	13.382100	98.330002	106.833000	73.932999	7272.18	ITO	1	7.00
20	17.650499	29.155701	13.312500	94.410004	109.763000	78.709999	6322.08	ITO	1	6.00

**Tableau III.4:** paramètres de la maille élémentaire d'Alq3

Le programme ITO nous a conduits à une maille **Triclinique** de volume

$V = 1071.790 \text{ \AA}^3$  dont les paramètres sont:

$$a = 13.243 \text{ \AA}, \quad b = 14.411 \text{ \AA}, \quad c = 6.1759 \text{ \AA}.$$

avec une figure de mérite  $FOM = 33$ .

### III.6.1.2. Affinement de la maille élémentaire

L'affinement de la maille élémentaire est utilisé afin d'obtenir les paramètres précis de maille en se basant sur les paramètres trouvés dans l'étape précédente.

Une fois la maille élémentaire affinée, une liste des réflexions indexées sont obtenues.

L'examen des extinctions systématiques permet la détermination des groupes d'espaces possibles.

Le tableau (III.5) regroupe les pics non indexés.

Tableau (III.5): les positions 2 Thêta, les distances interréticulaires d et les intensités observées Iobs des pics non indexés

2Thêta (degré)	d (Å)	Iobs (degré.count)
6.703	13.17576	623
7.328	12.05304	915
7.671	11.51530	1000
11.780	7.50666	142
13.430	6.58788	304

Les paramètres de maille affinés sont présentés dans le tableau (III.6)

Tableau (III.6): Les paramètres de maille affinés.

Les paramètres de la maille	
a(Å)	13.246121(1)
b(Å)	14.405780(2)
c(Å)	6.171220(1)
$\alpha$ (°)	88.67197(1)
$\beta$ (°)	95.80759(1)
$\gamma$ (°)	113.883858(8)
V(Å <sup>3</sup> )	1071.025

Quelques pics indexés sont listés dans le tableau (III.7).

La liste complète des pics indexés est donnée en annexe (annexe D).

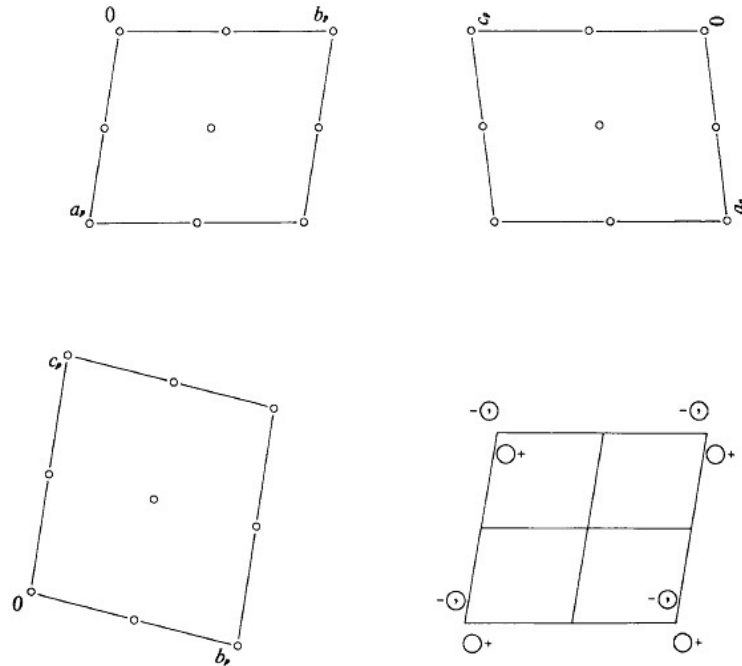
**Tableau III.7:** Les indices de Miller, les positions, les distances interréticulaires et les intensités observées de quelques pics indexés

h	k	l	2Theta (°)	d (Å)	Iobs (count.deg).
0	1	0	6.703	13.17576	623
1	0	0	7.328	12.05304	915
1	-1	0	7.671	11.51530	1000
1	1	0	11.780	7.50666	142
0	2	0	13.430	6.58788	304
0	0	1	14.402	6.14516	105
2	0	0	14.687	6.02652	55
2	-2	0	15.377	5.75765	195
1	0	-1	15.495	5.71416	240
1	-1	-1	15.778	5.61214	155
0	1	1	16.016	5.52943	285
1	0	1	16.832	5.26298	117
1	2	0	17.753	4.99191	181
1	-3	0	18.473	4.79909	425
1	-2	-1	18.681	4.74610	42
1	1	1	19.315	4.59166	81
2	0	-1	19.542	4.53895	274
3	-1	0	20.313	4.36835	110
3	-2	0	20.696	4.28834	29
2	0	1	22.107	4.09992	135
3	0	0	22,302	4.01768	27
1	2	1	23.566	3.77211	571
3	-1	-1	23.712	3.74933	820
2	-3	1	25.060	3.55061	488
3	0	-1	25.203	3.53073	239
3	1	0	25.647	3.47066	39
3	-3	-1	26.347	3.37992	42
2	2	-1	26.882	3.31390	79
4	0	4	32,222	2,776	19
4	2	4	33,504	2,672	10
1	0	5	33,839	2,647	6
7	1	2	34,426	2,603	33

Le groupe d'espace vérifiant les conditions d'extinction trouvées est:  **$P\bar{1}$**  .

Les opérations de symétrie donnent la représentation illustrée dans la figure (III.9).

$P\bar{1}$                        $C_i^1$                        $\bar{1}$                       Triclinic  
 No. 2                       $P\bar{1}$                       Patterson symmetry  $P\bar{1}$



**Figure III.9** : Les opérations de symétrie

### III.6.2. Analyse de Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement de structure et non de détermination de structure, qui utilise une technique de minimisation de type moindres carrés. Cette méthode requiert un modèle de départ obtenu à partir d'un programme de détermination de structure.

Pour réussir un affinement Rietveld, il est conseillé d'utiliser quelques règles simples [79]:

- Minimiser les erreurs d'aberrations du diffractomètre.
- Utiliser le meilleur modèle possible pour commencer l'affinement.

- Commencer l'analyse par un affinement de profil avec contrainte de maille
- ne pas affiner tout de suite et simultanément tous les paramètres du modèle. En effet, quelques uns d'eux affectent fortement le résidu M. Il faut donc les affiner en premier alors que d'autres n'y contribuent que faiblement et doivent par conséquent n'être affinés que dans les tous derniers stades de l'analyse.

s.o.f représente le facteur du site d'occupation,

x, y, z représente les coordonnées atomiques,

$B_{eq}$  représente le facteur d'agitation thermique équivalent individuel,

T représente les atomes Si ou Al. Du fait que ces derniers sont proches les un des autres dans la classification périodique, ils ont des facteurs de diffusion des rayons X très voisins et ils ne peuvent pas être distingués dans une détermination de structure par rayons X [53].

### III.6.2.2 Séquence suivie lors de l'affinement

La séquence suivante constitue une bonne indication pour effectuer l'affinement de la structure de l'échantillon, bien qu'elle puisse varier légèrement d'un problème à un autre.

- 1- Facteur d'échelle et les premiers termes du polynôme du fond continu.
- 2- Ajouter ensuite le paramètre du décalage de zéro du détecteur et les paramètres de maille.
- 3- Libérer après les positions atomiques des atomes les plus lourds en premier.
- 4- Ajouter les paramètres de la fonction de forme de profil et les paramètres d'asymétrie.
- 5- Ajouter les paramètres de profil U, V, W.
- 6- Ajouter le facteur d'occupation des sites.
- 7- En dernier affiner les paramètres de Debye-Waller individuels isotropes.

Parfois, il est préférable de limiter les paramètres affinés dans un domaine raisonnable par un système de contraintes. Lorsque les incertitudes concernent les paramètres atomiques, il peut être utile de fournir au programme des informations supplémentaires.

Ceci peut se faire de deux façons [14]:

- Contraindre les paramètres de déplacement de tous les atomes chimiquement identiques mais cristallographiquement non équivalents à être égaux. On peut également contraindre les taux d'occupation des deux sites cristallographiquement distincts et partiellement occupés à satisfaire la composition chimique du composé (contraintes strictes).

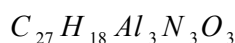
- Fournir les distances de liaison entre atomes comme information supplémentaire pour freiner la variation des coordonnées atomiques correspondantes (contraintes souples).

Dans notre cas, nous avons imposé des contraintes sur les coordonnées atomiques afin de mettre au point l'affinement par blocs rigides, étant donné que la maille élémentaire telle que celle de la molécule Alq3 est très volumineuse.

### III.7. Résultats et discussion

Les paramètres cristallographiques affinés de la  $C_{27}H_{18}Al_3N_3O_3$  par X'Pert plus sont résumés dans le tableau (III.9)

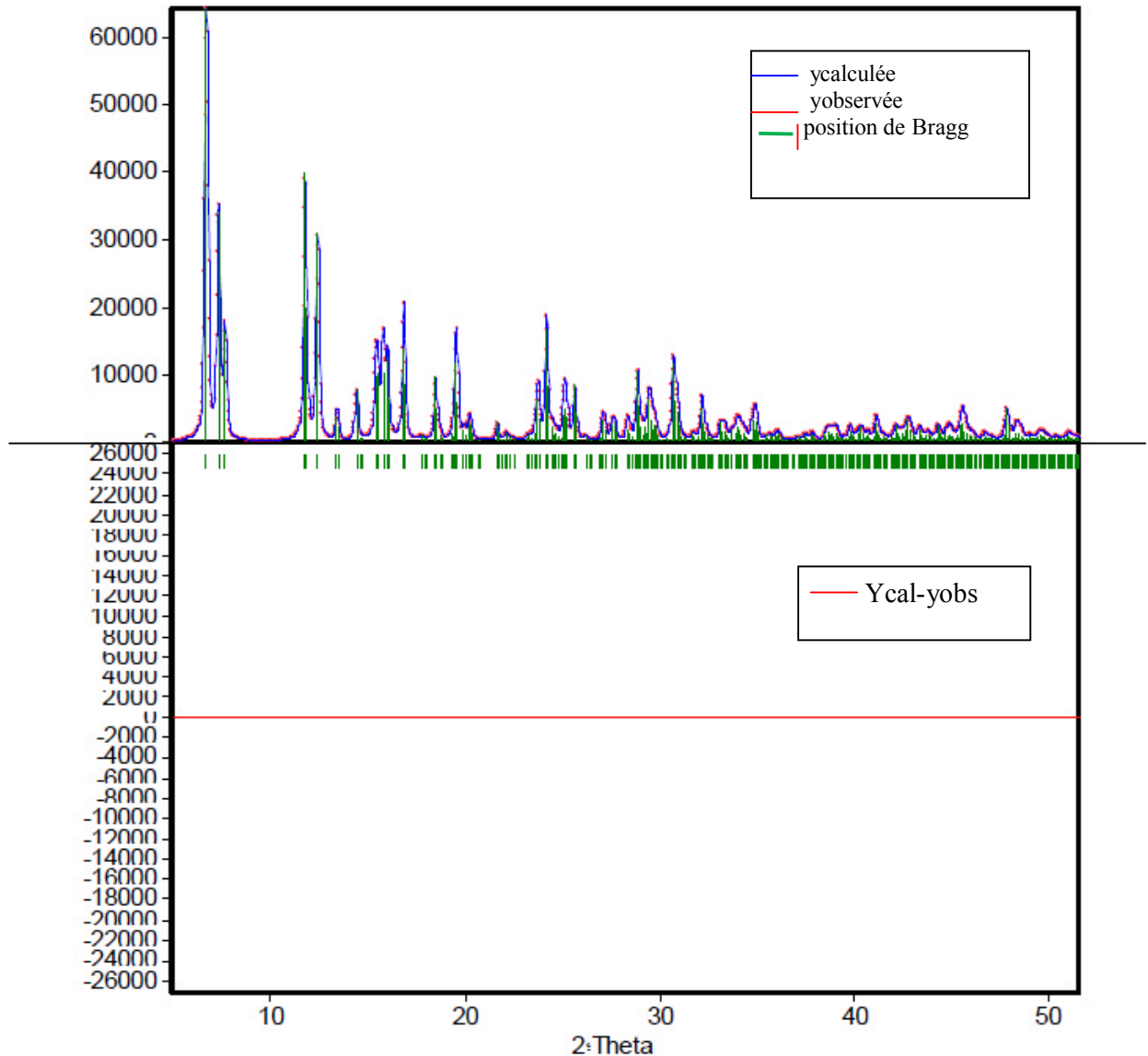
**Tableau III.9:** Résultats cristallographiques de l'affinement de la structure de la



Résultats cristallographiques	
Nombre de variables	16
Décalage du zéro	0.000003(3)
Formule globale	Al <sub>2.00</sub> O <sub>6.00</sub> N <sub>6.00</sub> C <sub>54.00</sub> H <sub>36.00</sub>
Masse molaire (g/mol)	918.88
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.42
Groupe d'espace	<b>P<math>\bar{1}</math></b>
Paramètres du réseau cristallin	
a (Å)	13.246135(3)
b (Å)	14.405794(3)
c (Å)	6.171227(1)
$\alpha$ (°)	88.67197(2)
$\beta$ (°)	95.80759(2)
$\gamma$ (°)	113.88386(1)
V (Å <sup>3</sup> )	1071.028
Coefficients de FWHM	
U	0,000000(1)
V	0,000000(1)
W	0.039993(2)
paramètre d'asymétrie (A)	0.00001(1)

Paramètres de la fonction de profil.	
parametre1 ( $\gamma_1$ )	0.59998(3)
Parametre2 ( $\gamma_2$ )	0.000000
Parametre3 ( $\gamma_3$ )	0.000000
Les facteurs de confiance	
Rexp (%)	2.257
Rp (%)	0.018
Rwp (%)	0.050
R <sub>B</sub> (%)	0.010
GOF	0.000
d-statistique	0.872

Le diagramme représenté sur la figure (III.10), montre l'accord entre le diagramme observé et calculé après affinement structural.



**Figure III.10:** Diagramme calculé et observé ainsi que la différence entre les deux.

Une simple comparaison entre les résultats des paramètres de maille obtenus avant et après l'affinement et ceux de M. michael.coelle [81] ( $a = 13.24153$ ,  $b = 14.42531$  et  $c = 6.17727\text{\AA}$ ) nous ramène à dire qu'ils sont proches avec une différence de l'ordre de  $1/100$ .

L'affinement des 88 paramètres a conduit aux facteurs de reliabilité de profil  $R_p = 7,658$ ,  $R_{wp} = 10,098$  et de structure  $R_B = 3,372$ . Ces derniers se sont stabilisés à des valeurs satisfaisantes.

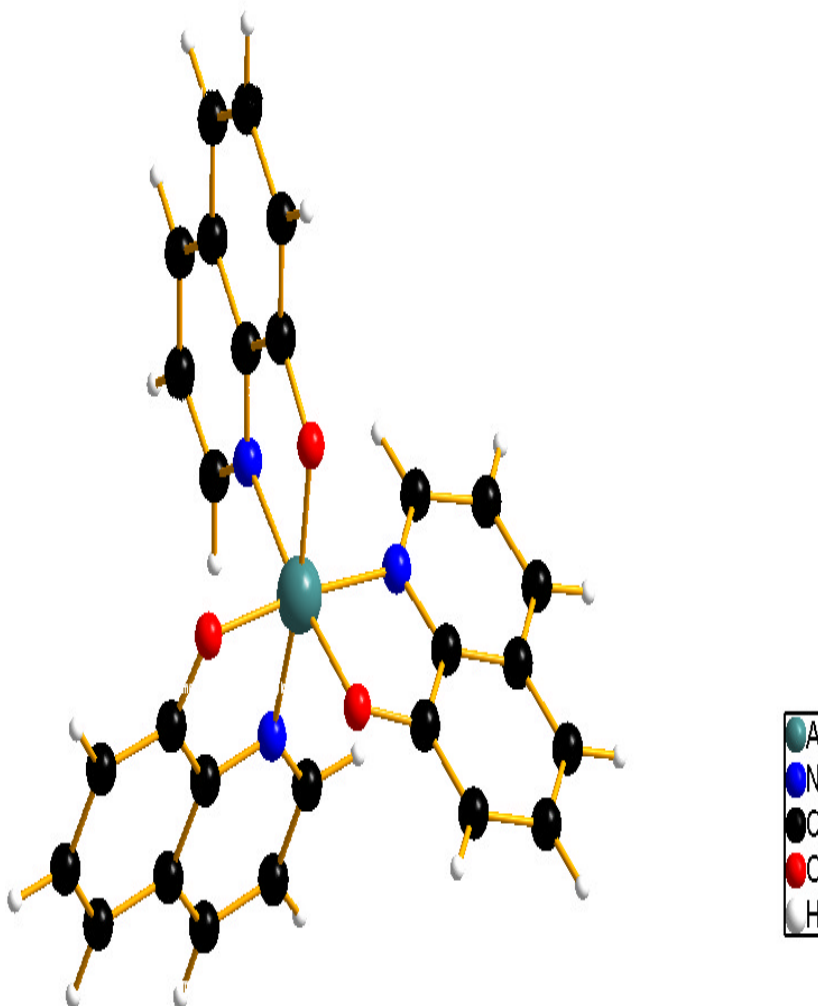
Les coordonnées atomiques  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , le facteur d'agitation thermique  $B$  et le taux d'occupation  $s.o.f$  sont regroupés dans le tableau (III.10).

