



UNIVERSITE ABD ELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

UNIVERSITE
ABDELHAMIDE IBN BADIS
DE MOSTAGANEM

N°D'ORDRE : M...../2012

Mémoire

Présenté pour obtenir Le

DIPLOME DE MAGISTER

EN

CRISTALLOGRAPHIE ET MODELISATION MOLECULAIRE

Par

Mr. Sahraoui Badreddine

**ANALYSE DE LA DENSITÉ DE CHARGE DE COMPOSÉS
ORGANIQUES PHOTOVOLTAÏQUES, CAS DE TRIS(8-
HYDROXY QUINOLINE) ALUMINIUM (Alq3)**

Date de Soutenance :

Membres du jury :

Président :	M. DJENNAD	Pr. Université de Mostaganem
Examineur :	A. BELHAKEM	M.C.A. Université de Mostaganem
Examineur :	S. BENTATA	Pr. Université de Mostaganem
Encadreur :	A. ZANOUN	Pr. ENSET- Oran
Co- Encadreur :	A. CHOUIAH	M.C.A. Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2012 - 2013

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Mes frères et à mes sœurs

Mes meilleures amies

Toute la promotion de 2009

Tous les cristallographes

*Tout ce qui a donné une contribution de
réalisation de ce mémoire.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire SEA2M, dirigé par monsieur le Professeur 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 maître assistante au centre universitaire de qui a énormément contribué à ce présent travail. Ses conseils et ses critiques m'ont été d'une valeur inestimable, je la remercie sincèrement de m'avoir fait bénéficier de ces connaissances.

J'adresse ma plus profonde reconnaissance à monsieur A. CHOUIAH M.C.A à l'université de Mostaganem pour avoir accepté d'être Co- encadreur de ce mémoire, pour avoir assuré de manière agréable le suivi quotidien de mon travail et pour m'avoir fait profiter de son expérience, sa disponibilité ainsi que ses conseils ont largement contribué à l'aboutissement de se travail.

J'exprime ma vive gratitude à monsieur M. DJENNAD professeur à l'université de Mostaganem qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury.

Mes vifs remerciements vont, également, à monsieur S. BENTATA professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour sa disponibilité.

Je remercie monsieur A. BELHAKEM M.C.A à l'université de Mostaganem de me faire l'honneur d'être parmi les membres du 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

INTRODUCTION GÉNÉRALE		p.1
CHAPITRE I	I. ÉTUDE DESCRIPTIVE D'ALQ3	
	I.1. Principe de la conversion photovoltaïque	p.5
	I.2. Généralités sur Alq3	p.6
	I.3. Structure d'Alq3	p.7
	I.4.Synthèse d'Alq3	P.8
	I.5.Applications industrielles	P.9
CHAPITRE II	II. THÉORIE DE LA DIFFRACTION X SUR POUDRE ET TRAITEMENT DES DONÉES	
	II.1. Intéraction des rayons X avec la matière	p.12
	II.2. Diffraction des rayons X sur poudres	p.16
	II.3. Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre	p.19
	II.4. La recherche des pics	p.24
	II.5. La décomposition du diagramme	p.24
	II.6.L'affinement de profil avec contrainte de maille (APCM)	p.24
	II.7.L'affinement de structure par ajustement de profil total	p.25
	II.8. Les facteurs influant en DRX sur poudre	p.27
CHAPITRE III	III.ÉTUDE STRUCTURALE PAR LA MÉTHODE DE RIETVELD	
	III.1. Dispositif expérimental	p.35
	III.2. Géométrie de Bragg-Brentano	p.37
	III.3. Le logiciel X' Pert Plus	p.38
	III.4. Enregistrement et exploitation du diagramme	p.38
	III.5. Traitement du diagramme	p.41
	III.6. Analyse du diagramme	p.48
	III.7.Résultats et discussion	p.55
	III.8.Interprétation de la structure	p.59
CHAPITRE IV	IV. ÉTUDE DE LA DENSITÉÉLECTRONIQUE	
	IV.1. Introduction	p.67
	IV.2. Définition de la densité électronique	p.68
	IV.3. Formalisme mathématique	p.69
	IV.4. Analyse du modèle de la densité électronique	p.71
	IV.5. Carte de la densité électronique du « tri(8-hydroxyquinoline) aluminium (C ₂₇ H ₁₈ AlN ₃ O ₃) à l'aide du programme « MoPro »	p.71