Tableau III.10: Paramètres atomiques affinés d'Alq3

Atome	s.o.f	x	y	z	B/ 10 <sup>4</sup> (pm <sup>2</sup> )
Al(1)	1.000000	0.271140	0.312000	0.314300	0.500000
O(1)	1.000000	0.395000	0.444090	0.279390	0.500000
O(2)	1.000000	0.439990	0.263900	0.231380	0.500000
O(3)	1.000000	0.437990	0.237200	0.431100	0.500000
N(1)	1.000000	0.050990	0.409990	0.199000	0.500000
N(2)	1.000000	0.104000	0.181970	0.328990	0.500000
N(3)	1.000000	0.054990	0.349000	0.409990	0.500000
C(1)	1.000000	0.874000	0.388990	0.162000	0.500000
H(1)	1.000000	0.833190	0.317490	0.188060	0.500000
C(2)	1.000000	0.746990	0.472990	0.086000	0.500000
H(2)	1.000000	0.626990	0.455500	0.059900	0.500000
C(3)	1.000000	0.794000	0.578980	0.046980	0.500000
H(3)	1.000000	0.705070	0.634190	0.997300	0.500000
C(4)	1.000000	0.977980	0.605000	0.083990	0.500000
C(5)	1.000000	0.105990	0.518980	0.162000	0.500000
C(6)	1.000000	0.293000	0.531000	0.209950	0.500000
C(7)	1.000000	0.354000	0.638000	0.173960	0.500000
H(4)	1.000000	0.475690	0.651600	0.201700	0.500000
C(8)	1.000000	0.231000	0.726970	0.094990	0.500000
H(5)	1.000000	0.277900	0.797200	0.068980	0.500000
C(9)	1.000000	0.048990	0.709990	0.057000	0.500000
H(6)	1.000000	0.965780	0.771080	0.009890	0.500000
C(10)	1.000000	0.925970	0.137970	0.384990	0.500000
H(7)	1.000000	0.865100	0.169400	0.421490	0.500000
C(11)	1.000000	0.830990	0.048000	0.381000	0.500000
H(8)	1.000000	0.714100	0.020300	0.421490	0.500000
C(12)	1.000000	0.912980	0.002000	0.316000	0.500000
H(9)	1.000000	0.850000	0.943790	0.311100	0.500000
C(13)	1.000000	0.097000	0.046000	0.254000	0.500000
C(14)	1.000000	0.186000	0.130970	0.268000	0.500000
C(15)	1.000000	0.370000	0.180000	0.215000	0.500000
C(16)	1.000000	0.458000	0.135000	0.149000	0.500000
H(10)	1.000000	0.581700	0.163100	0.113090	0.500000
C(17)	1.000000	0.368990	0.050000	0.133000	0.500000
H(11)	1.000000	0.430090	0.024700	0.085600	0.500000
C(18)	1.000000	0.200000	0.007000	0.185000	0.500000
H(12)	1.000000	0.146300	0.948800	0.175500	0.500000
C(19)	1.000000	0.858990	0.404000	0.398000	0.500000
H(13)	1.000000	0.789200	0.431890	0.335200	0.500000
C(20)	1.000000	0.754980	0.423000	0.476000	0.500000
H(14)	1.000000	0.617990	0.462500	0.463600	0.500000
C(21)	1.000000	0.843990	0.384990	0.568000	0.500000
H(15)	1.000000	0.769890	0.399300	0.618700	0.500000
C(22)	1.000000	0.057000	0.321990	0.589990	0.500000
C(23)	1.000000	0.149000	0.307990	0.504980	0.500000
C(24)	1.000000	0.358990	0.248980	0.510990	0.500000
C(25)	1.000000	0.465990	0.206000	0.605000	0.500000
H(16)	1.000000	0.603380	0.159970	0.613200	0.500000
C(26)	1.000000	0.365000	0.219990	0.688000	0.500000
H(17)	1.000000	0.438600	0.186480	0.749800	0.500000
C(27)	1.000000	0.173960	0.277000	0.685000	0.500000
H(18)	1.000000	0.286390	0.741590	0.118280	0.500000

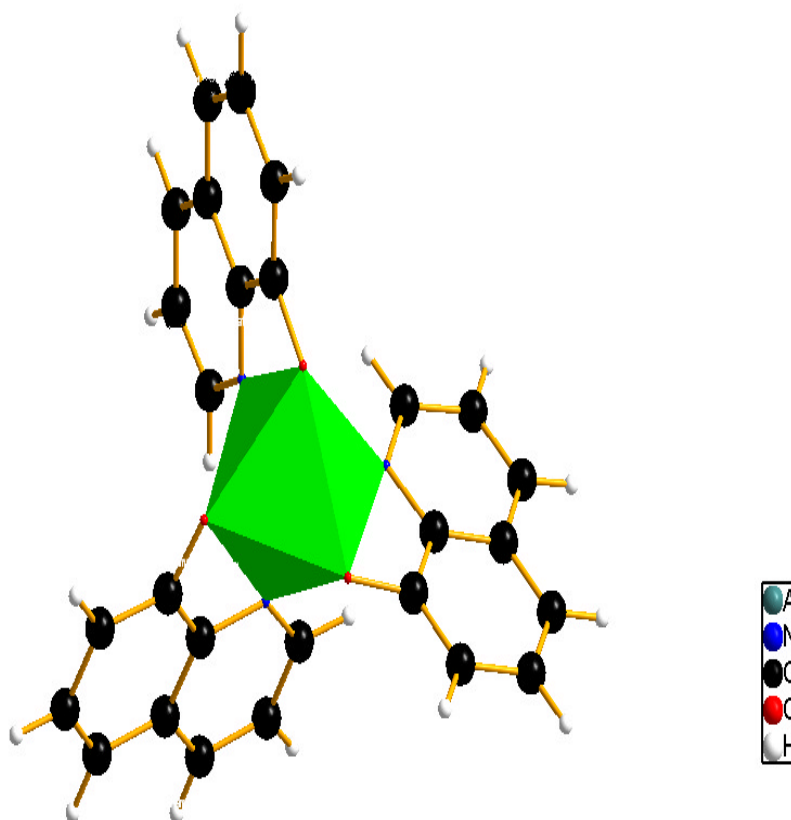
### III.8. Analyse structurale du composé Alq3 :

La structure de la tri(8-hydroxyquinoléine)aluminium (ou  $\delta$ -Alq3) après affinement Rietveld est visualisée dans la figure (III.11).



**Figure III.11:** Structure tridimensionnelle de la tri(8-hydroxyquinoléine)aluminium phase  $\delta$ -Alq3 après affinement Rietveld.

La figure (III.12) montre l'assemblage des octaèdres dans la tri (8-hydroxyquinoléine) Aluminium



**Figure III.12** : Agencement des octaèdres dans Alq3

Nous pouvons déjà voir que chaque atome d'Aluminium est entouré par trois Oxygènes, Ces derniers forment des octaèdres dont les atomes d'oxygènes occupent les sommets et les atomes d'Aluminium occupent les centres. L'enchaînement de ces tétraèdres liés par les sommets constitue le réseau tridimensionnel.

On peut remarquer aussi que la moyenne des valeurs des angles O-AL-O varie de 95,0 à 100,2°. Elle est différente de celle trouvée par M. Michael Coelle [80] de 10°.

Cette différence est probablement due à la difficulté d'affiner les paramètres de déplacement atomique. Ces derniers sont devenus mal définis et non valides physiquement à cause des erreurs systématiques [79].

Le tableau (III.11) rassemble les valeurs distances interatomiques obtenues après affinement.

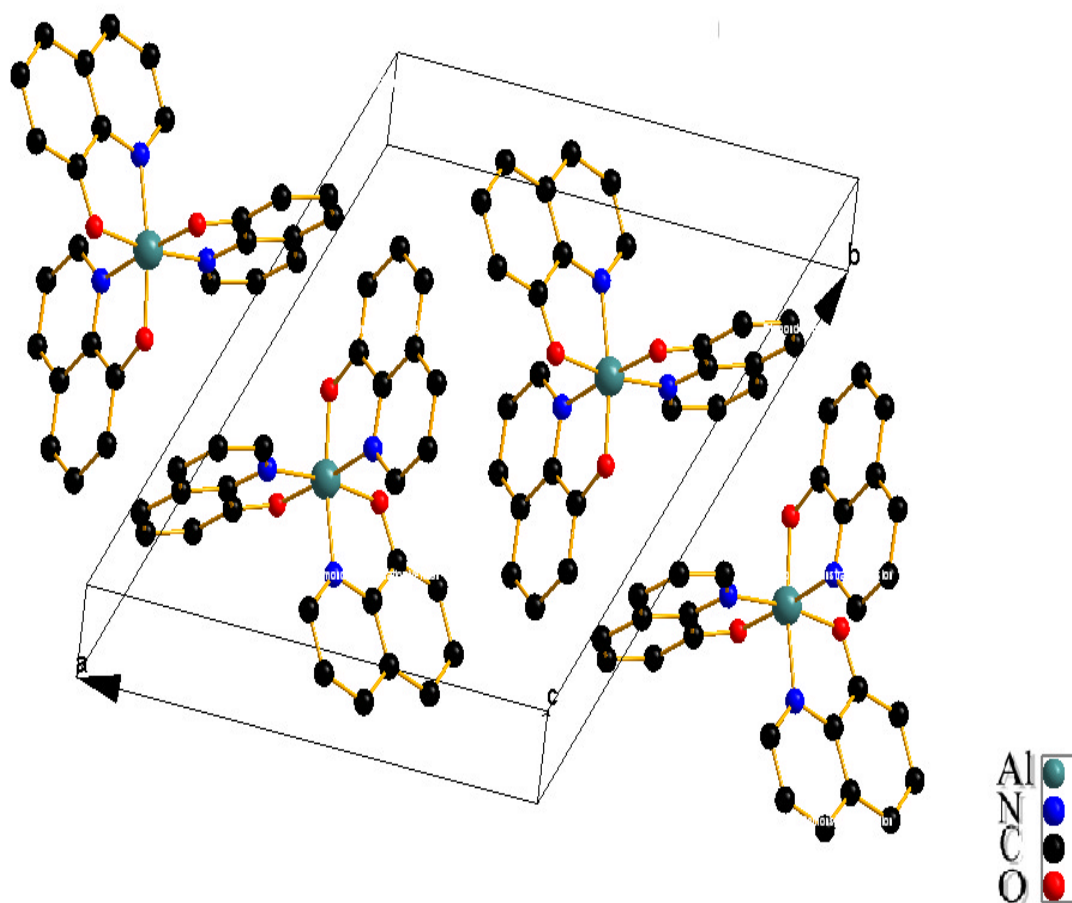
Le tableau (III.12) rassemble les valeurs des angles obtenues après affinement.

**Tableau III.11** : les valeurs distances interatomiques obtenues après affinement.

Atome 1	Atome 2	d [Å] exp	Atome 1	Atome 2	d [Å] exp
Al(1)	O(2)	1,889	C(9)	C(4)	1,446
Al(1)	O(1)	1,883	C(4)	C(5)	1,450
Al(1)	O(3)	1,877	C(5)	C(6)	1,418
Al(1)	N(2)	2,139	C(6)	O(1)	1,343
Al(1)	N(3)	2,177	N(1)	C(1)	1,363
Al(1)	N(1)	2,111	C(1)	C(2)	1,411
N(3)	C(19)	1,362	C(2)	C(3)	1,413
C(19)	C(20)	1,418	C(3)	C(4)	1,407
C(20)	C(21)	1,397	C(5)	N(1)	1,370
C(21)	C(22)	1,416	O(2)	C(15)	1,340
C(22)	C(23)	1,438	C(15)	C(16)	1,429
C(23)	N(3)	1,354	C(16)	C(17)	1,452
C(23)	C(24)	1,409	C(17)	C(18)	1,425
C(24)	C(25)	1,442	C(18)	C(13)	1,424
C(25)	C(26)	1,449	C(13)	C(14)	1,429
C(26)	C(27)	1,408	C(14)	C(15)	1,425
C(27)	C(22)	1,439	C(15)	O(2)	1,34
C(22)	C(23)	1,438	C(14)	N(2)	1,381
O(3)	C(24)	1,351	N(2)	C(10)	1,351
O(1)	C(6)	1,343	C(10)	C(11)	1,418
C(6)	C(7)	1,430	C(11)	C(12)	1,401
C(7)	C(8)	1,455	C(12)	C(13)	1,410
C(8)	C(9)	1,423	N(1)	C(1)	1,363

**Tableau III.12** : les valeurs des angles obtenues après affinement.

Atomes	Angle [°]	Atomes	Angle [°]
O(1)-Al(1)-N(1)	083,2	C(19)-C(20)-C(21)	120,3
Al(1)-N(1)-C(1)	028,9	C(20)-C(21)-C(22)	119,0
N(1)-C(1)-C(2)	119,8	C(21)-C(22)-C(23)	117,8
C(1)-C(2)-C(3)	121,5	C(22)-C(23)-N(3)	122,0
C(2)-C(3)-C(4)	118,7	N(3)-C(23)-C(24)	118,2
C(3)-C(4)-C(5)	117,6	C(23)-C(24)-C(25)	120,2
C(4)-C(5)-N(1)	121,9	C(24)-C(25)-C(26)	119,7
C(5)-N(1)-Al(1)	106,6	C(25)-C(26)-C(27)	120,0
N(1)-Al(1)-O(2)	092,8	C(26)-C(27)-C(22)	119,8
Al(1)-O(2)-C(15)	116,5	C(27)-C(22)-C(23)	120,5
O(2)-C(15)-C(16)	123,0	Al(1)-O(3)-C(24)	118,3
C(15)-C(16)-C(17)	118,8	Al(1)-O(1)-C(6)	115,8
C(16)-C(17)-C(18)	119,9	O(1)-C(6)-C(7)	123,8
C(17)-C(18)-C(13)	120,2	C(6)-C(7)-C(8)	120,1
C(18)-C(13)-C(14)	120,6	C(7)-C(8)-C(9)	120,7
C(13)-C(14)-C(15)	119,2	C(8)-C(9)-C(4)	118,5
C(14)-C(15)-O(2)	115,7	C(9)-C(4)-C(5)	120,7
C(13)-C(14)-N(2)	121,6	C(4)-C(5)-C(6)	120,1
C(14)-N(2)-Al(1)	105,3	C(5)-C(6)-O(1)	116,4
C(14)-N(2)-C(10)	120,5	C(23)-N(3)-C(19)	120,1
N(2)-C(10)-C(11)	120,2	C(22)-C(23)-C(24)	119,8
C(10)-C(11)-C(12)	120,3	C(27)-C(22)-C(21)	121,7
C(11)-C(12)-C(13)	119,8	C(5)-N(1)-C(1)	120,5
C(12)-C(13)-C(14)	117,5	C(15)-C(14)-N(2)	119,1
C(12)-C(13)-C(18)	121,8	N(2)-Al(1)-N(1)	86,9
O(2)-Al(1)-O(3)	100,2	O(1)-Al(1)-N(2)	170,0
O(1)-Al(1)-O(3)	95,0	O(1)-Al(1)-N(3)	89,9
O(2)-Al(1)-O(1)	99,0	O(3)-Al(1)-N(3)	80,7
N(2)-Al(1)-N(3)	87,8	N(2)-Al(1)-O(3)	94,2
N(3)-C(19)-C(20)	120,7	N(2)-Al(1)-O(2)	83,1



**Figure III.13** : Empilement moléculaire d'Alq3 dans la maille cristalline.

D'après la figure( III.13), on observe la présence deux molécules dans la maille ( $z=2$ )

Qui confirme groupe d'espace  $P\bar{1}$



# **Chapitre IV**

*La chimie  
numérique*

La **chimie numérique** (désignée parfois aussi par l'anglicisme **chimie computationnelle**) est une branche de la chimie et/ou de la physico-chimie qui utilise les lois de la chimie théorique exploitées dans des programmes informatiques spécifiques afin de calculer structures et propriétés d'objets chimiques (molécules, solides, clusters, surfaces ou autres), en appliquant autant que possible ces programmes à des problèmes chimiques réels.

La frontière entre la simulation effectuée et système réel est bien sûr définie par le niveau de précision requis et/ou la complexité des systèmes étudiés et les théories employées lors de la modélisation. Les propriétés recherchées peuvent être la structure (géométrie, relations entre constituants), l'énergie totale, l'énergie d'interaction, les charges, dipôles et moments multipolaires, fréquences vibrationnelles, réactivité ou autres quantités spectroscopiques, sections efficaces pour les collisions, *etc.* La sous-discipline la plus représentée est le traitement des configurations électroniques des systèmes.