Conclusion générale		p.87
Bibliographie		p.89
Annexes		p.98

Listes des figures

Fig.I.1 : Structure chimique d'Alq3	p7
Fig.I.2 : Figure (I.2): Modèle d'Alq3 (mer et fac)	p8
Fig.II.1.a : La variation du facteur de diffusion atomique en fonction de l'angle de diffraction.....	p14
Fig.II.1.b : Evolution du facteur de diffusion de Ne, Si^{+4} et O^{-2} avec le module du vecteur de diffusion.	p14
Fig.II.1.c : Facteurs de diffusion atomique pour quelques atomes (normalisé par rapport Au nombre total d'électrons)	p14
Fig.II.2 : Facteur d'agitation thermique	p16
Fig.II.3 : Les outils nécessaires pour la préparation des échantillons	p18
Fig.II.4 : Caractéristiques d'un pic de diffraction (position, largeur et intensité)	p20
Fig.II.5 : Comparaison des profils Gaussien et Lorentzien.....	p21
Fig.II.6 : Variation du facteur de polarisation en fonction de l'angle de diffraction	p28
Fig.II.7 : Variation du facteur de Lorentz en fonction de l'angle de diffraction	p29
Fig.III.1 : Le diffractomètre de poudres PW 3710	p36
Fig.III.2 : l'arrangement géométrique du montage de Bragg-Brentano	p38
Fig.III.3 : Diagramme brut de l'Alq3	p39
Fig.III.4 : Organigramme d'un affinement de structure par la méthode de Rietveld	p40
Fig.III.5 : Les conditions de la recherche des pics.....	p41
Fig.III.6 : Diagramme de diffraction résultant après la recherche des pics	p44
Fig.III.7 : Diagramme obtenu après correction du fond continu	p45
Fig.III.8 : Diagramme modélisé de l'Alq3	p48
Fig.III.9 : Conditions de la recherche des paramètres de maille	p48
Fig.III.10 : Représentation du groupe d'espace P -1	p53
Fig.III.11 : Diagramme calculé et observé ainsi que la différence entre les deux	p56
Fig.III.12 : Structure tridimensionnelle d'Alq3 après affinement Rietveld	p59
Fig.III.13 : Agencement des octaèdres dans Alq3	p60
Fig.III.14 : Empilement moléculaire d'Alq3 dans la maille élémentaire	p61
Fig.III.15 : Les positions correctes des atomes	p65
Fig.IV.1 : Facteurs de diffusion des atomes de carbone, d'azote , d'hydrogène, d'oxygène	p68
Fig.IV.2 : Dilation et contraction de la densité électronique du paramètre κ	p70
Fig.IV.3 : Représentation des repères locaux dans les différents atomes du composé.....	p82
« C₂₇H₁₈AlN₃O₃ »	
Fig.IV.4 : Carte de la répartition de la densité électronique dans le plan C14-O2-C10.....	p83
Fig.IV.5 : Carte de densité expérimentale dans le plan du cycle benzénique.....	p84
Fig.IV.6 : Carte de densité expérimentale dans le plan formé par les trois atomes O1, C6 et C5....	p84
Fig.IV.7 : Carte de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène.....	p85
Fig.IV.8 : Carte de la densité électronique autour du plan quinoline.....	p86

Listes des tableaux

Tab.I.1 :	Les informations et les paramètres de composé Alq3.....	p07
Tab.III.2 :	Résultats de la recherche des pics.....	p42
Tab.III.3 :	Facteurs de reliabilité de la modélisation du diagramme.....	p46
Tab.III.4 :	Les résultats obtenus après la modélisation du diagramme d'Alq3.....	p47
Tab.III.5 :	paramètres de la maille élémentaire de l'Alq3.....	p50
Tab.III.6 :	les positions 2 Thêta, les distances interréticulaires d et les intensités observées des pics non indexés.....	p51
Tab.III.7 :	Les paramètres de maille affinés.....	p51
Tab.III.8 :	Les indices de Miller, les positions, les distances interréticulaires et les intensités observées de quelques pics indexés.....	p52
Tab.III.9 :	Résultats cristallographiques de l'affinement de la structure d'Alq3.....	p55
Tab.III.10:	Paramètres atomiques affinés d'Alq3.....	p57
Tab.III.11 :	Principales distances interatomiques (Å).....	p62
Tab.III.12 :	Principaux angles de liaisons (°).....	p63
Tab.1V.2 :	Les facteurs de confiance après plusieurs cycles d'affinement.....	p75
Tab.1V.3 :	Les charges nettes des différents atomes.....	p75
Tab.1V.4 :	Valeurs des facteurs de confiance de l'affinement.....	p77
Tab.1V.5 :	Coefficient de contraction dilatation du paramètre κ	p78
Tab.1V.6 :	Population de valence et paramètres multipolaires affinés pour chaque atome... (d=dipole, q= quadripol et o=octupole)	P79
Tab.1V.7:	Valeurs des paramètres intervenant dans l'expression de la fonction radiale.....	p81

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

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.