L'expression **chimie numérique** est parfois également utilisée pour désigner tous les champs scientifiques qui recouvrent à la fois la chimie et l'informatique.

### I. Introduction :

Le terme de **chimie théorique** peut être défini comme la description mathématique de la chimie, tandis que la **chimie numérique** est habituellement utilisée lorsqu'une méthode mathématique est suffisamment bien développée pour être automatisée puis implémentée dans un code de calcul. Il convient de remarquer que les mots *exact* et *parfait* n'apparaissent pas ici, peu de quantités chimiques pouvant être calculées de manière exacte.

Cependant, chaque propriété chimique peut être décrite par un schéma numérique de manière qualitative ou de manière quantitative approximative.

Les molécules (et plus précisément les atomes qui les constituent) sont constituées de noyaux et d'électrons, ce qui fait que les méthodes de la chimie quantique peuvent s'appliquer. Les chimistes numériques essaient parfois de résoudre l'équation de Schrödinger non relativiste, avec ajout de corrections relativistes, bien que des progrès aient été réalisés dans la résolution de l'équation de Schrödinger totalement relativiste. Il est, en principe, possible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger, soit dans sa forme dépendante soit dans sa forme indépendante du temps, mais cela n'est possible en pratique que pour des systèmes très petits.

Cependant, de nombreuses méthodes d'approximations permettent d'obtenir le meilleur compromis entre précision et « coût numérique ».

La chimie numérique actuelle peut permettre de manière routinière et très précise les propriétés de systèmes chimiques contenant jusqu'à une quarantaine d'électrons au plus. Le traitement de systèmes plus importants (quelques dizaines d'électrons) sont traitables de manière numérique par des méthodes d'approximation comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Il existe une controverse dans la discipline sur la pertinence et la précision des dernières méthodes pour décrire des réactions chimiques complexes, comme par exemple en biochimie.

Les systèmes complexes peuvent être étudiés au moyen de méthodes semi-empiriques - se distinguant des précédentes dites *ab initio* - qui traitent les interactions en les « lissant » sur des résultats théoriques ou ... *ab initio*.

Le niveau d'approximation encore supérieur, qui permet de traiter les systèmes les plus importants (comme des chaînes d'ADN ou autres membranes cellulaires par des méthodes relevant de la mécanique classique, appelée alors mécanique moléculaire (classique).

En chimie théorique, les chimistes, les physiciens et les mathématiciens développent des algorithmes et des codes afin de prédire des propriétés atomiques, moléculaires ou autres, et éventuellement des chemins de réactions chimiques.

Les chimistes numériques, peuvent appliquer simplement les codes et méthodologies existants pour des problématiques chimiques spécifiques. Il existe deux aspects distincts de la chimie numérique :

- les études menées pour trouver un point de départ pour une synthèse de laboratoire, ou pour expliciter des résultats expérimentaux, comme la position et la source des pics spectroscopiques.
- les études menées pour prédire la possibilité d'existence pour des systèmes inconnus ou d'explorer des mécanismes réactionnels qui ne peuvent être étudiés par des moyens expérimentaux.

La chimie numérique se place donc à la fois en amont (moyen de prédiction et de prospection) et en aval (moyen d'explication) de l'expérience [95].

Plusieurs secteurs majeurs de la chimie numérique peuvent être distingués :

- la prédiction de structures moléculaires, cristallines, ou autres états stables ou

métastables de systèmes physico-chimiques par la détermination des forces appliquées afin de trouver les points stationnaires de l'hypersurface d'énergie lorsque la position des noyaux (ou ions) varie par exemple, ou lorsque les états d'excitation électroniques sont relaxés.

- l'accumulation et la recherche de données sur des systèmes chimiques (base de données chimiques).
- l'identification des corrélations entre structure chimique et propriétés démontrées par le système étudié (voir QSPR / QSAR)
- les approches numériques d'aide à la synthèse de différents composés.
- les approches numériques à la conception de systèmes chimiques interagissant de manière spécifique avec d'autres systèmes (comme par exemple la conception de médicaments).

## II. Historique bref :

Construits sur les découvertes fondatrices et les théories énoncées durant l'histoire de la chimie quantique, les premiers calculs théoriques en chimie ont été produits par Walter Heitler et Fritz London en 1927.

Avec le développement de l'informatique dans les années 1940, le calcul par ordinateur des solutions de l'équation d'onde pour des complexes atomiques est devenu un objectif réalisable.

Au début des années 1950, les premiers calculs d'orbitales semi-empiriques furent menés. Les chimistes théoriciens devinrent des utilisateurs intensifs des premiers ordinateurs. Un compte rendu très détaillé d'une telle utilisation est donné par Smith et Sutcliffe[96]. Les premiers calculs de type Hartree-Fock *ab initio* sur des molécules diatomiques furent effectués en 1956 au MIT avec une base d'orbitales de Slater. Pour des molécules diatomiques, une étude systématique utilisant une base minimale et un premier calcul utilisant une base plus importante furent publiés respectivement par Ransil et Nesbet en 1960[97].

Les premiers calculs polyatomiques utilisant des orbitales gaussiennes ont été menés à la fin des années 1950. Les premiers calculs d'interaction de configuration ont été effectués à Cambridge sur le calculateur EDSAC II dans les années 1950 au moyen d'orbitales gaussiennes également, par Boys et collaborateurs[98]. En 1971, lorsqu'une première bibliographie de calculs *ab initio* fut publiée[99], les plus grosses molécules qui y étaient citées étaient le naphthalène et l'azulène. Un résumé des développements antérieurs a été publié par Schaefer[99].

En 1964, la méthode de Hückel, méthode de LCAO simple pour la détermination des énergies électroniques des orbitales moléculaires des électrons  $\pi$  dans les hydrocarbures conjugués, allant d'objets simples comme le butadiène ou le benzène à l'ovalène avec dix cycles à six atomes accolés, fut utilisée sur les ordinateurs de Berkeley et Oxford[100].

Ces méthodes empiriques furent peu à peu remplacées dans la même décennie par des méthodes semi-empiriques comme la méthode CNDO[101]. Au début des années 1970, des programmes informatiques (relativement) efficaces comme ATMOL, POLYATOM, IBMOL, et GAUSSIAN, *etc.* ont commencé à être utilisés pour accélérer les calculs sur les orbitales moléculaires. Dans le même temps, les méthodes de mécanique moléculaire, comme MM2, étaient développées, en premier lieu par Norman Allinger[102].

Une des premières mentions du terme de « chimie numérique » peut être trouvée dans le livre *Computers and Their Role in the Physical Sciences* (1970) de Sidney Fernbach et Abraham Haskell Taub, où ils indiquent « il semble, à présent, que la *chimie numérique* peut finalement être de plus en plus tangible » [103]. À partir de ces premiers développements, la chimie numérique scientifique émergea comme discipline distincte en 1979 environ[104].

Durant les années 1980, les bases de la chimie numérique furent établies. Des publications spécifiquement dédiées virent le jour par la suite, comme le *Journal of Computational Chemistry*, par exemple, qui fut pour la première fois édité en 1980.

### III. Etude des structures moléculaires et cristallines :

Une formule moléculaire ou cristalline donnée peut correspondre en réalité de nombreux isomères ou structures. Chacun d'entre eux représente un **minimum local** de la surface d'énergie (appelée surface d'énergie potentielle) créée à partir de l'énergie totale (énergie électronique, énergie de répulsion entre noyaux, *etc.*) en tant que fonction des coordonnées de l'ensemble des noyaux. Un minimum local (d'énergie) est un point stationnaire à partir duquel tout déplacement conduit à un accroissement de l'énergie totale du système. Le minimum local le plus bas est appelé minimum global et correspond à l'isomère le plus stable pour la formulation initiale. S'il existe une modification de coordonnées particulière qui conduit à une décroissance de l'énergie dans les deux directions, le point stationnaire correspond à une structure de transition et la coordonnée est la coordonnée de réaction. Le procédé de recherche des points stationnaires est appelé optimisation de géométrie.

La détermination d'une structure par optimisation de géométrie devient routinière lorsque des méthodes de calcul des dérivées premières de l'énergie selon toutes les coordonnées atomiques efficaces sont disponibles. L'évaluation des dérivées secondes liées permet de prédire les fréquences vibrationnelles si un mouvement harmonique est supposé. Cela permet, de manière simplifiée, de caractériser les points stationnaires. Les fréquences sont liées aux valeurs propres de la matrice des dérivées secondes (matrice hessienne). Si les valeurs propres sont toutes positives, alors les fréquences sont toutes réelles et le point stationnaire *est* un minimum local. Si l'une d'entre elles est négative, c'est-à-dire correspond à une fréquence imaginaire, le point stationnaire correspond à une structure de transition. Si plus d'une d'entre elles est négative, le point stationnaire est plus complexe, et habituellement de peu d'intérêt. Lorsque ce type de point est découvert, il est nécessaire de déplacer la recherche vers d'autres points si l'on recherche les minima locaux et les structures de transition.

L'énergie totale est déterminée par les solutions approchées de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, habituellement avec les termes non relativistes inclus, et souvent en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer qui, en se basant sur la plus grande vitesse des électrons comparée à celle des noyaux, permet la séparation (découplage) des mouvements électroniques et nucléaires, et simplifie de fait l'équation de Schrödinger. Ceci permet d'évaluer l'énergie totale comme une somme de l'énergie électronique pour des positions nucléaires fixes et de l'énergie de répulsion des noyaux. Une exception notable est développée dans certaines approches connues sous le nom générique de chimie quantique directe, qui traitent les électrons et les noyaux sur un pied d'égalité. Les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité et les méthodes semi-empiriques peuvent être considérées comme des variantes sur ce thème majeur. Pour des systèmes très étendus, l'énergie totale est déterminée par mécanique moléculaire. Les différentes techniques pour prédire l'énergie totale des structures sont décrites dans les paragraphes suivants.

### 1) Les méthodes *ab initio* :

Les codes utilisés en chimie numérique moléculaire sont basés sur de nombreuses et différentes méthodes de chimie quantique qui permettent la résolution de l'équation de Schrödinger associée au hamiltonien moléculaire. Les méthodes qui n'incluent aucun paramètre empirique ou semi-empirique dans leurs équations, c'est-à-dire qui dérivent directement des principes théoriques, sans inclusion de données expérimentales, sont appelées méthodes *ab initio*. Cela n'implique pas que la solution

obtenue est la solution exacte; elles consistent toutes en des approximations à divers degrés des calculs de mécanique quantique. Cela signifie qu'une approximation particulière est définie de manière rigoureuse sur les premiers principes (théorie quantique) puis résolue avec une marge d'erreur qui est connue de manière qualitative à l'avance. Si des méthodes par itérations numériques sont utilisées, le but est d'itérer jusqu'à atteindre la précision machine.

La méthode *ab initio* la plus simple de calcul de structure électronique est le schéma Hartree-Fock (HF), dans laquelle la répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte. Seul son effet moyen est inclus dans le calcul. Lorsque la taille de la base est augmentée, l'énergie et la fonction d'onde tendent vers une limite appelée *limite Hartree-Fock*. De nombreux types de calculs, connus sous le nom de méthodes post-Hartree-Fock, commencent par un calcul Hartree-Fock et sont ensuite corrigés pour la répulsion électron-électron, aussi connue comme corrélation électronique.

Lorsque ces méthodes sont poussées vers leurs limites, elles *approchent* de la solution exacte de l'équation de Schrödinger non-relativiste. Si l'on veut obtenir un accord exact avec l'expérience, il est nécessaire d'inclure les termes relativistes et de spin-orbit, les deux n'étant importants uniquement pour les atomes lourds. Dans toutes ces approches, en plus du choix de la méthode, il est nécessaire de choisir une base adéquate. Cette base (au sens mathématique du terme) est un ensemble de fonctions, habituellement centrées sur les différents atomes de la molécule, qui sont utilisées pour étendre les orbitales moléculaires par le postulat de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO).

Les méthodes *ab initio* nécessitent donc d'établir un niveau d'application de la théorie (méthode) et une base. La fonction d'onde Hartree-Fock est une configuration ou un déterminant simple. Dans certains cas, particulièrement dans les processus de ruptures de liaisons chimiques, elle est relativement inadéquate et de nombreuses configurations sont alors nécessaires. Dans ce cas, les coefficients des configurations et les coefficients des fonctions de base sont optimisés de concert.

L'énergie moléculaire totale peut être évaluée comme une fonction de la géométrie moléculaire, c'est-à-dire, en d'autres termes, la surface d'énergie potentielle. Cette surface peut être considérée dans l'étude de dynamiques de réactions. Dans ce cas, les points stationnaires de cette surface permettent de prédire l'existence de différents isomères ainsi que des structures de transitions pour les conversions entre

les différents isomères. Ces propriétés peuvent cependant être déterminées sans la connaissance complète de la totalité de la surface. Dans cette même optique, l'évaluation de quantités thermochimiques dans la limite de précision chimique comme l'enthalpie standard de formation constitue un objectif important. La précision chimique est la précision requise pour effectuer des prédictions théoriques réalistes, et est considérée comme étant de l'ordre de 1 kcal/mol ou 4 kJ/mol.

Afin d'atteindre cette précision, il est parfois nécessaire d'utiliser plusieurs méthodes post Hartree-Fock et d'en combiner les résultats. Ces méthodes sont appelées méthodes composites de chimie quantique.

## 2) Méthodes DFT :

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont souvent considérées comme des méthodes *ab initio* pour la détermination de la structure électronique moléculaire (ou autre), même si les fonctionnelles les plus courantes utilisent des paramètres dérivés de données empiriques, ou de calculs plus complexes. Ceci permet d'affirmer qu'elles peuvent être *aussi* qualifiée de méthodes semi-empiriques. Il est sans doute plus pertinent de les considérer comme une classe à part. En DFT, l'énergie totale est exprimée en termes dépendant de la densité électronique plutôt qu'en termes de fonctions d'onde. Dans ce type de calculs, il y a un hamiltonien approximé et une expression de la densité électronique totale également approximée. Les méthodes DFT peuvent être extrêmement précises pour un coût de calcul faible. Le défaut majeur est, contrairement aux méthodes *ab initio* classiques, il n'existe pas de procédé systématique d'amélioration des méthodes par amélioration de la forme de la fonctionnelle.

Il existe des méthodes (paramétrées) se basant sur une combinaison de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de méthode Hartree-Fock pour la description du terme dit « d'échange ». Ces méthodes, développées depuis 1993[105], sont désignées sous le nom de fonctionnelles hybrides.

Dans le cadre de calculs devant tenir compte d'une dynamique électronique ou ionique (spectre de phonons, excitation, *etc.*), la DFT basée sur la recherche de l'état fondamental du système considéré ne peut convenir, si ce n'est en première approximation. Dans ces cas, des méthodes basées sur la DFT sont utilisées, comme la DFPT ou la TD-DFT.

### 3) Méthodes semi-empiriques et empiriques :

Les méthodes semi-empiriques de chimie quantique sont basées sur un formalisme Hartree-Fock, mais procèdent à de nombreuses approximations et utilisent des paramètres issus de données empiriques. Elles sont très importantes en chimie numérique pour traiter de grands ensembles moléculaires dans lesquels une méthode Hartree-Fock pure sans approximations est trop coûteuse.

L'utilisation de paramètres empiriques peut permettre d'inclure des effets de corrélation dans les méthodes employées. Les méthodes semi-empiriques succèdent à ce qui est parfois appelé des méthodes empiriques dans lesquelles la partie à deux électrons du hamiltonien n'est pas incluse de manière explicite. Pour les systèmes à électrons  $\pi$ , il s'agit de la méthode de Hückel proposée par Erich Hückel, et pour tous les systèmes d'électrons de valence, la méthode de Hückel étendue proposée par Roald Hoffmann.

### 4) Mécanique moléculaire :

Dans de nombreux cas, les systèmes moléculaires importants peuvent être modélisés sans recourir à des calculs de mécanique quantique intégraux. Les simulations de mécanique moléculaire, par exemple, utilisent une simple expression classique pour l'énergie d'un composé, comme celle de l'oscillateur harmonique. Toutes les constantes nécessaires aux calculs doivent être obtenues à partir de données expérimentales ou de calculs *ab initio*.

La banque de données sur les composés utilisés pour la paramétrisation - l'ensemble de paramètres résultant étant appelé champ de force - est cruciale pour la fiabilité des calculs en mécanique moléculaire. Un champ de force paramétré pour une classe spécifique de molécules, comme par exemple les protéines, ne sera sans doute pertinent que lorsqu'il sera utilisé pour décrire des molécules de la même classe.