C'est la science qui se consacre à l'étude de la matière condensée à l'échelle atomique. Une large partie de cette matière existe sous forme cristalline: minéraux et minerais, métaux et alliages, céramiques et ciment, dents, os, pratiquement tous les produits chimiques inorganiques et organiques, vitamines, protéines, virus, Pour cette raison, la cristallographie est une branche essentiellement interdisciplinaire qui recouvre des disciplines aussi diverses que la physique, la chimie, la biologie, la médecine, les sciences des matériaux, la métallurgie ainsi que les sciences de la terre.

L'analyse non destructive d'échantillons cristallisés, par diffraction des rayons X est une méthode puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques. Cependant, il est aujourd'hui possible de réaliser une étude structurale sur des échantillons polycristallins (poudre).

L'application de la méthode de diffraction sur poudre a été grandement favorisée par les développements qui se sont produits dans un passé récent.

Le premier développement est opéré sur le mode d'enregistrement de l'intensité qui était analogique (film radiographique) et qui est devenu numérique, cette transition a eu pour conséquence numérique de l'intensité qui a eu comme conséquence l'amélioration de la précision et de la résolution des données.

Le deuxième développement est le travail réalisé par Rietveld, Young [1] et d'autres qui ont prouvé que les données de diffraction du profil de poudre peuvent être globalement utilisées dans la résolution et dans son amélioration.

Le troisième développement est la disponibilité des ordinateurs individuels qui fonctionnent non seulement comme contrôleurs d'instruments, mais qui fournissent également la puissance de calcul nécessaire à ce type de travail.

Le quatrième développement est l'invention et l'évolution rapide de l'Internet, qui met en relation quasi-directe diverses sources et compétences de la cristallographie et aussi beaucoup plus aisément l'interconnexion de cette dernière avec plusieurs autres

disciplines. Ces développements principaux ont eu comme conséquence des changements révolutionnaires qui ont ouvert de nouveaux horizons pour la technique de diffraction sur 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) [2].

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 [3]. Le développement des appareils de diffraction de haute résolution et la conception de nouveaux logiciels d'exploitation des diagrammes tels que ESPOIR [4], GSAS [5], PSSP [6], FULLPROF [7] 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 et analyse de la densité de charge du composé organique Photovoltaïque synthétisé Alq₃tris(8-hydroxyquinoline)aluminium(III) par la technique de diffraction des rayons X sur poudres en utilisant le logiciel commercialisé X'Pert Plus [8]. 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 est consacré à l'étude descriptive de L'Alq₃ Cette structure Alq₃ est devenue un matériau de choix utilisé dans la réalisation de composants OLED ; l'Alq₃ peut être employé comme couche émettrice (émission dans le vert) ou comme couche de transport d'électrons.

Choisir comme matériaux modèles dans la réalisation de transistors organiques et des OLED. 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.

Une étude par diffraction sur poudres présente un champ de recherches quasiment vierge vu le volume que présente ce tamis moléculaire.

Le deuxième chapitre où nous avons introduit des notions de base de la théorie de diffraction X sur les poudres et traitement des données. 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.

On a aussi présenté 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.

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 Alq_3 ainsi que les diverses distances interatomiques et angles de valence. L'analyse structurale par la méthode de Rietveld $\text{D}'\text{Alq}_3$ présentée dans ce chapitre a permis de clarifier la façon pour les octaèdres de s'assembler afin de produire la charpente.

Le dernier chapitre est consacré à l'analyse de la densité de charge. Le premier volet de cette partie commence par la définition de la densité électronique ainsi qu'aux types de la densité électronique et la présentation des cartes de densité électronique

par le programme Mopro. Dans le second volet nous exposons les résultats obtenus. Ensuite, une interprétation basée sur l'affinement multipolaire. Nous concluons en précisant les principaux résultats obtenus dans cette étude et les perspectives pour l'avenir.

CHAPITRE I
ETUDE DESCRIPTIVE
D'ALQ3

I-1. Principe de la conversion photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif comprenant une couche active organique d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nm, insérée entre deux électrodes, l'une d'entre elle étant transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active. La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans ces cellules est basée sur l'effet photovoltaïque. Les processus de génération de charges et de leur transport impliquent l'utilisation de matériaux semiconducteurs comme éléments de base des cellules Photovoltaïques.