## IV. Interprétation des fonctions d'ondes moléculaires :

Le modèle « Atoms in Molecules » (AIM) de Richard Bader fut développé dans le but de lier de manière effective l'image en mécanique quantique d'une molécule<sup>30</sup> comme fonction d'onde électronique, à des modèles plus anciens mais plus « visibles » chimiquement parlant comme la théorie de la paire de Lewis ou celle de la liaison de valence. Richard Bader a démontré que ces modèles empiriques très utilisés et pratiques sont connectés avec la topologie de la densité de charge quantique. Cette méthode s'améliore sur la base de l'utilisation des charges de Mulliken.

Il existe une autre possibilité de visualisation dans les systèmes chimiques, appelée fonction de localisation électronique, développée par Becke et Edgecombe[116], normalisée (ses valeurs sont comprises en 0 et 1), basée - schématiquement - sur l'expression de la topologie de la densité électronique (et non plus la densité de charge) qui permet de connaître (entre autres) les surfaces d'isodensité et de comparer les « intensités » des liaisons chimiques entre elles.

#### V. Méthodes de chimie numérique dans les systèmes solides :

Les méthodes de chimie numérique peuvent être appliquées à la résolution de problèmes en physique du solide ou assimilés (interfaces, *etc.*) selon les mêmes approches que pour des systèmes moléculaires, mais avec deux différences remarquables. La première est l'utilisation des différentes symétries spécifiques dans ces ensembles (indiquées par les groupes d'espace) et aussi - et surtout - par un usage intensif des conditions périodiques aux limites. La seconde est la possibilité d'utiliser des fonctions de base complètement délocalisées comme des ondes planes comme alternatives aux fonctions de base centrées sur les atomes des molécules.

La structure électronique d'un cristal est en général décrite par une **structure de bande**, définissant les énergies des orbitales électroniques pour chaque point de la **zone de Brillouin**. Les calculs *ab initio* ou semi-empiriques fournissent les énergies orbitales, donc elles peuvent être par conséquent appliquées pour les calculs de structure de bande. On remarquera que s'il est coûteux en temps de calculer l'énergie d'une molécule, il est plus coûteux encore de la calculer pour la liste complète des points de la zone de Brillouin.

Les calculs peuvent utiliser des méthodes Hartree-Fock, post-Hartree-Fock (comme la théorie de la perturbation de Møller-Plesset au second ordre - MP2), et bien sûr la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Comme pour les molécules, les méthodes employées - générales ou type d'applications au sein d'une application - pour l'étude des systèmes solides dépendent entre autres choses, de la taille des systèmes (influence des lacunes, diffusion, *etc.*) [117] et des propriétés que l'on cherche à étudier (propriétés mécaniques, comparaisons de stabilité thermodynamique, phonons, conductivité électrique, *etc.*).

De nombreuses problématiques ont pu émerger de l'utilisation intensive des méthodes de chimie numérique et en particulier des méthodes DFT, ou plus précisément des lacunes constatées dans les approches des sujets et des comparaisons avec les données expérimentales. Ces problématiques touchent à la fois les aspects

numériques (progression des algorithmes, parallélisation des codes, *etc.*), théoriques (introduction et développement de fonctionnelles de la DFT, pseudo-potentiels, *etc.*) et « expérimentaux » (fiabilité des codes dans leur ensemble, performances machines, *etc.*). Ainsi, par exemple, une des problématiques majeures de la chimie numérique du solide est le traitement des systèmes comportant une part importante de vide (*i.e.* cages, interfaces solide-gaz, *etc.*) par des méthodes d'ondes planes.

#### VI. Dynamique chimique :

Une fois les variables électronique et nucléaire séparées (dans le cas de l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer), dans l'approche dépendante du temps, le paquet d'onde correspondant aux degrés de liberté nucléaires est propagé par l'opérateur d'évolution temporelle associé à l'équation de Schrödinger dépendante du temps (pour un hamiltonien du système complet). Dans une approche basée sur la complémentarité de l'énergie, l'équation de Schrödinger dépendante du temps est résolue en utilisant le formalisme de la théorie de la diffusion. Le potentiel représentant les interactions atomiques est donné par les surfaces d'énergies potentielles. En général, ces surfaces sont liées par le biais des termes de couplage vibronique.

Les méthodes les plus courantes pour effectuer la propagation du paquet d'onde associé à la géométrie moléculaire sont :

- la technique de séparation des opérateurs (*split operator technique* en anglais)
- la méthode multi-configurationnelle dépendante du temps de Hartree (*MultiConfiguration Time-Dependent Hartree* en anglais, MCTDH)
- la méthode semi-classique

La dynamique moléculaire étudie (moyennant l'utilisation des lois du mouvement de Newton) l'évolution temporelle des systèmes, comprenant les vibrations ou le mouvement brownien, par utilisation d'une description mécanique classique. La combinaison de la dynamique moléculaire avec la théorie de la fonctionnelle de la densité conduit à la méthode de Car et Parrinello.

#### VII. Liste de codes de chimie numérique :

Un certain nombre de codes incluent plusieurs méthodes de chimie quantique, et dans certains cas des méthodes de mécanique moléculaire. L'annexe F montre les capacités des codes les plus communs en indiquant les méthodes utilisées dans une ou plusieurs méthodes.

### VIII. Structure d'Alq3 ( $\delta$ -Alq3) à partir de GAUSSIAN :

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique avec pour chacun, des spécificités que nous allons détailler dans ce paragraphe.

Pour le travail de thèse présenté dans ce manuscrit, nous avons essentiellement utilisé le programme GAUSSIAN. (v2003).

Ce logiciel se base sur un processus de calcul itératif analogue à la procédure SCF décrite et utilise une approche dite "fragmentée" de telle sorte que :

- ✓ Le système polyatomique à calculer est construit conceptuellement à partir de fragments qui peuvent être de simples atomes ou des éléments de taille plus importante comme des ligands, des groupes fonctionnels ou des molécules.
- ✓ Les orbitales mono électroniques moléculaires sont calculées comme combinaisons linéaires d'orbitales de fragments.
- ✓ Les analyses de l'énergie de liaison se font en termes de propriétés de fragments, l'énergie totale du système étant référencée par rapport à celle de la somme des fragments.

Il existe d'autres logiciels de chimie quantique, utilisés pour les calculs HF comme présenté dans le tableau ci-dessous : **Les divers logiciels de chimie quantique**[118].

Le tableau (IV.13) rassemble les valeurs des distances interatomiques obtenues après l'optimisation avec logiciel GAUSSIAN :

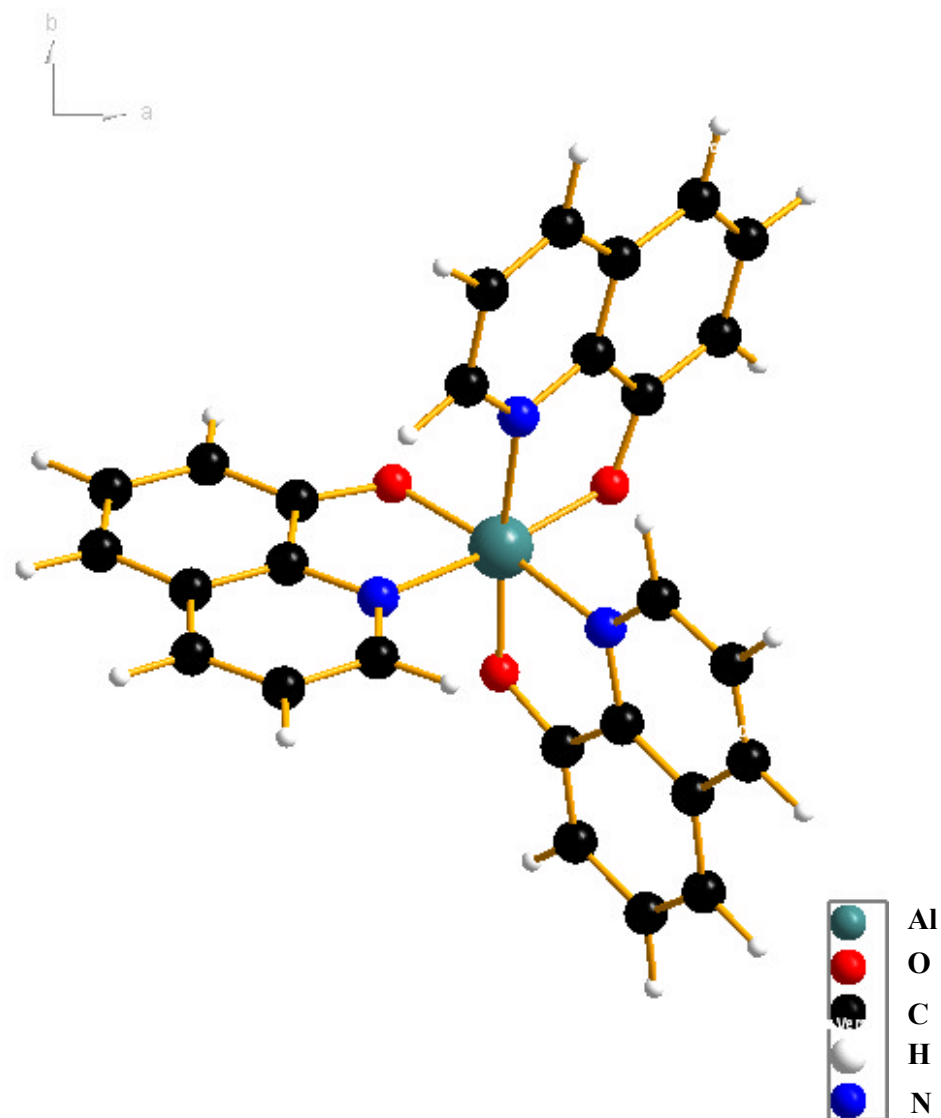
Le tableau (IV.14) : les valeurs des angles obtenues après l'optimisation avec logiciel GAUSSIAN : la méthode utilisée : HF, la base : 6-31G

**Tableau IV.13** : les valeurs distances interatomiques obtenues.

Atome 1	Atome 2	d [Å] theo	Atome 1	Atome 2	d [Å] theo
Al(1)	O(2)	1,826	C(9)	C(4)	1,412
Al(1)	O(1)	1,826	C(4)	C(5)	1,396
Al(1)	O(3)	1,826	C(5)	C(6)	1,424
Al(1)	N(2)	2,12	C(6)	O(1)	1,317
Al(1)	N(3)	2,12	N(1)	C(1)	1,308
Al(1)	N(1)	2,12	C(1)	C(2)	1,408
N(3)	C(19)	1,308	C(2)	C(3)	1,361
C(19)	C(20)	1,408	C(3)	C(4)	1,416
C(20)	C(21)	1,361	C(5)	N(1)	1,363
C(21)	C(22)	1,416	O(2)	C(15)	1,317
C(22)	C(23)	1,396	C(15)	C(16)	1,369
C(23)	N(3)	1,363	C(16)	C(17)	1,407
C(23)	C(24)	1,424	C(17)	C(18)	1,365
C(24)	C(25)	1,369	C(18)	C(13)	1,412
C(25)	C(26)	1,407	C(13)	C(14)	1,396
C(26)	C(27)	1,365	C(14)	C(15)	1,424
C(27)	C(22)	1,412	C(15)	O(2)	1,317
C(22)	C(23)	1,396	C(14)	N(2)	1,363
O(3)	C(24)	1,317	N(2)	C(10)	1,308
O(1)	C(6)	1,317	C(10)	C(11)	1,408
C(6)	C(7)	1,369	C(11)	C(12)	1,361
C(7)	C(8)	1,407	C(12)	C(13)	1,416
C(8)	C(9)	1,365	N(1)	C(1)	1,308

Tableau IV.14 : les valeurs des angles obtenues l'optimisation.

les angles	Les valeurs [°]theo	les angles	Les valeurs [°]theo
O(1)-Al(1)-N(1)	81,2	C(19)-C(20)-C(21)	119,5
Al(1)-N(1)-C(1)	13,9	C(20)-C(21)-C(22)	120,1
N(1)-C(1)-C(2)	121,7	C(21)-C(22)-C(23)	116,5
C(1)-C(2)-C(3)	119,5	C(22)-C(23)-N(3)	122,5
C(2)-C(3)-C(4)	120,1	N(3)-C(23)-C(24)	115
C(3)-C(4)-C(5)	116,5	C(23)-C(24)-C(25)	117,2
C(4)-C(5)-N(1)	122,5	C(24)-C(25)-C(26)	120,6
C(5)-N(1)-Al(1)	108,1	C(25)-C(26)-C(27)	122,4
N(1)-Al(1)-O(2)	90	C(26)-C(27)-C(22)	118,7
Al(1)-O(2)-C(15)	119,4	C(27)-C(22)-C(23)	118,6
O(2)-C(15)-C(16)	126,8	Al(1)-O(3)-C(24)	119,4
C(15)-C(16)-C(17)	120,6	Al(1)-O(1)-C(6)	119,4
C(16)-C(17)-C(18)	122,4	O(1)-C(6)-C(7)	126,8
C(17)-C(18)-C(13)	118,7	C(6)-C(7)-C(8)	120,6
C(18)-C(13)-C(14)	118,5	C(7)-C(8)-C(9)	122,4
C(13)-C(14)-C(15)	122,5	C(8)-C(9)-C(4)	118,7
C(14)-C(15)-O(2)	116	C(9)-C(4)-C(5)	118,5
C(13)-C(14)-N(2)	122,5	C(4)-C(5)-C(6)	112,5
C(14)-N(2)-Al(1)	108,2	C(5)-C(6)-O(1)	116
C(14)-N(2)-C(10)	119,7	C(23)-N(3)-C(19)	119,7
N(2)-C(10)-C(11)	121,7	C(22)-C(23)-C(24)	122,5
C(10)-C(11)-C(12)	119,5	C(27)-C(22)-C(21)	124,9
C(11)-C(12)-C(13)	120,1	C(5)-N(1)-C(1)	119,7
C(12)-C(13)-C(14)	116,5	C(15)-C(14)-N(2)	115
C(12)-C(13)-C(18)	124,9	N(2)-Al(1)-N(1)	88,2
O(2)-Al(1)-O(3)	100,1	O(1)-Al(1)-N(2)	169,3
O(1)-Al(1)-O(3)	100,1	O(1)-Al(1)-N(3)	90
O(2)-Al(1)-O(1)	100,1	O(3)-Al(1)-N(3)	81,2
N(2)-Al(1)-N(3)	88,2	N(2)-Al(1)-O(3)	90
N(3)-C(19)-C(20)	121,7	N(2)-Al(1)-O(2)	81,2



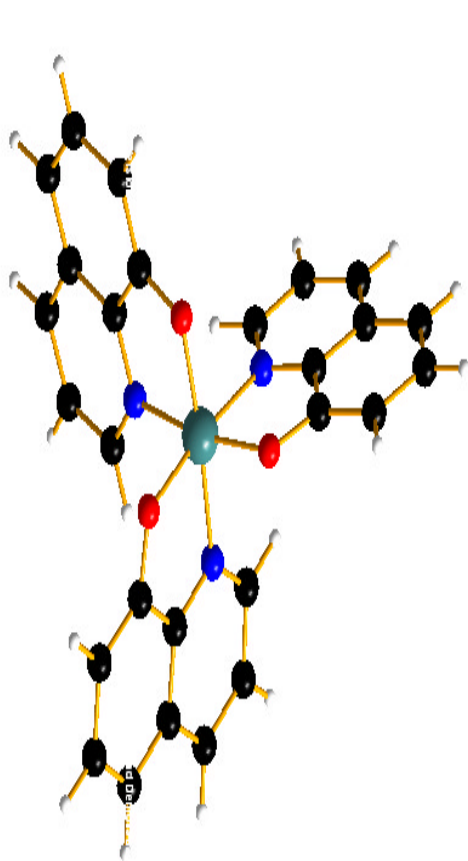
**Figure IV.1:** La structure de l'Alq3 obtenu après l'optimisation avec GAUSSIAN

### IX. Résultats et discussion :

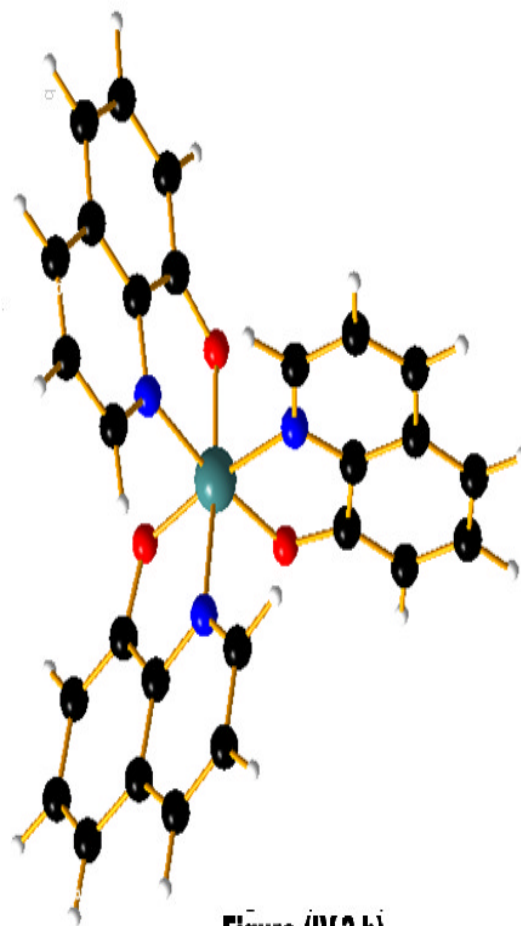
On peut remarquer que la moyenne des valeurs des angles et valeurs des distances obtenues avec GAUSSIAN sont plus proches de celles trouvées expérimentalement avec précision (1/100).