Les différentes étapes de la conversion lumière-électricité d'une cellule

Photovoltaïque organique sont les suivantes

- Absorption des photons et création des excitons
- Diffusion des excitons
- Dissociation des excitons
- Transport de porteurs de charges

I-1.1. Matériaux photovoltaïques

Les cellules solaires sont des dispositifs à base de semi-conducteurs qui convertissent la lumière solaire en énergie électrique en utilisant « l'effet photovoltaïque ».

Actuellement les matériaux utilisés se distinguent suivant quatre branches principales :

- le silicium cristallin
- les couches minces
- les composants III-V (colonne 3 et 5 de la classification périodique)
- les concepts innovants (cellules organiques, cellules à colorant...)

Les cellules organiques présentent des coûts plus faibles, mais leurs rendements sont les plus faibles et surtout leur stabilité dans le temps est à l'heure actuelle insuffisante (durée de vie de 1000 à 5000 h)

I-1.2. Les cristaux organiques photovoltaïques :

Au début de ce 21^{ème} siècle, les études ont été portées surtout sur les anthracènes et les tétracènes, et plus tard sur les phthalocyanines ou les metallophthalocyanines. Ces derniers présentent un grand intérêt lié surtout à la variation de la conductivité en présence d'un gaz oxydant ou réducteur et ainsi à l'existence de l'effet de photoconducteur pour certains.

Les cristaux organiques photovoltaïques se présentent comme un empilement cristallin ou polycristallin. Leur bonne cristallisation faite qu'il existe seulement un faible nombre de pièges peu profonds dus à des imperfections structurales, de plus la pureté chimique du matériau obtenu limite le nombre de pièges profonds dans la bande interdite.

Leur conductivité σ est comprise entre 10^{-3} à 10^{-9} ($\Omega \cdot \text{cm}$)-1 [9].

I-1.3. La mobilité dans les semi-conducteurs organique :

La mobilité μ des porteurs de charges est la mesure de la facilité par laquelle les porteurs peuvent passer d'une molécule à une autre. Elle est un point faible majeur de l'électronique organique. Les métallophthalocyanines (MePc) possèdent une mobilité

Des trous de l'ordre de $10^{-7} \text{cm}^2 / \text{Vs}$. D'autres matériaux de structure semblable aux Phtalocynines tel que Alq3 présentent une mobilité proche de $10^{-6} \text{cm}^2 / \text{Vs}$.

I.2. Généralités sur Alq3

Le composé Alq3 est un composé organométalliques photovoltaïque Leur formule chimique s'écrit d'une façon générale [10]:



Les informations et les paramètres de composé Alq3 sont regroupés dans le tableau.

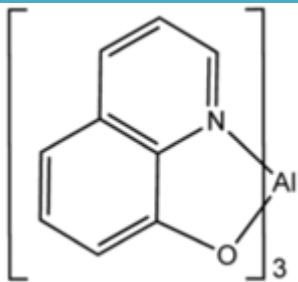
Tris (8-hydroxyquinoline)aluminium	
	
Dénomination de l'UICPA	
Tris(8-hydroxyquinoline)aluminium	
Les autres noms	
Sel d'aluminium de 8-hydroxyquinoline, Alq3, aluminium 8-hydroxyquinoléine, oxinate aluminium	
identificateurs	
numéro CAS	<u>2085-33-8</u>
Refdoc	<u>21106485</u>
Propriétés	
formule moléculaire	$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{AlN}_3\text{O}_3$
La masse molaire	459.43
apparence	Poudre jaune
point de fusion	>300 °C
Solubilité dans l'eau	insolvabilité dans l'eau
Sauf indication contraire, données dans leur état standard les (25°C,100kPa)	

Tableau.1. : Les informations et les paramètres de composé Alq3

I.3. Structure d'Alq3

Tris (8-hydroxyquinoline) aluminium est le composé chimique avec la formule ($C_{27}H_{18}AlN_3O_3$). Largement abrégé Alq3, il s'agit d'un complexe de coordination d'aluminium dans lequel est lié de manière bidenté à la base conjuguée de trois ligands 8-hydroxyquinoline. La structure chimique de l'Alq3 est représentée à la Fig(I. 1). Alq3 est un métal chélate composé d'un aluminium métallique d'ions (Al^{+3}) entourée par trois 8-hydroxyquinoline molécule (HQ) dans lequel trois atomes d'azote et trois atomes d'oxygène de trois 8-hydroxyquinoline et Al^{+3} formant deux types de stables isomères Fig.(I. 2). Octaédriques qui sont méridienne (mer-Alq3) avec les atomes d'oxygène formant un méridien de la coordination déformée octaèdre et faciale (fac-Alq3) avec l'oxygène formant une face de l'octaèdre [11,12]. Du visage structure d'isomères grâce à des liaisons de coordonnées. Ils ont - C1 et ayant une symétrie C3, respectivement [13, 14].