La différence est probablement due à :

- ✓ La difficulté d'affiner les paramètres de déplacement atomique. Ces derniers sont devenus mal définis et non valides physiquement à cause des erreurs systématiques.
- ✓ La molécule est optimisée en cas isolé et à la température ambiante, contrairement à la l'expérience (20 degré).



**Figure (IV.2.a)**



**Figure (IV.2.b)**

**Figure (IV.2.a et b) :** Comparaison entre résultat expérimental et résultat théorique



# ***Conclusion***

La molécule  $\text{Alq}_3$  suscite de plus en plus d'intérêt au près des industriels en raison de ses nombreuses applications dans le domaine de la catalyse, l'adsorption et l'émission comme tamis moléculaire.(photoluminescence)

Le travail présenté dans ce mémoire nous a permis d'étudier la structure d'une organométallique synthétisée et par conséquent de déterminer les distances et les angles de liaison.

Nous avons pu voir que l'affinement de structure à partir de la diffraction des rayons X exige tout d'abord un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction du matériau à étudier, suivi d'un traitement approprié des données. En utilisant les programmes TREOR, ITO et DICVOL, nous avons pu déterminer les paramètres de la maille et par la suite indexer le diffractogramme.

Les résultats de l'indexation confirment bien que la tri(8-hydroxyquinoléine) aluminium cristallise dans le système Triclinique de groupe d'espace  $P\bar{1}$  dont les paramètres de maille sont:

$$a = 13.246\text{\AA}, b = 14.4057\text{\AA}, c = 6.1712\text{\AA}.$$

Nous avons réalisé un affinement de structure de la tri(8-hydroxyquinoléine) aluminium en utilisant la méthode de Rietveld au moyen du programme X'Pert plus, les résultats obtenus nous ramènent à dire que :

-Les facteurs de confiance jugeant la qualité de l'affinement  $R_p$ ,  $R_{exp}$ ,  $R_{wp}$  et  $R_b$  de valeurs respectives 0.018%, 2.257%, 0.050% et 0.010% sont satisfaisants.

-La moyenne des distances interatomiques est proche de la valeur calculée à partir des rayons ioniques.

-Il est à noter que lors du premier Round Robin [86] sur la méthode de Rietveld, les échantillons étudiés étaient la tri(8-hydroxyquinoléine) aluminium phase  $\delta$ - $\text{Alq}_3$ .(est un isomère)

la tri(8-hydroxyquinoléine) aluminium est tout simplement un problème trop gros pour un diffractomètre conventionnel à faible résolution.

-Il existe deux aspects distincts de la chimie numérique :

- les études menées pour trouver un point de départ pour une synthèse de laboratoire, ou pour expliciter des résultats expérimentaux, comme la position et la source des pics spectroscopiques.
- les études menées pour prédire la possibilité d'existence pour des systèmes inconnus ou d'explorer des mécanismes réactionnels qui ne peuvent être étudiés par des moyens expérimentaux.

Les résultats obtenus sont fort prometteurs et ouvrent des perspectives intéressantes notamment pour la résolution structurale sur poudres. Pour ce faire, il est primordial de choisir un logiciel performant et d'améliorer la collecte des données.



## ***Bibliographie***

- 
- [1] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71 (1969).
- [2] D. K. Smith. Computer analysis of diffraction data in *Reviews in Mineralogy Modern Powder diffraction*, Ed. D. L. Bish & J. E. Post, Miner. Soc. Amer. 20, 183-216 (1989).
- [3] A. Le Bail. *Mater sci.Forum.* 65-70, 378-381 (2001)
- [4] A. C. Larson & R. B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory n° LAUR-86-748 (2000).
- [5] S. Pagola & P. W. Stephens. *Mater. sci. Forum.* 40, 321 (2000)
- [6] C. J. Rodriguez. Abstracts of satellite Meeting on powder diffraction of the XVth IUCr Congress. Toulouse, France, 127-128 (1990).
- [7] Koninklijke. Philips Electronics N. V Program for crystallography and Rietveld analysis, Version 1.0 (1999).
- [8] M. Guymont. *Structure de la matière. Atomes, liaisons chimiques et cristallographie*, Belin. 405 (2003).
- [9] P. Becker. *Computing in Crystallography*. Bangalore, India. 3, 01-3, 24 (1980).
- [10] F. Hamzaoui & N. Bettahar. *Cristallographie cours et exercices*, Elbayane. Alger (2001)
- [11] F. Boucher. *Formation permanente : Diffraction par les matériaux polycristallins*. Nantes (1999).
- [12] A. J. C. Wilson. *International Tables for crystallography, C, Mathematical, Physical and chemical Tables*. Dordercht: IUCr / Kluwer (1992)
- [13] R. Jenkins & R. L. Snyder. *Introduction to X-ray powder diffractometry chemical analysis*, 138 (1996).
- [14] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer & P. Scardi, Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. cryst.* 32, 36-50 (1999).
- [15] J. Pannetier, *Powder diffraction techniques. Neutrons and synchrotron radiation for condensed matter studies, 1, theory, Instruments and Method*. phys. spinger-verlag. 207 (1994).
- [16] J. Pannetier. *Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons par les poudres*. Formation permanente du CNRS, Nantes (1995).

- [17] J. I. Longford, D. Louer. Powder diffraction. Rep. Prog. Phys. 59, 131 (1996).
- [18] N. Tancret. Détermination de structures ab-initio par diffraction X sur poudre: application à quelques oxydes, thèse, université de Lille (1995).
- [19] C. Caglioti, A. Paoletti & F. Ricci, Nuclear Instruments. 3, 223-228 (1958).
- [20] Ch. Muller. Transition ordre-désordre et conductivité anionique dans les composés  $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_{11}$ , thèse, université J. Fourier-Grenoble1 (1996).
- [21] G. K. Wertheim, M. A. Buther, D. N. Buchana. Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shape. Rer. Sci. Instrum 45, 1369 (1974).
- [22] J. B. Hastings, W. Thomlimson, D. E. Cox, Synchrotron X-ray powder diffraction, J. Appl. Cryst. 17, 85 (1984)
- [23] R. A. Young, D. B. Wiles, Profile shape functions in Rietveld refinements, J. Appl. Cryst. 15, 430 (1982).
- [24] A. Guinier. Theorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris (1956).
- [25] E. F. Bertant. Raie de Debye Scherrer et répartitions des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines, Acta. Cryst. 3, 14 (1950).
- [26] E. Jansen, W. Schafer & G. Will. Profile fitting and the two-stage method in neutron . Powder diffractometry for structure and texture analysis. J. Appl. Cryst. 21, 228-239 (1988).
- [27] G. S. Pawley. Unit cell refinement from powder diffraction scans, J. Appl. Cryst. 14, 357-361 (1981).
- [28] J. Rius, J. Sané, C. Miravittles, J. M. Amigo, M. M. Reventos & D. Louer. Determination of crystal structures from powder diffraction data by direct methods: Extraction of integrated intensities from partially overlapping Bragg reflections. Anales de Quimica Int. Springer-verlag Iberica, 92, 223-227 (1996).
- [29] A. Le Bail, H. Duroy & J. L. Fourquet. Ab initio structure determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by X-ray powder diffraction. Mat. Res. Bull. 23, 447-452 (1988).
- [30] A. Le Bail. Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating full pattern profile fitting in accuracy in powder diffraction II, NIST Special Publication 846 (1992).
- [31] R. J. Hill & R. X. Fisher. Profile refinement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis, J. Appl. Cryst. 23, 462-468 (1990).
- [32] E. Janssen, W. Schafer & G. Will. R values in analysis of powder diffraction

- data using Rietveld refinement, *J. Appl. Cryst.* 27, 492-496 (1994).
- [33] Yu. G. Andreev. The use of the Serial correlation concept with figure of merit function for powder diffraction profile fitting. *J. Appl. Cryst.* 27, 288-297 (1994).
- [34] P. M. DeWolff, J. M. Taylor & W. Parrish. Experimental study of effect of crystalline size statistics on X-ray . Diffractometer intensities. *J. Appl. Phys.* 30, 63-69 (1959).
- [35] D. K. Smith. Particle statistics and whole-pattern methods in quantitative X-ray powder diffraction analysis. *Adv. X-ray Analysis.* 35, 1-15 (1992).
- [36] W. H. Zachariasen, *Theory of X-ray diffraction in crystals*, New York (1967).
- [37] R. Ouahes. *Eléments de radiocristallographie*, Office des publications universitaires, Alger (1995)
- [38] T. M. Sabin. Extraction in polycrystalline materials. *Aust. J. Phys.* 38, 507 (1985).
- [39] J. P. Cline & R. L. Snyder. The effect of extraction on X-ray powder diffraction intensities. *Adv X-ray Anal.* 30, 447-456 (1987).
- [40] J. P. Cline, M. D. Vaudin, J. E. Blendell, C. A. Handwerker, R. Jiggets, K. J Bowman & N. Medendorp. Texture measurement of Sintered alumina using the March-Dollase function. *Advances in X-ray analysis.* 37, 473-478 (1994).
- [41] W. A. Dollase. Correction of intensities for preferred in powder diffractometry: application of the March model, *J. Appl. Cryst.* 19, 267-272 (1986).
- [42] J. W. Richardson. Background modeling in Rietveld analysis in the Rietveld Method, IUCr monographs on crystallography, University press, Oxford 5, 102-131 (1993).
- [43] P. Riello, G. Fagherazzia, D. Clemente & P. Canton. X-ray Rietveld analysis with a physically based background, *J. Appl. Cryst.* 28, 115-120 (1995).
- [44] R. J. Hill. The background in X-ray powder diffractograms a case study of Rietveld analysis of minor phases using Ni-filtred and graphite-monochromated radiation, *Powder diffraction.* 7, 63-70 (1992).
- [45] J. F. Berar & G. Baldinozzi. Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction, *J. Appl. Cryst.* 26, 128-129 (1993).
- [46] L. W. Finger, D. E. Cox & A. P. Jephcoat. A correction for powder diffraction asymmetry due to axial divergence, *J. Appl. Cryst.* 27, 892-900

- (1994).
- [47] M. A. Aranda, E. R. Losilla, A. Cabeza & S. Bruque. Effective correction of peak asymmetry: Rietveld refinement of high-resolution synchrotron powder data of  $\text{Li}_{1.8}(\text{Hf}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})(\text{PO}_4)$ , *J. Appl. Cryst.* 31, 16-21 (1998).
- [48] C. E. Matulis & J. C. Taylor. A theoretical model for the correction of intensity aberrations in Bragg-Brentano X-ray diffractometers detailed description of the algorithm, *J. Appl. Cryst.* 26, 351-356 (1993).
- [49] K. D. Rouse, M. J. Cooper, E. J. York & A. Chakera. Absorption corrections for neutron diffraction. *Acta Cryst. A* 26, 682-691 (1970).
- [50] C. J. Sparks, K. Kumar, E. D. Specht, P. Zschack & G. E. Ice. Effect of powder sample granularity on fluorescent intensity and on thermal parameters in X-ray diffraction Rietveld analysis, *Adv. X-ray Anal.* 35, 57-60 (1991)
- [51] H. Hermann and M. Ermrich. Microabsorption correction of X-ray intensities diffracted by multiphase powder specimen *Powder diffraction.* 4, 189-195 (1989).
- [52] W. Pitschke, H. Hermann & N. Mattern. Micro-absorption of scattered X-ray and its dependence on incidence angle in the non symmetric reflection case, *J. Appl. Cryst.* 26, 132-134 (1993).
- [53] G. W. Brindley. The effect of grain of particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methodes, *Phil. Mag.* 36, 347-369 (1945).
- [54] L. Smart, E. Moore. *Introduction à la chimie du solide*, Masson, Paris (1997).
- [55] Colle, M; Gmeiner, J: Thermal and structural properties of the organic electroluminescent material tris(8-hydroxyquinoline)aluminium(Alq3)(2003).
- [56] W. M. Meier. *Molecular sieves*, Soc. of chem. Ind, Londres, 10 (1968).
- [57] Braum, M; Gmeiner, J; Tzolov, M; Coelle, M: A new crystalline phase of the electroluminescent material(Alq3)(2003).
- [58] W. M. Meier. & D. H. Olson. *Atlas of zeolite structure types*, Butterworths (1987).
- [59] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson & W. M. Meier, *Nature* 272, 437 (1978)
- [60] Y. Oramoto, M. Orgawa, A. Maezawa, T. Imanka, *J. catal.* 112, 427 (1988).

- 
- [61] N. Y. chen, R. L. Goring, H. R. Ireland, T. R. Stein, *oil Gas J.* 75, 165 (1977).
- [62] N. Y. chen, W. W. Keading, F. G. Dwyer, *J. Am. chem. Soc.* 101, 6783 (1979).
- [63] W. W. Keading, C. Chu, L. B. Young, B. Weinstein, S. A. Butter, *J. catal.* 67, 159 (1981).
- [64] C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. catal.* 47, 249 (1977).
- [65] P. B. Weisz, *Pure Appl. chem.* 52, 2091 (1980).
- [66] H. Nakamoto, H. Takahashi, *chem. Lett.* 12, 1739 (1981).
- [67] J. L. Guth, P. Caultet, *J. chim. phys.* 83, 155 (1986).
- [68] E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom, *Appl. catal.* 1, 201 (1981).
- [69] Z. Gabelica, N. Blom, E. G. Derouane, *Appl. catal.* 5, 227 (1983).
- [70] E. Naritta, *J. Crystal. Growth* 78, 1 (1986).
- [71] J. P. Verduij, to exxon chemical Patents Inc (1997).
- [72] A. Le Bail & L. M. D. Cranswick CPD. Newsletter 25, 7-9 (2001)
- [73] D. Louer. Automatic indexing procedures and applications, 92-104 in accuracy in powder Diffraction II, NIST special publication 846 (1992).
- [74] D. Louer & R. Vargas. Indexation automatique des diagrammes de poudres par dichotomies successives. *J. Appl. Cryst.* 15, 542-545 (1982).
- [75] R. Shirley. Measurement and analysis of powder data from single solid phases in methods and application in crystallographic computing, Hall & Ashida. 414 - 437 (1984).
- [76] P. E Werner, L. Ericsson & M. Westdahl. TREOR, a semi- exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *J. Appl. cryst.* 18, 367-370 (1985).
- [77] J. M. Visser. A fully automatic program for finding the unit cell from powder data. *J. Appl. cryst.* 2. 89-95 (1969).
- [78] A. Boultif & D. Louer. Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by the successive dichotomy method. *J. Appl. Cryst.* 24, 987-993 (1991).
- [79] C. Baerlocher. Restraints and constraints in Rietveld refinement in the Rietveld method, Young, IUCr Monographs on crystallography 5, Oxford University press 186-196 (1993).
- [80] Y. Yokomori, Satoru Idaka. *J. Appl. Microporous and mesoporous materials.*

- 28, 405 - 413 (1999).
- [81] A. Alberti & G. Cruciani. Zeolites. 19, 323 - 325 (1997)
- [82] D. H. Olson, G. T. Kokotailo & S. L. Lawton, J. Phys. Chem. 85, 15 (1981)
- [83] R. T. Barradas. Diagramme de phases, Structure et propriétés magnétiques des composés  $Zn(AgIn)_{2z}Te_2$  et  $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ . thèse, Université de Lille (1995).
- [84] R. J. Hill & C. J. Howard. Quantitative phase analysis from powder diffraction data using the Rietveld method, J. Appl. Cryst. 20, 467 (1987).
- [85] R. J. Hill & C. J. Howard. A computer program for Rietveld analysis of fixed wavelength X- ray and neutron diffraction patterns, Australian Atomic Energy Commission Research Report M112, (1986).
- [86] Hill & Cranswick, J. appl. Cryst. 27, 802 - 844 (1994).

#### **Les références non citées dans le texte**

- [87] N. Broll, A. Cornet & J. P. Quisefit. Rayons X et matière. Colloque RX 95, Strasbourg (1996).
- [88] J. P. Eberhart. Analyse structurale et chimique des matériaux. Dunod, Paris (1997).
- [89] M. Guymont. Structure de la matière. Belin, Paris (2003).
- [90] F. Hamzaoui. Etude par diffraction des rayons X et calcul semi empirique des grandeurs électrostatiques moléculaires du composé 3-Methyl-4-Nitropyridine N Oxyde (POM), thèse. Université de Lille (1995).
- [91] Digamber G Porob, T N Guru Row. Ab initio structure determination via powder x-ray diffraction, Proc. Indian Acad. Sci. 113, 435 - 444 (2001).
- [91] G. P. Digamber, T N Guru Row, Proc. Indian Acad. Sci., 113 435-444 (2001).
- [92] S. Houhenia, Synthèse par les méthodes de la chimie douce du  $TiO_2(B)$  et détermination de sa structure cristalline, thèse, Université de Constantine (1999).
- [93] N. Benchiheub, Synthèse du composé  $K_{2.3}Fe_{2.3}Ti_{5.7}O_{16}$  et étude de ses propriétés structurales, thèse. Université de Constantine (2001).
- [94]
- [95] Un exemple de cette dualité peut être vu dans l'article suivant : E. Betranhandy, S. Matar, « Matériaux ultra-durs : généralités et démarche prospective », dans *L'actualité chimique*, vol. 294, février 2006, p. 16

- [96] S.J. Smith, B.T. Sutcliffe, « *The development of Computational Chemistry in the United Kingdom* », dans *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 70, 1997, p. 271 - 316
- [97] Henry F. Schaefer III, *The electronic structure of atoms and molecules*, Addison-Wesley Publishing Co., 1972, 146 p.
- [98] S.F. Boys, G.B. Cook, C.M. Reeves, I. Shavitt, « *Automatic fundamental calculations of molecular structure* », dans *Nature*, n° 2, 1956, p. 1207
- [99] W.G. Richards, T. E. H. Walker et R. K. Hinkley, *A bibliography of ab initio molecular wave functions*, Clarendon Press
- [100] Henry F. III Schaefer, *Quantum Chemistry*, Clarendon Press
- [101] ↑ A. Streitwieser, J.I. Brauman et C.A. Coulson, *Supplementary Tables of Molecular Orbital Calculations*, Pergamon Press, 1965
- [102] Norman Allinger, « Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms », dans *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, 1977, p. 8127-8134
- [103] *Computers and Their Role in the Physical Sciences*, Routledge, 1970
- [104] *Reviews in Computational Chemistry* vol 1, preface [archive]
- [105] A.D. Becke, « *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories* », dans *J. Chem. Phys.*, vol. 98, 1993, p. 1372–1377 [lien DOI [archive]]



# ***Annexes***

## ANNEXE A

**Table 1**2Theta values, calculated and observed relative intensities of unassigned peaks

2Theta	d-spacing	Icalc.	Iobs.
23.849	3.72802	0	1000
25.345	3.51122	0	259
43.948	2.05858	0	204

**Table 2**Relevant parameters of the analysis of sigma-alq3***Bibliographic data******Measurement parameters***

Divergence slit/°	1.000
Scan-range, step size (2Theta)/°	4.963 - 99.933, 0.010
Scan time per step/ s	1.00

Radiation Cu K $\alpha$ 1***Global parameters***

Number of phases 1

***Structure and profile data***

Lattice parameters

a/Å	13.243400
b/Å	14.411700
c/Å	6.175900
$\alpha$ /°	88.644997
$\beta$ /°	95.841003
$\gamma$ /°	113.908997
V/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1071.790

**Table 3**Indices, 2Theta values, calculated and observed relative intensities of  $\delta$ -alq3

h	k	l	2Theta	d-spacing	Icalc.	Iobs.
0	1	0	6.703	13.17576	0	623
1	0	0	7.328	12.05304	0	915
1	-1	0	7.671	11.51530	0	1000
1	1	0	11.780	7.50666	0	142
0	2	0	13.430	6.58788	0	304
0	0	1	14.402	6.14516	0	105
2	0	0	14.687	6.02652	0	55
2	-2	0	15.377	5.75765	0	195
1	0	-1	15.495	5.71416	0	240
1	-1	-1	15.778	5.61214	0	155
0	1	1	16.016	5.52943	0	285
1	0	1	16.832	5.26298	0	117
1	2	0	17.753	4.99191	0	181
1	-3	0	18.473	4.79909	0	425

**ANNEXES**

---

1	-2	-1	18.681	4.74610	0	42
1	1	1	19.315	4.59166	0	81
2	0	-1	19.542	4.53895	0	274
3	-1	0	20.313	4.36835	0	110
3	-2	0	20.696	4.28834	0	29
2	0	1	21.658	4.09992	0	135
3	0	0	22.107	4.01768	0	27
1	2	1	23.566	3.77211	0	571
3	-1	-1	23.712	3.74933	0	820
2	-3	1	25.060	3.55061	0	488
3	0	-1	25.203	3.53073	0	239
3	1	0	25.647	3.47066	0	39
3	-3	-1	26.347	3.37992	0	42
2	2	-1	26.882	3.31390	0	79
0	4	0	27.048	3.29394	0	17
4	-3	0	28.305	3.15050	0	76
2	2	1	28.749	3.10276	0	147
0	0	2	29.038	3.07258	0	83
1	0	-2	29.235	3.05237	0	41
4	-2	-1	29.441	3.03145	0	212
4	0	0	29.623	3.01326	0	33
4	-1	-1	29.807	2.99503	0	119
0	1	2	29.962	2.97990	0	33
1	-1	2	30.688	2.91099	0	50
3	-4	1	31.701	2.82032	0	53
2	-2	-2	31.866	2.80607	0	11
4	-4	-1	33.262	2.69139	0	21
2	-5	1	34.733	2.58073	0	54
5	-1	-1	36.535	2.45743	0	29
2	4	-1	38.113	2.35924	0	26
4	-5	1	38.936	2.31125	0	49
2	2	2	39.208	2.29583	0	25
2	-4	2	39.456	2.28200	0	26
4	0	-2	39.683	2.26948	0	45
3	3	1	39.858	2.25988	0	12
6	-3	0	41.115	2.19368	0	54
3	-6	1	41.277	2.18540	0	67
3	-4	2	41.497	2.17436	0	22
6	-3	-1	42.285	2.13563	0	29
6	-4	-1	43.303	2.08775	0	54
1	-5	2	43.570	2.07559	0	38
1	4	2	43.812	2.06467	0	40
1	6	0	44.813	2.02084	0	25
3	-5	2	45.030	2.01163	0	16
5	0	-2	45.366	1.99748	0	40
4	2	-2	45.892	1.97583	0	31
4	1	2	46.730	1.94233	0	56
6	-6	0	47.327	1.91922	0	38
5	1	-2	48.197	1.88655	0	34
6	-6	-1	48.504	1.87536	0	75

3	-6	2	49.397	1.84351	0	17
7	-2	-1	49.656	1.83450	0	16
7	-1	0	50.559	1.80383	0	20
2	-8	1	53.615	1.70800	0	14
3	1	3	54.003	1.69666	0	7
6	-4	2	54.437	1.68415	0	20
4	5	0	54.739	1.67555	0	12
8	-4	0	55.834	1.64526	0	36
6	2	1	56.366	1.63100	0	36
7	-7	-1	56.707	1.62200	0	13
5	-2	3	59.951	1.54173	0	26
2	-4	-4	65.119	1.43132	0	29
3	-3	4	67.401	1.38831	0	11
10	-8	-4	99.235	1.01124	0	61
7	-14	-1	99.388	1.01010	0	39

## ANNEXE B

**Table 1**

Relevant parameters of the Rietveld analysis of  $\delta$ -alq3mol

***Bibliographic data***

***Measurement parameters***

Divergence slit/ °	1.000
Scan-range, step size (2Theta)/ °	5.000 - 89.960, 0.030
Scan time per step/ s	1.00

Radiation Cu  $K\alpha$

***Global parameters***

Number of phases	1
Number of variables	16
Zero point	0.000003(3)
Profile fit	Pseudo-Voigt
Background	refined

***Structure and profile data***

Formula sum	Al <sub>2.00</sub> O <sub>6.00</sub> N <sub>6.00</sub> C <sub>54.00</sub> H <sub>36.00</sub>
Formula mass/ g/mol	918.88
Density (calculated)/ g/cm <sup>3</sup>	1.42
F(000)	476.00
Weight fraction/ %	100.000000
Space group (No.)	P -1 (2)

## ANNEXE C

## Lattice parameters

a/Å	13.246135(3)
b/Å	14.405794(3)
c/Å	6.171227(1)
$\alpha/^\circ$	88.67197(2)
$\beta/^\circ$	95.80759(2)
$\gamma/^\circ$	113.88386(1)
V/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1071.028
Coefficients for peak FWHM	
U	0.000000
V	0.000000
W	0.039993(2)
Preferred orientation	110
Preferred orientation parameter	0.999978(8)
Asymmetry parameter	0.00001(1)
Peak shape	
parameter 1	0.59998(3)
parameter 2	0.000000
parameter 3	0.000000
R (expected)/ %	2.257
R (profile)/ %	0.018
R (weighted profile)/ %	0.050
R (Bragg)/ %	0.010
GOF	0.000
d-statistic	0.872

## ANNEXE D

**Table 3**Indices, 2Theta values, calculated and observed relative intensities of  $\delta$ -alq3mol

h	k	l	2Theta	d-spacing	Icalc.	Iobs.
0	1	0	6.706	13.16968	1000	1000
1	0	0	7.330	12.05061	527	527
1	-1	0	7.676	11.50757	251	251
1	1	0	11.782	7.50538	612	612
1	-2	0	12.429	7.11602	475	475
0	2	0	13.436	6.58484	53	53
2	-1	0	13.450	6.57812	16	16
0	0	1	14.418	6.13838	118	118
2	0	0	14.690	6.02530	4	4
2	-2	0	15.387	5.75378	145	145
1	0	-1	15.516	5.70634	153	153

**ANNEXES**

---

0	1	-1	15.796	5.60585	80	80
1	-1	-1	15.806	5.60248	154	154
0	1	1	16.036	5.52250	192	192
1	0	1	16.841	5.26017	210	210
1	-1	1	16.884	5.24702	128	128
1	2	0	17.758	4.99067	10	10
1	1	-1	17.967	4.93308	3	3
1	-3	0	18.485	4.79596	2	2
2	1	0	18.493	4.79400	145	145
1	-2	-1	18.712	4.73832	12	12
2	-1	-1	18.746	4.72970	5	5
1	1	1	19.328	4.58875	15	15
0	2	-1	19.561	4.53449	179	179
2	0	-1	19.565	4.53359	86	86
2	-3	0	19.602	4.52523	2	2
0	2	1	19.951	4.44686	24	24
0	3	0	20.212	4.38989	40	40
3	-1	0	20.320	4.36683	32	32
2	0	1	21.663	4.09908	41	41
3	0	0	22.112	4.01687	17	17
1	2	-1	22.297	3.98390	8	8
2	1	-1	22.499	3.94864	4	4
3	-3	0	23.169	3.83586	4	4
1	-3	-1	23.305	3.81380	10	10
1	2	1	23.582	3.76963	16	16
2	2	0	23.690	3.75269	10	10
1	-3	1	23.736	3.74558	96	96
3	-1	-1	23.742	3.74456	27	27
3	-2	-1	24.158	3.68111	55	55
1	3	0	24.204	3.67413	254	254
2	1	1	24.515	3.62820	27	27
0	3	-1	24.681	3.60425	16	16
1	-4	0	24.965	3.56382	5	5
2	-4	0	25.007	3.55801	3	3
2	-3	1	25.065	3.54994	59	59
0	3	1	25.150	3.53814	70	70
3	0	-1	25.227	3.52739	52	52
3	1	0	25.651	3.47015	129	129
3	-1	1	26.210	3.39731	9	9
2	2	-1	26.896	3.31223	3	3
0	4	0	27.061	3.29242	8	8
4	-2	0	27.089	3.28906	43	43
3	-4	0	27.176	3.27874	25	25
4	-1	0	27.549	3.23518	31	31
1	3	-1	27.682	3.21993	42	42
4	-3	0	28.321	3.14867	26	26
3	-3	1	28.369	3.14352	26	26
2	-4	-1	28.489	3.13056	16	16
1	-4	-1	28.837	3.09351	11	11
1	3	1	28.878	3.08923	158	158

## ANNEXES

---

0	0	2	29.071	3.06919	27	27
1	0	-2	29.274	3.04836	28	28
2	-4	1	29.470	3.02854	94	94
4	-2	-1	29.478	3.02773	19	19
2	3	0	29.609	3.01459	7	7
4	0	0	29.629	3.01265	23	23
0	1	-2	29.735	3.00210	34	34
4	-1	-1	29.838	2.99200	27	27
3	2	0	30.371	2.94065	1	1
1	-1	2	30.710	2.90899	179	179
3	1	1	30.715	2.90849	19	19
1	0	2	30.750	2.90527	2	2
1	4	0	30.892	2.89232	67	67
2	-5	0	31.043	2.87858	6	6
4	-4	0	31.061	2.87689	8	8
1	-2	-2	31.270	2.85818	4	4
4	0	-1	31.719	2.81877	17	17
2	-2	-2	31.922	2.80124	5	5
1	-2	2	32.174	2.77991	75	75
3	-5	0	32.201	2.77765	35	35
2	3	-1	32.211	2.77676	2	2
0	2	2	32.397	2.76125	20	20
4	-1	1	32.562	2.74762	2	2
3	2	-1	32.639	2.74135	4	4
4	-3	1	33.108	2.70354	42	42
2	1	-2	33.236	2.69347	7	7
4	-4	-1	33.310	2.68765	19	19
1	2	-2	33.372	2.68277	14	14
2	-1	2	33.399	2.68065	7	7
1	4	-1	33.678	2.65909	23	23
3	-1	-2	33.904	2.64190	17	17
2	3	1	33.927	2.64018	7	7
0	5	0	34.010	2.63394	9	9
5	-2	0	34.018	2.63327	27	27
2	-2	2	34.149	2.62351	26	26
3	-2	-2	34.264	2.61499	15	15
2	-3	-2	34.360	2.60790	4	4
1	-3	-2	34.368	2.60726	3	3
5	-3	0	34.421	2.60342	7	7
4	0	1	34.425	2.60307	7	7
2	-5	1	34.743	2.57998	10	10
3	-5	-1	34.766	2.57834	1	1
1	4	1	34.802	2.57574	47	47
3	2	1	34.870	2.57092	5	5
4	1	-1	34.899	2.56883	9	9
1	-5	-1	34.926	2.56689	5	5
3	0	-2	34.935	2.56628	8	8
1	-3	2	34.973	2.56359	2	2
4	-5	0	34.991	2.56231	41	41
5	-1	0	35.003	2.56141	9	9

**ANNEXES**

---

4	-4	1	35.459	2.52951	10	10
5	-2	-1	35.676	2.51462	12	12
2	4	0	35.961	2.49533	12	12
3	-3	-2	35.977	2.49429	1	1
0	3	2	36.002	2.49259	2	2
5	-3	-1	36.118	2.48486	16	16
5	-4	0	36.169	2.48147	2	2
4	-5	-1	37.082	2.42243	6	6
3	1	-2	37.255	2.41163	1	1
0	5	1	37.385	2.40354	1	1
2	-6	0	37.475	2.39798	3	3
3	-1	2	37.477	2.39785	1	1
4	2	0	37.490	2.39700	4	4
4	1	1	37.511	2.39572	10	10
3	3	-1	37.787	2.37885	12	12
3	-6	0	37.900	2.37201	11	11
2	-4	-2	37.948	2.36916	1	1
5	-2	1	38.519	2.33531	15	15
1	-6	0	38.572	2.33223	2	2
3	0	2	38.635	2.32857	8	8
5	0	-1	38.711	2.32421	20	20
1	-4	2	38.855	2.31588	4	4
3	-4	-2	38.889	2.31398	16	16
4	-3	-2	39.045	2.30507	16	16
1	3	2	39.084	2.30284	1	1
4	2	-1	39.104	2.30170	15	15
2	2	2	39.234	2.29437	3	3
2	-4	2	39.468	2.28134	5	5
2	4	1	39.720	2.26744	9	9
0	4	-2	39.723	2.26725	2	2
4	0	-2	39.732	2.26679	6	6
4	-6	0	39.808	2.26262	21	21
3	3	1	39.869	2.25930	8	8
2	-6	-1	40.082	2.24781	2	2
1	5	-1	40.084	2.24770	6	6
3	-6	-1	40.199	2.24151	15	15
5	-4	1	40.362	2.23284	30	30
2	3	-2	40.556	2.22260	2	2
5	1	0	40.660	2.21717	7	7
3	2	-2	40.675	2.21637	11	11
5	-5	-1	40.738	2.21312	8	8
3	1	2	40.976	2.20080	8	8
6	-3	0	41.134	2.19271	39	39
1	5	1	41.156	2.19157	21	21
4	-4	-2	41.252	2.18671	5	5
6	-2	0	41.317	2.18341	6	6
1	-6	-1	41.401	2.17920	4	4
3	-4	2	41.506	2.17391	6	6
5	0	1	41.575	2.17047	2	2
4	2	1	41.589	2.16974	3	3