En Alq3 molécule, La Structure électronique de Al^{+3} est $1s^2 2s^2 2p^6$ une structure d'ions métalliques semblable à un atome de gaz inerte, de sorte Alq3 a une bonne stabilité en atmosphère sèche.

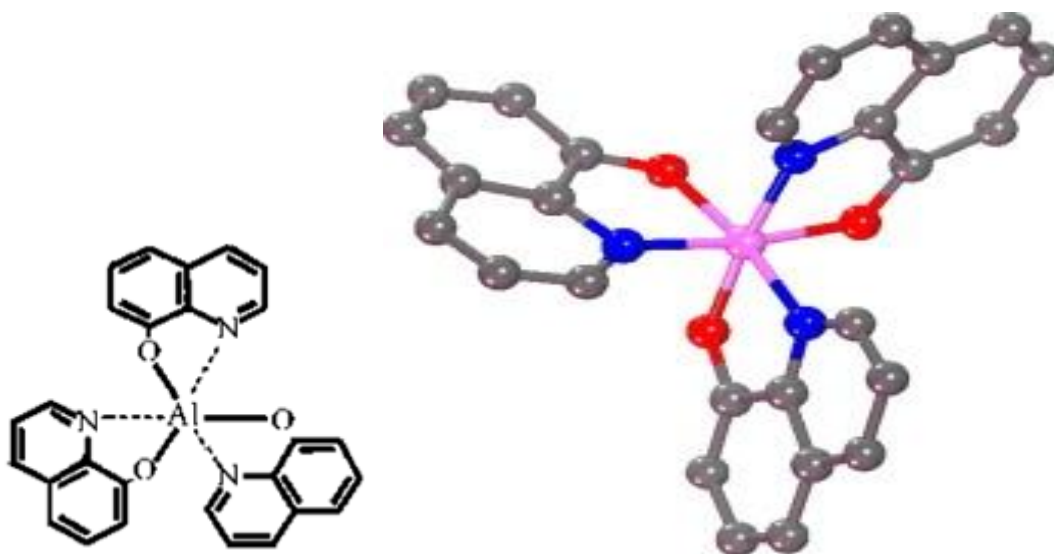


Figure (I.1): Structure chimique d'Alq3 Tris (8-hydroxyquinoline) aluminium

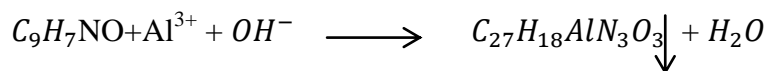


Figure (I.2): Modèle d'Alq3 (mer et fac)

I.4. Synthèse d'Alq3

Le composé est préparé par la réaction de 8-hydroxyquinoléine avec aluminium (III) de sources [15-16]

Le principe fondamental de la synthèse de Alq3 est de combiner l'anion HQ (hydroxyquinoléine) avec Al^{3+} dans sa solution aqueuse. Alq3 est précipité sous la condition optimale en ajustant la valeur du pH de la solution. La solution aqueuse de nitrate d'aluminium ou du sulfate d'aluminium a été choisie comme ions Al^{3+} . L'hydroxyde de sodium (NaOH) a été utilisé pour ajuster la valeur du pH de la solution. Le degré de réaction chimique dépend de l'acidité et l'alcalinité de matériaux réactifs. La valeur du pH de Alq3 quand il est précipité complètement variait de 3 à 5. La réaction chimique au cours de la synthèse d'Alq3 est la suivante:



Les processus concrets de synthèse sont présentés comme suit: la solution A été préparée par agitation 6,97 g de poudre HQ dans 100 ml d'éthanol absolu et l'échauffer correctement. Solution B a été préparé en dissolvant 15 g de nitrate 9-H₂O-Aluminium dans 200 ml d'eau désionisée et mélanger complètement. Dissolution de 5,3 g de NaOH dans 60 ml d'eau déminéralisée pour préparer la solution C. Ajouter la solution A dans B sous agitation à part entière jusqu'à ce qu'il dissout absolument et attendez pendant environ 15 min. La valeur du pH de la Commission mixte solution est 4. Le flocon d'Alq3 est précipité par addition d'une solution en C goutte à goutte dans la solution mixte. Le pH a été ajusté pour donner une valeur finale de 5. Enfin, nous avons effectué le processus de percolation sous vide d'adsorption après 24 h. Le gâteau de filtre Alq3 a été rincé avec de l'eau déminéralisée. Après avoir répété le processus de huit à dix fois, il a transféré dans la chambre à vide pour sécher à 150 °C.

L'Alq3 prasinous a été obtenu. Il est important pour la fabrication de dispositifs EL pour purifier Alq3 et de tester la pureté de celui-ci. Mais il est inévitable de mettre en impuretés lors de la synthèse des Alq3 en raison de la limitation des conditions expérimentales et de la pureté de matières premières. Deux méthodes de purification ont été utilisées dans nos expériences.

Alq3 a une tendance qu'il se sublime sous basse pression. Par conséquent, nous avons utilisé d'abord une purification de sublimation sous vide avec une pression d'environ 10^{-3} Pa.

Le récipient contenant l'échantillon Alq3 a été transféré dans la chambre à vide avec un grand plat en verre nettoyée qu'il le couvre. Un déflecteur entre Alq3 et un plat en verre. Ouvrez le déflecteur quand Alq3 a été chauffé à environ 230 °C dans la chambre à vide. Alq3 a été sublimé et adhéré à un plat en verre. Fermer le déflecteur lorsque la température jusqu'à 270 °C. Puis le refroidit jusqu'à la température ambiante pour obtenir la poudre Alq3 du plat en verre. Le Procédé de sublimation sous vide ne peut séparer les impuretés que si leur point de sublimation supérieur à 20 °C ou inférieure à celle d'Alq3. Mais ce n'est pas une méthode efficace pour les matériaux qui ont leur point de sublimation similaires à celle d'Alq3. Ainsi colonne et couches mince de la chromatographie est utilisé pour purifier davantage Alq3. L'échantillon Alq3 a été injecté rapidement et quantitativement dans vaporisateur de chromatographe, ensuite suivit dans les colonnes par les porteurs de gaz, après une bref vaporisation. Chaque composition Alq3 coulait de la colonne, à son tour parce qu'ils ont différent dissolubilité et absorbait, notamment des coefficients de distribution différente.

Ainsi, les impuretés ont été séparées. Parce que l'effet optimal ne peut être atteint que seulement lorsque l'échantillon est vaporisé instantanément, il est doit être conscient d'injecter l'échantillon très rapidement. L'analyse de chromatographe en phase liquide d'Alq3 après purification montre que la pureté de l'échantillon est jusqu'à 98,5%. La couleur obtenu d'Alq3 est vert-jaune lumineux.

I.5. Applications industrielles

Les matériaux organiques sont les plus souvent utilisés comme matériaux isolants, par exemple dans les câbles électriques.

Les petites molécules sont pour l'instant les plus utilisées dans la fabrication industrielle des OLED : la maîtrise des techniques d'évaporation sous vide et la possibilité de fabriquer des structures multicouches. Alq3 est un complexe chélate organométallique qui est devenu l'un des matériaux les plus utilisés dans des dispositifs organiques électroluminescents (OLED) [17] grâce à ses propriétés électroluminescentes découverts en 1987 [18].

Des efforts considérables ont été consacrés à des propriétés, la structure et la dynamique du complexe Alq3 d'améliorer son émission de lumière quantique efficacité et stabilité dans le temps. Les résultats obtenus par plusieurs techniques expérimentales physiques (DRX- poudre) [19-20], la spectroscopie optique et de luminescence [21-22] spectroscopie Raman, infrarouge et [23-24], RMN [25-26], et des méthodes théoriques de l'analyse de liaison et de la réactivité [27, 28] ont été dirigés d'augmenter l'intérêt technologique dans ce matériau.

En 1987, le groupe de Kodak élabore les premières diodes électroluminescentes(LED) à base de petites molécules, [18] en 1990 les LED polymères sont démontrées pour la première fois par le groupe de Cambridge. [39] Très rapidement suivent d'autres composants comme les transistors puis, un peu plus tard, les cellules photovoltaïques. Les nouveaux composants organiques présentent les caractéristiques des semi-conducteurs ainsi qu'une facilité de fabrication et de mise en œuvre propre aux matériaux organiques En une dizaine d'années, les progrès scientifiques et technologiques sont tels que les premiers produits commerciaux sont mis sur le marché : écrans OLED sur les appareils photos numériques, les téléphones portables et façades d'autoradio.