**ANNEXES**

---

4	-6	-1	41.743	2.16212	2	2
3	4	0	41.897	2.15449	6	6
1	4	-2	41.995	2.14969	3	3
6	-4	0	42.132	2.14302	32	32
4	-2	2	42.197	2.13988	5	5
6	-3	-1	42.329	2.13352	3	3
4	1	-2	42.342	2.13291	9	9
2	-5	-2	42.443	2.12805	16	16
2	5	0	42.631	2.11909	26	26
4	3	0	42.690	2.11631	1	1
3	-5	-2	42.794	2.11139	48	48
5	-2	-2	42.878	2.10746	1	1
5	-5	1	43.011	2.10127	15	15
4	-6	1	43.343	2.08591	8	8
6	-4	-1	43.353	2.08547	26	26
1	-5	-2	43.468	2.08021	3	3
1	-5	2	43.585	2.07491	2	2
5	-1	-2	43.596	2.07439	5	5
6	-1	-1	43.735	2.06813	12	12
1	4	2	43.853	2.06285	13	13
3	-7	0	44.087	2.05245	3	3
1	0	-3	44.107	2.05154	2	2
4	0	2	44.153	2.04954	4	4
6	-5	0	44.247	2.04536	5	5
1	-1	-3	44.314	2.04246	31	31
3	2	2	44.344	2.04113	3	3
4	-5	-2	44.496	2.03452	7	7
5	1	1	44.732	2.02434	15	15
4	-4	2	44.810	2.02099	4	4
1	6	0	44.831	2.02009	5	5
5	-4	-2	44.852	2.01918	7	7
0	1	3	44.929	2.01590	11	11
5	2	0	44.944	2.01528	9	9
3	3	-2	44.993	2.01320	4	4
2	-1	-3	45.030	2.01160	1	1
3	-5	2	45.040	2.01120	2	2
6	0	0	45.105	2.00843	8	8
4	-7	0	45.295	2.00046	10	10
2	0	-3	45.316	1.99957	1	1
6	-5	-1	45.469	1.99323	33	33
2	4	-2	45.499	1.99195	12	12
3	4	1	45.502	1.99184	3	3
1	-1	3	45.602	1.98771	9	9
1	-2	-3	45.627	1.98669	35	35
1	-7	0	45.659	1.98536	9	9
1	0	3	45.677	1.98463	19	19
4	2	-2	45.929	1.97432	10	10
2	5	1	45.979	1.97227	11	11
5	2	-1	46.087	1.96792	6	6
6	-4	1	46.127	1.96631	1	1

## ANNEXES

---

3	-7	-1	46.176	1.96431	6	6
4	3	1	46.455	1.95318	4	4
1	-2	3	46.616	1.94681	1	1
2	1	-3	46.688	1.94395	3	3
0	2	3	46.707	1.94323	9	9
4	1	2	46.742	1.94185	3	3
6	-1	1	46.762	1.94105	6	6
2	-7	1	46.932	1.93441	2	2
3	-1	-3	47.032	1.93055	4	4
3	-7	1	47.067	1.92921	2	2
4	-7	-1	47.092	1.92825	3	3
2	-6	-2	47.651	1.90690	2	2
4	-5	2	47.683	1.90570	3	3
5	-2	2	47.705	1.90488	10	10
2	-1	3	47.816	1.90070	11	11
1	6	1	47.854	1.89931	70	70
5	-3	2	47.921	1.89678	3	3
1	-3	-3	47.975	1.89477	3	3
6	-5	1	48.058	1.89169	2	2
1	-7	1	48.069	1.89128	4	4
5	1	-2	48.242	1.88491	3	3
2	4	2	48.245	1.88482	3	3
2	-2	3	48.332	1.88161	17	17
0	7	0	48.338	1.88138	7	7
3	5	0	48.348	1.88103	15	15
4	-7	1	48.464	1.87680	1	1
4	4	0	48.477	1.87634	3	3
6	1	0	48.498	1.87557	2	2
6	-3	-2	48.515	1.87493	15	15
5	-1	2	48.542	1.87395	2	2
6	-2	-2	48.589	1.87228	4	4
4	-6	-2	48.616	1.87128	4	4
1	-3	3	48.666	1.86949	1	1
3	-3	-3	48.721	1.86749	2	2
7	-4	0	48.733	1.86707	2	2
7	-2	0	48.933	1.85990	4	4
1	-6	2	48.982	1.85814	2	2
1	2	3	49.021	1.85678	6	6
7	-3	-1	49.123	1.85315	5	5
1	5	2	49.282	1.84756	3	3
6	1	-1	49.378	1.84416	5	5
6	-4	-2	49.482	1.84055	9	9
7	-4	-1	49.584	1.83701	13	13
7	-2	-1	49.695	1.83314	5	5
6	-1	-2	49.698	1.83306	2	2
4	4	-1	49.713	1.83254	7	7
3	5	-1	49.786	1.83002	6	6
2	-3	3	49.877	1.82688	3	3
2	1	3	49.920	1.82540	3	3
5	3	0	49.960	1.82406	2	2

## ANNEXES

---

3	4	-2	50.037	1.82142	2	2
4	-2	-3	50.054	1.82085	1	1
7	-5	0	50.181	1.81652	3	3
4	3	-2	50.336	1.81129	3	3
5	0	2	50.395	1.80933	3	3
0	7	-1	50.413	1.80873	3	3
3	-8	0	50.668	1.80021	3	3
5	-6	-2	50.927	1.79167	6	6
6	-6	1	50.950	1.79091	3	3
5	3	-1	50.975	1.79010	6	6
5	-7	1	51.047	1.78774	1	1
2	5	-2	51.069	1.78700	8	8
3	-1	3	51.168	1.78377	3	3
2	6	-1	51.189	1.78310	1	1
2	-8	0	51.226	1.78191	1	1
7	-1	-1	51.275	1.78032	1	1
6	-7	0	51.336	1.77834	4	4
5	-5	2	51.428	1.77538	2	2
4	-6	2	51.441	1.77497	1	1
0	6	2	51.625	1.76907	6	6
1	-4	3	51.660	1.76796	1	1
6	0	-2	51.794	1.76370	6	6
7	-3	1	52.210	1.75061	4	4
6	1	1	52.321	1.74717	4	4
6	-7	-1	52.514	1.74120	3	3
7	-4	1	52.568	1.73952	1	1
7	-6	0	52.594	1.73874	3	3
2	6	1	52.629	1.73765	6	6
6	2	0	52.713	1.73508	2	2
4	-4	-3	52.776	1.73317	3	3
7	-2	1	52.841	1.73120	3	3
2	-8	-1	53.373	1.71518	1	1
1	6	-2	53.377	1.71505	2	2
2	-7	-2	53.441	1.71315	4	4
4	-7	-2	53.472	1.71223	2	2
4	1	-3	53.478	1.71205	4	4
6	2	-1	53.502	1.71134	4	4
5	3	1	53.559	1.70966	5	5
6	-3	2	53.703	1.70542	7	7
7	0	-1	53.798	1.70262	4	4
1	7	-1	53.848	1.70117	2	2
6	-2	2	53.934	1.69866	1	1
3	1	3	54.036	1.69567	3	3
4	-8	1	54.180	1.69152	6	6
2	-5	-3	54.264	1.68909	6	6
3	-4	3	54.265	1.68908	3	3
6	-6	-2	54.325	1.68734	3	3
3	-5	-3	54.330	1.68721	2	2
7	-1	1	54.436	1.68418	2	2
6	-4	2	54.441	1.68403	2	2

## ANNEXES

---

5	-8	-1	54.555	1.68079	3	3
4	3	2	54.562	1.68059	2	2
5	-6	2	54.574	1.68023	2	2
6	1	-2	54.796	1.67394	3	3
1	-7	2	54.932	1.67011	2	2
7	-4	-2	54.963	1.66927	1	1
1	-8	1	55.095	1.66558	7	7
1	-8	-1	55.286	1.66027	2	2
4	4	-2	55.437	1.65612	2	2
4	-1	3	55.513	1.65401	2	2
4	-5	-3	55.539	1.65330	4	4
4	-3	3	55.713	1.64856	3	3
4	5	-1	55.847	1.64491	2	2
8	-4	0	55.861	1.64453	2	2
7	-7	0	55.883	1.64394	7	7
5	0	-3	55.904	1.64337	1	1
5	-8	1	56.159	1.63652	1	1
6	2	1	56.370	1.63088	7	7
7	-5	-2	56.375	1.63074	12	12
7	-1	-2	56.421	1.62952	6	6
5	3	-2	56.426	1.62940	1	1
3	6	-1	56.441	1.62901	2	2
2	4	-3	56.483	1.62789	5	5
7	1	0	56.608	1.62458	6	6
2	7	0	56.818	1.61909	4	4
5	2	2	56.818	1.61909	2	2
3	2	3	56.848	1.61830	3	3
0	7	-2	56.853	1.61817	2	2
8	-2	0	56.875	1.61759	3	3
2	6	-2	57.169	1.60997	3	3
7	1	-1	57.181	1.60968	4	4
3	-9	0	57.612	1.59865	4	4
6	3	0	57.637	1.59800	6	6
0	8	-1	57.643	1.59786	7	7
3	6	1	58.226	1.58324	5	5
0	8	1	58.264	1.58230	1	1
5	1	-3	58.319	1.58095	2	2
3	-6	-3	58.380	1.57944	11	11
8	-6	0	58.587	1.57434	5	5
7	-6	-2	58.687	1.57189	4	4
2	-6	-3	58.724	1.57100	1	1
7	0	-2	58.755	1.57025	2	2
4	-6	-3	59.132	1.56114	1	1
8	-6	-1	59.200	1.55949	8	8
7	-7	1	59.279	1.55760	3	3
4	-9	-1	59.393	1.55489	3	3
4	4	2	59.564	1.55083	3	3
8	-4	1	59.587	1.55028	1	1
4	-5	3	59.620	1.54951	3	3
2	7	1	59.646	1.54890	27	27

## ANNEXES

---

2	-8	-2	59.737	1.54676	2	2
2	6	2	59.828	1.54462	9	9
1	0	-4	59.947	1.54183	2	2
5	-2	3	59.966	1.54139	3	3
5	-3	3	60.113	1.53797	6	6
1	-1	-4	60.151	1.53708	6	6
3	-8	2	60.153	1.53705	2	2
6	1	2	60.208	1.53577	4	4
3	4	-3	60.213	1.53566	2	2
7	1	1	60.282	1.53407	1	1
4	3	-3	60.303	1.53358	6	6
5	-9	-1	60.442	1.53038	3	3
7	-4	2	60.457	1.53004	2	2
2	-1	-4	60.519	1.52863	5	5
1	-9	0	60.523	1.52854	9	9
2	-9	-1	60.540	1.52815	3	3
0	1	-4	60.559	1.52772	2	2
5	-1	3	60.722	1.52400	7	7
7	-8	-1	60.851	1.52108	19	19
3	-6	3	60.859	1.52090	2	2
5	-6	-3	60.955	1.51874	8	8
8	-3	-2	61.131	1.51478	1	1
4	5	-2	61.140	1.51459	2	2
4	-8	2	61.154	1.51427	4	4
5	-4	3	61.159	1.51415	4	4
6	-5	-3	61.167	1.51398	4	4
1	8	-1	61.195	1.51334	3	3
5	3	2	61.205	1.51312	2	2
2	-2	-4	61.222	1.51275	4	4
1	-2	-4	61.253	1.51205	9	9
0	6	-3	61.278	1.51150	2	2
1	-8	2	61.373	1.50939	9	9
4	6	0	61.467	1.50729	4	4
1	-1	4	61.541	1.50566	5	5
5	2	-3	61.567	1.50509	2	2
5	4	-2	61.575	1.50491	1	1
7	-5	2	61.640	1.50348	2	2
1	7	2	61.724	1.50165	2	2
5	5	0	61.750	1.50108	4	4
7	-7	-2	61.837	1.49916	7	7
3	6	-2	61.873	1.49838	2	2
5	-9	1	61.874	1.49836	2	2
8	-7	-1	61.905	1.49769	14	14
8	-2	-2	61.982	1.49600	2	2
4	2	3	62.103	1.49339	2	2
8	-6	1	62.136	1.49267	4	4
3	-2	-4	62.254	1.49012	3	3
7	-1	2	62.280	1.48956	1	1
1	-2	4	62.332	1.48845	9	9
3	7	0	62.350	1.48806	1	1

## ANNEXES

---

4	6	-1	62.452	1.48589	2	2
8	-1	1	62.492	1.48501	1	1
2	-3	-4	62.805	1.47836	1	1
6	3	-2	63.166	1.47079	2	2
7	-8	1	63.182	1.47046	3	3
5	-8	2	63.199	1.47009	4	4
1	-3	-4	63.225	1.46955	5	5
3	-3	-4	63.436	1.46518	2	2
9	-4	0	63.482	1.46424	2	2
2	-1	4	63.566	1.46250	3	3
9	-4	-1	63.788	1.45794	4	4
6	-6	-3	63.794	1.45781	2	2
9	-3	0	63.902	1.45561	8	8
8	-6	-2	63.903	1.45558	4	4
9	-5	0	63.936	1.45493	1	1
2	-2	4	63.957	1.45449	10	10
6	2	2	63.969	1.45425	2	2
1	-3	4	63.993	1.45377	3	3
7	-4	-3	64.094	1.45171	1	1
9	-3	-1	64.171	1.45016	17	17
9	-5	-1	64.277	1.44801	3	3
2	8	0	64.370	1.44616	2	2
7	2	1	64.389	1.44577	1	1
7	0	2	64.629	1.44098	2	2
8	-7	1	64.696	1.43965	2	2
4	-10	0	64.714	1.43929	2	2
8	-8	0	64.757	1.43845	4	4
2	-7	3	64.783	1.43793	2	2
5	1	3	64.844	1.43671	2	2
4	4	-3	64.847	1.43665	2	2
2	5	3	64.892	1.43577	5	5
4	-9	-2	65.015	1.43336	1	1
8	1	0	65.057	1.43254	2	2
4	-3	-4	65.099	1.43170	3	3
9	-2	0	65.188	1.42997	1	1
4	5	2	65.189	1.42996	2	2
0	9	-1	65.200	1.42973	2	2
2	-3	4	65.213	1.42947	8	8
3	6	2	65.230	1.42915	1	1
2	-4	-4	65.233	1.42909	4	4
3	5	-3	65.243	1.42889	1	1
9	-6	0	65.254	1.42868	1	1
3	-7	3	65.298	1.42782	1	1
1	-7	3	65.300	1.42778	4	4
7	-1	-3	65.318	1.42745	4	4
6	-3	3	65.362	1.42659	5	5
9	-2	-1	65.418	1.42551	2	2
7	-5	-3	65.420	1.42546	3	3
5	3	-3	65.583	1.42231	2	2
6	-2	3	65.603	1.42193	1	1

## ANNEXES

---

9	-6	-1	65.628	1.42144	2	2
7	-9	-1	65.634	1.42133	5	5
7	-8	-2	65.760	1.41892	3	3
0	9	1	65.851	1.41717	1	1
1	6	3	66.063	1.41313	3	3
7	3	-1	66.193	1.41068	7	7
8	0	-2	66.261	1.40939	2	2
5	4	2	66.274	1.40915	2	2
2	7	2	66.397	1.40683	11	11
2	-9	-2	66.509	1.40474	2	2
8	-7	-2	66.534	1.40428	2	2
2	3	-4	66.537	1.40422	2	2
6	4	1	66.551	1.40396	1	1
3	-2	4	66.584	1.40334	3	3
3	-10	-1	66.657	1.40198	2	2
0	4	-4	66.685	1.40146	2	2
4	-4	-4	66.730	1.40062	2	2
2	-9	2	66.827	1.39882	3	3
5	-10	-1	66.860	1.39822	3	3
4	-9	2	66.952	1.39651	3	3
3	-10	1	67.146	1.39296	3	3
4	1	-4	67.162	1.39266	2	2
6	-7	-3	67.217	1.39165	7	7
2	-4	4	67.310	1.38996	2	2
9	-1	0	67.313	1.38990	1	1
5	-2	-4	67.369	1.38887	1	1
3	0	4	67.427	1.38783	2	2
6	-5	3	67.450	1.38741	4	4
7	-6	-3	67.583	1.38500	1	1
5	-3	-4	67.756	1.38188	2	2
9	-7	-1	67.815	1.38083	2	2
8	-8	1	68.051	1.37661	2	2
2	-10	-1	68.078	1.37614	9	9
8	-2	2	68.209	1.37381	4	4
3	-5	-4	68.318	1.37188	1	1
9	-3	-2	68.378	1.37083	3	3
1	-10	0	68.400	1.37044	13	13
5	6	0	68.420	1.37008	10	10
3	7	-2	68.564	1.36756	2	2
8	1	1	68.662	1.36585	2	2
9	-6	1	68.805	1.36335	1	1
9	-2	1	68.882	1.36203	2	2
8	-9	0	68.988	1.36019	2	2
5	0	-4	69.131	1.35771	1	1
8	2	0	69.343	1.35409	6	6
5	-7	3	69.357	1.35385	4	4
3	3	-4	69.388	1.35332	5	5
8	-6	2	69.479	1.35177	2	2
2	-8	-3	69.614	1.34948	1	1
8	-9	-1	69.654	1.34879	13	13