(notamment les structures PIN) sont à la base des différentes applications actuelles (écrans OLED, sources d'éclairage, afficheurs pour application dans l'automobile)

Alq3 impose dans les fabrications des OLED [29] utilisé pour réaliser des écrans, Les matériaux organiques plastiques, déjà très largement utilisés, par exemple, dans l'emballage et l'automobile, se sont ensuite imposés dans le monde de l'optique et sont en passe de devenir une technologie clef de la prochaine révolution électronique à faible coût.

Alors qu'ils sont communément utilisés comme isolants, leurs propriétés de conducteur

D'électricité a été découverte dans les années 70 et donne lieu en 2001 à l'attribution du prix Nobel de Chimie.

Les OLED s'inscrivent dans une nouvelle discipline appelée l'électronique organique ou Électronique plastique. En fait cette nouvelle discipline introduit des matériaux organiques en lieu et place des semi-conducteurs minéraux classiques, ceci pour réaliser des diodes, des transistors [30,31], des cristaux photoniques [32], des modulateurs [33], des cellules solaires [34], des composants optoélectroniques [35,36], des lasers [37,38]...

Alq3 considères comme petites molécules ils ont des mobilités de porteurs de charges beaucoup plus faibles, de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4} cm².V⁻¹.s⁻¹ en raison de leur faible cristallinité. Toutefois, l'Alq3 fait partie des matériaux organiques les plus utilisés dans la réalisation de composants OLED ; l'Alq3 peut être employé comme couche émettrice (émission dans le vert) ou comme couche de transport d'électrons.

- Choisir comme matériaux modèles dans la réalisation de transistors organiques et des OLED.
- Le matériau Alq3 tris (8-hydroxyquinoline) Aluminium émettant dans le vert et servant aux transports des électrons.
- Pour dopage en dopant un matériau, il est possible d'accroître sa conductivité et ainsi, en choisissant judicieusement les couches dopées, on peut améliorer la balance de charge et donc l'efficacité des diodes [40,41].

- Alq3 est un complexe chélate métallique stable qui peut être sublimé pour donner des couches minces et que l'un des supports des matières les plus efficaces organiques utilisés dans les dispositifs d'émission de lumière pour des applications d'affichage. Bien que le caractère nanocristallin partie des films évaporés utilisés dans ces applications est connu.
- Électroluminescence efficace (EL) organique à partir d'un dispositif émetteur de lumière (OLED) a été signalée par Tang et VanSlyke [18,42] en utilisant le tris- (8-hydroxyquinoléine) aluminium(Alq3). Depuis ces rapports, l'intérêt pour Alq3 et d'autres métaux / chélate systèmes pour produire (EL) dans les régions des spectres différents pour les applications d'affichage a considérablement augmenté [43,44]. Des films minces d'Alq3 sont parmi les matériaux EL plus largement utilisés dans les OLED et ont conduit au point que les produits entrent sur le marché.

CHAPITRE II
THÉORIE DE LA DIFRACTION X
SUR POUDRE ET TRAITEMENT DES
DONNÉES

Introduction

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 1\AA 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 [45].

II.1 Interaction des rayons X avec la matière

Les atomes excités par un rayonnement X primaire réagissent de plusieurs manières :

1. Ils sont ionisés, comme après un choc avec des électrons, et ils émettent à leur tour un rayonnement X secondaire dit de fluorescence, avec les raies d'émission caractéristiques de l'élément cible. Ce rayonnement a une intensité beaucoup plus faible que le rayonnement primaire.

2. En plus du rayonnement de fluorescence, les électrons de l'élément cible émettent à leur tour, dans toutes les directions de l'espace, un rayonnement X de même longueur d'onde que celle du rayonnement primaire. Ce rayonnement est connu sous le nom de diffusion cohérente.

Il y a d'autres effets encore. Toutefois ceux décrits ci-dessus sont les seuls qui intéressent le minéralogiste.

La diffusion cohérente intéresse beaucoup le cristallographe. En effet, les émissions des rayons X secondaires émis par toutes les sources cohérentes que sont tous les atomes d'une substance cristallisée, vont interférer entre elles, se renforcer dans certaines directions, s'annuler dans d'autres. Le rayonnement global dans l'espace sera donc discontinu. L'étude de ces discontinuités permet

Finallement de reconstituer la structure atomique des cristaux.