**ANNEXES**

---

6	-6	3	69.741	1.34733	4	4
1	-5	4	69.775	1.34676	2	2
4	2	-4	69.776	1.34673	2	2
6	5	-1	69.887	1.34488	1	1
4	-2	4	70.159	1.34033	10	10
1	-10	1	70.175	1.34006	3	3
7	-8	2	70.201	1.33962	1	1
9	0	0	70.241	1.33896	1	1
0	5	-4	70.336	1.33739	2	2
9	-8	0	70.369	1.33683	2	2
7	-9	-2	70.399	1.33634	3	3
3	-8	3	70.419	1.33601	4	4
4	-3	4	70.627	1.33258	2	2
9	-7	1	70.874	1.32854	2	2
3	8	-1	70.971	1.32697	1	1
9	-1	1	70.988	1.32670	2	2
7	-10	-1	71.073	1.32531	3	3
1	-8	3	71.155	1.32398	1	1
7	4	0	71.300	1.32165	1	1
6	-3	-4	71.355	1.32076	3	3
5	6	1	71.534	1.31790	5	5
4	-8	3	71.537	1.31785	2	2
4	7	1	71.573	1.31728	5	5
4	-10	-2	71.612	1.31665	1	1
3	-5	4	71.634	1.31630	3	3
1	-8	-3	71.653	1.31601	1	1
7	2	2	71.695	1.31533	2	2
10	-4	-1	71.708	1.31513	1	1
8	-7	2	71.870	1.31256	2	2
1	5	-4	71.883	1.31236	2	2
8	-1	-3	71.897	1.31214	1	1
5	-10	-2	72.009	1.31037	2	2
8	-9	1	72.154	1.30809	7	7
10	-6	0	72.564	1.30171	2	2
6	5	1	72.575	1.30155	1	1
8	0	2	72.575	1.30153	2	2
10	-6	-1	72.727	1.29919	4	4
0	8	-3	72.997	1.29505	8	8
0	10	-1	73.141	1.29286	2	2
3	4	-4	73.245	1.29128	2	2
4	-10	2	73.330	1.28999	2	2
6	4	2	73.631	1.28546	1	1
5	6	-2	73.684	1.28466	2	2
9	-8	1	73.736	1.28388	1	1
5	-11	-1	73.800	1.28293	1	1
0	10	1	73.827	1.28253	1	1
6	-5	-4	73.843	1.28229	5	5
9	0	1	73.885	1.28167	2	2
8	-10	0	73.920	1.28115	1	1
2	-10	2	73.933	1.28095	2	2

## ANNEXES

---

10	-2	0	73.950	1.28071	7	7
10	-2	-1	73.975	1.28034	4	4
1	9	-2	74.102	1.27846	2	2
8	-9	-2	74.109	1.27835	3	3
5	2	-4	74.162	1.27757	3	3
7	-8	-3	74.273	1.27593	3	3
2	4	4	74.304	1.27547	1	1
3	-11	-1	74.328	1.27513	2	2
9	-4	2	74.508	1.27248	3	3
9	-9	-1	74.547	1.27192	2	2
3	-9	-3	74.592	1.27127	2	2
5	-2	4	74.628	1.27074	2	2
0	6	-4	74.720	1.26941	3	3
5	-3	4	74.726	1.26931	2	2
9	-5	2	74.862	1.26734	1	1
2	9	1	74.869	1.26725	5	5
3	-6	4	74.914	1.26660	2	2
9	-8	-2	75.002	1.26533	1	1
8	-8	2	75.042	1.26475	1	1
10	-4	1	75.285	1.26127	2	2
5	-1	4	75.342	1.26046	6	6
10	-4	-2	75.564	1.25731	3	3
5	7	0	75.606	1.25671	2	2
3	6	3	75.618	1.25654	1	1
7	-10	-2	75.719	1.25512	5	5
3	8	-2	75.770	1.25441	2	2
1	8	-3	75.789	1.25413	2	2
6	6	0	76.020	1.25090	2	2
2	-11	1	76.058	1.25036	2	2
3	-9	3	76.190	1.24853	2	2
9	-2	2	76.234	1.24792	1	1
10	-3	-2	76.242	1.24780	1	1
5	7	-1	76.278	1.24731	5	5
7	-4	-4	76.309	1.24688	1	1
4	2	4	76.504	1.24419	1	1
6	4	-3	76.556	1.24347	4	4
1	-11	0	76.674	1.24185	2	2
5	4	3	76.910	1.23863	4	4
8	-10	1	76.970	1.23780	8	8
4	8	-1	77.077	1.23636	3	3
4	4	-4	77.306	1.23327	1	1
5	-5	4	77.345	1.23274	1	1
5	-7	-4	77.483	1.23088	2	2
7	-5	-4	77.574	1.22967	2	2
2	0	-5	77.751	1.22731	3	3
9	-7	2	77.985	1.22422	2	2
8	-4	3	78.036	1.22355	1	1
2	-2	-5	78.272	1.22044	2	2
1	-9	-3	78.300	1.22008	2	2
10	-7	-2	78.367	1.21921	1	1

## ANNEXES

---

7	3	-3	78.448	1.21815	1	1
5	-9	3	78.605	1.21610	3	3
7	1	3	78.609	1.21606	1	1
9	-9	-2	78.709	1.21477	2	2
3	9	-1	78.922	1.21201	8	8
8	-9	2	78.968	1.21143	3	3
1	-1	5	79.023	1.21072	8	8
3	8	2	79.119	1.20950	3	3
4	8	1	79.125	1.20942	8	8
5	1	4	79.168	1.20886	2	2
7	0	-4	79.288	1.20734	1	1
6	2	-4	79.408	1.20581	1	1
10	0	0	79.467	1.20506	3	3
6	-7	-4	79.509	1.20454	3	3
7	-6	-4	79.631	1.20300	4	4
1	-2	5	79.699	1.20214	4	4
2	-3	-5	79.730	1.20175	3	3
0	9	-3	79.757	1.20142	4	4
6	-11	-2	79.780	1.20113	1	1
0	7	-4	79.811	1.20073	9	9
8	4	0	79.990	1.19850	1	1
10	-1	1	80.018	1.19815	1	1
10	-9	0	80.019	1.19814	2	2
8	2	2	80.041	1.19786	2	2
0	11	0	80.091	1.19724	1	1
8	-6	3	80.169	1.19627	1	1
10	-8	1	80.213	1.19573	2	2
11	-4	-1	80.231	1.19551	1	1
6	-4	4	80.240	1.19540	5	5
3	-11	2	80.468	1.19258	1	1
11	-6	-1	80.512	1.19204	4	4
11	-6	0	80.541	1.19168	3	3
5	7	-2	80.627	1.19063	3	3
4	-1	-5	80.746	1.18918	1	1
3	-12	0	80.847	1.18794	2	2
6	-12	0	81.007	1.18600	1	1
2	-1	5	81.034	1.18567	1	1
2	9	2	81.087	1.18503	3	3
8	-3	-4	81.200	1.18366	2	2
2	-2	5	81.356	1.18179	8	8
11	-3	0	81.411	1.18113	1	1
2	0	5	81.506	1.18000	1	1
0	7	4	81.678	1.17794	2	2
11	-7	-1	81.842	1.17600	1	1
9	0	-3	81.859	1.17580	1	1
3	-4	-5	82.005	1.17407	2	2
7	1	-4	82.012	1.17399	2	2
8	-9	-3	82.129	1.17261	2	2
8	-5	-4	82.198	1.17181	1	1
0	11	1	82.283	1.17081	2	2

## ANNEXES

---

7	-7	-4	82.466	1.16867	4	4
3	-12	-1	82.510	1.16816	2	2
2	-12	0	82.687	1.16611	1	1
2	1	5	82.768	1.16518	1	1
3	-12	1	82.831	1.16445	1	1
1	-4	-5	82.888	1.16379	3	3
2	-10	-3	82.947	1.16312	3	3
10	-4	-3	83.007	1.16243	2	2
10	0	-2	83.035	1.16210	4	4
9	-10	-2	83.158	1.16069	1	1
10	0	1	83.161	1.16066	2	2
5	-2	-5	83.322	1.15884	2	2
10	1	0	83.372	1.15826	4	4
0	4	-5	83.418	1.15775	2	2
10	-3	-3	83.636	1.15528	2	2
6	-6	4	83.690	1.15467	2	2
5	-3	-5	83.715	1.15439	2	2
5	-1	-5	83.717	1.15436	4	4
9	-11	0	83.721	1.15432	1	1
8	-6	-4	83.880	1.15254	4	4
7	-10	-3	83.914	1.15216	1	1
11	-8	-1	83.957	1.15168	3	3
5	8	-1	83.979	1.15143	2	2
2	6	4	83.980	1.15142	1	1
6	4	3	84.105	1.15003	1	1
11	-6	1	84.212	1.14884	2	2
9	-9	2	84.234	1.14859	2	2
4	4	4	84.361	1.14719	1	1
2	-4	5	84.368	1.14711	2	2
4	9	0	84.426	1.14647	4	4
2	-12	-1	84.528	1.14534	2	2
1	-10	3	84.708	1.14337	2	2
3	0	5	84.794	1.14243	2	2
5	-4	-5	84.895	1.14133	2	2
2	-5	-5	84.993	1.14026	2	2
4	9	-1	85.199	1.13803	1	1
5	7	2	85.277	1.13719	4	4
9	1	-3	85.296	1.13699	1	1
3	3	-5	85.413	1.13573	3	3
11	-7	-2	85.478	1.13503	2	2
0	8	-4	85.610	1.13362	3	3
4	2	-5	85.626	1.13345	2	2
7	-12	1	85.667	1.13301	1	1
11	-1	0	85.933	1.13018	2	2
5	3	4	86.097	1.12845	3	3
2	10	-2	86.536	1.12385	1	1
6	-7	4	86.585	1.12334	2	2
0	5	-5	86.794	1.12117	3	3
10	1	-2	86.845	1.12064	2	2
5	-5	-5	86.859	1.12050	2	2

## ANNEXES

---

7	3	3	86.871	1.12038	1	1
10	1	1	87.069	1.11833	2	2
5	-8	4	87.139	1.11762	2	2
9	-4	-4	87.169	1.11731	2	2
10	-1	2	87.295	1.11603	2	2
10	-10	1	87.371	1.11525	1	1
5	5	-4	87.402	1.11493	2	2
11	-8	-2	87.613	1.11279	1	1
7	5	2	87.717	1.11173	3	3
10	2	0	88.030	1.10859	2	2
6	4	-4	88.071	1.10818	2	2
1	8	-4	88.118	1.10771	6	6
4	7	3	88.263	1.10627	4	4
9	-11	-2	88.352	1.10538	1	1
7	-12	-2	88.392	1.10499	3	3
4	-13	0	88.416	1.10475	1	1
9	-2	-4	88.445	1.10446	1	1
9	-10	2	88.505	1.10386	1	1
5	6	3	88.529	1.10362	2	2
3	-5	5	88.577	1.10315	4	4
6	2	4	88.857	1.10040	2	2
12	-5	-1	88.875	1.10022	2	2
3	8	3	89.024	1.09877	1	1
3	4	-5	89.038	1.09863	2	2
12	-6	-1	89.059	1.09843	2	2
4	-4	5	89.067	1.09834	1	1
3	10	1	89.213	1.09693	5	5
11	0	0	89.359	1.09551	2	2
4	5	4	89.417	1.09495	1	1
12	-4	-1	89.475	1.09439	1	1
5	-6	-5	89.604	1.09315	3	3
7	0	4	89.689	1.09233	2	2
4	-11	3	89.743	1.09182	2	2
2	-12	2	89.874	1.09057	1	1

## ANNEXE E

## Les Distances Inter Atomiques Théoriques

Type de liaison		Longueur (Å)
C - C	$Sp^3 - Sp^3$	1.53
	$Sp^3 - Sp^2$	1.50
	$Sp^3 - Sp^1$	1.46
	$Sp^2 - Sp^2$	1.45
	Aromatique	1.39
	$C_{ar} - Sp^2$	1.47
	$C_{ar} - C_{heterocycle}$	1.49
C = C	$>C=C$	1.33
	$>C=C=C$	1.31
	$>C=C=C=C<$	1.28
C $\equiv$ C		1.20
C - N	$Sp^3 - Sp^3$	1.47
	$Sp^2 - Sp^2$	1.36
C = N		1.28
C - O	R-O-R	1.43
	RCO-OR	1.34
	RCOO-R	1.44
C = O	$>C=O$	1.20
C - H	$Sp^3 - H$	1.09
	$C_{ar} - H$	1.08
	$Sp^2 - H$	1.07
N - O	$>N-O-$	1.36
	$N_{Sp^2}-O-C$	1.42
Al - N		
Al - O		

## ANNEXE F

## Codes orientés « systèmes moléculaires » :

Code	<u>mécanique moléculaire</u>	<u>méthodes semi-empiriques</u>	<u>Méthode Hartree-Fock</u>	<u>Méthodes post-Hartree-Fock</u>	<u>Théorie de la fonctionnelle de la densité</u>
<u>ACES</u>			X	X	X
<u>CADPAC</u>			X	X	X
<u>COLUMBUS</u>			X	X	
<u>DALTON</u>			X	X	X
<u>deMon2k</u>					X
<u>GAMESS (UK)</u>		X	X	X	X
<u>GAMESS (US)</u>	X	X	X	X	X
<u>GAUSSIAN</u>	X	X	X	X	X
<u>JAGUAR</u>			X	X	X

## ANNEXES

<a href="#">MOLCAS</a>	X	X	X	X	X
<a href="#">MOLPRO</a>			X	X	X
<a href="#">MPQC</a>			X	X	X
<a href="#">NWChem</a>	X		X	X	X
<a href="#">PLATO</a>	X				X
<a href="#">POS</a>	X	X	X	X	X
<a href="#">PSI</a>			X	X	
<a href="#">Q-Chem</a>	X		X	X	X
<a href="#">TURBOMOLE</a>	X		X	X	X

### Codes orientés « systèmes cristallins » :

Code	<a href="#">méthodes semi-empiriques</a>	<a href="#">Méthode Hartree-Fock</a>	<a href="#">Méthodes post-Hartree-Fock</a>	<a href="#">Théorie de la fonctionnelle de la densité</a>
<a href="#">Abinit</a>				X
<a href="#">ADF</a>				X
<a href="#">Atomistix Toolkit</a>				X

## ANNEXES

---

<u>CASTEP</u>				X
<u>CRYSTAL</u>		X		X
<u>GAUSSIAN</u>	X	X	X	X
<u>LMTO</u>				X
<u>MOPAC</u>	X			
<u>NWChem</u>		X	X	X
<u>PLATO</u>				X
<u>VASP</u>				X
<u>WIEN</u> <u>(FPLAPW)</u>				X

## ***Résumé***

Le thème principal de ce mémoire repose sur la synthèse et la caractérisation de la tri(8-hydroxyquinoléine) aluminium noté Alq3.

La phase  $\delta$ -Alq3a été synthétisée et sa structure cristalline à partir des données de la diffraction des rayons X par la poudre.

Le but du travail était l'affinement de la structure du composé Alq3 de formule chimique  $Al(C_9H_6NO)_3$  dans la phase  $\delta$ . Le logiciel utilisé est X'Pert Plus qui permet la détermination des positions atomiques, les longueurs et les angles des liaisons, *et après L'optimisation de la géométrie de la molécule du a été faite à l'aide du code GaussianO3.*

## ***Abstract***

***Synthesis, characterization and structural study by diffraction of the X-ray of tri(8-hydroxyquinoléine) aluminium .***

*The principal topic of this memory bases on the synthesis and the characterization of tri(8-hydroxyquinoléine) aluminium.*

*The phase  $\delta$ -Alq3a is synthesized and its crystalline structure solved from the data of the powder X-rays diffraction.*

يعتمد الموضوع الأساسي لهذا البحث على إيجاد تركيب الجزيء هيدروكسيد كينولينات الألمنيوم.

انطلاقاً من معطيات الإنعراج بالأشعة السينية على المساحيق تمت معرفة تركيب الجزيء هيدروكسيد كينولينات الألمنيوم  $Al(C_9H_6NO)_3$ .

بعد ذلك يأتي التأكد رقمياً من هذا التركيب بواسطة استعمال برنامج إعلام آلي GaussianO3