L'étude du spectre du rayonnement de fluorescence permet d'identifier les éléments chimiques présents dans la substance irradiée. C'est donc là une méthode intéressante d'analyse chimique, non destructible de 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 [46].

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

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

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

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.

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

II.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 θ et de la longueur d'onde des rayons X.

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

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

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 θ augmente. En pratique les réflexions à θ supérieur à 30° sont négligeables [47].

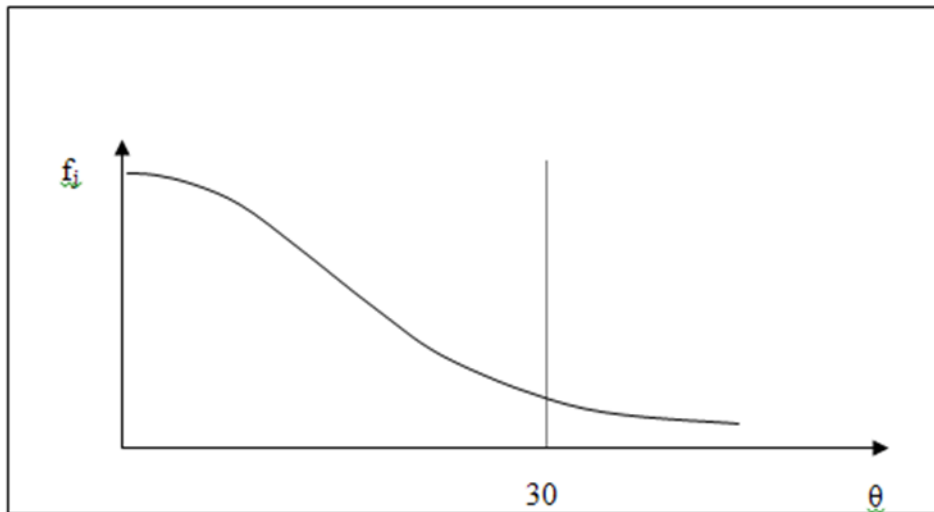


Figure (II.1.a): La variation du facteur de diffusion atomique en fonction de l'angle de diffraction.

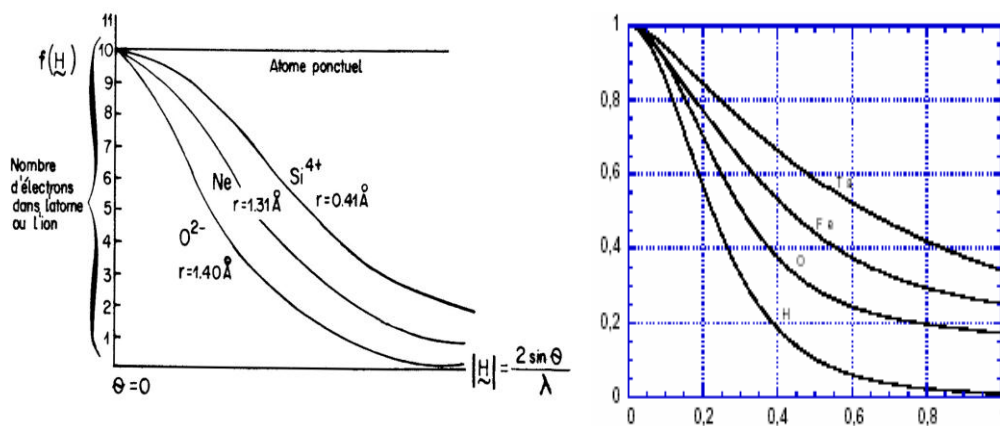


Figure (II.1.b.c) : (b) : Evolution du facteur de diffusion de Ne, Si^{+4} et O^{-2} avec le module du vecteur de diffusion.

(c) : Facteurs de diffusion atomique pour quelques atomes (normalisé par rapport au nombre total d'électrons).

II.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 φ_j dépendant directement de la position de l'atome j dans la maille.

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

N : le nombre d'atomes par maille ;

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

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

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

Le facteur de structure s'écrit alors :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{II.6})$$

Ou encore :

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_j f_j [\cos 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) + i2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \\ &= A_{hkl} + iB_{hkl} \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

On a alors :

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

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

Soit :

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

II.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 (II.2)). Chaque atome d'une structure vibre en général d'une façon anisotrope. Pour simplifier, considérons une vibration isotrope du $j^{\text{ème}}$ atome. Le facteur de déplacement atomique $T_{j,\theta}$ peut s'écrire [48] :

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

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

$$B_j = 8\pi^2 \bar{U}_j^2 \quad (\text{II.10})$$

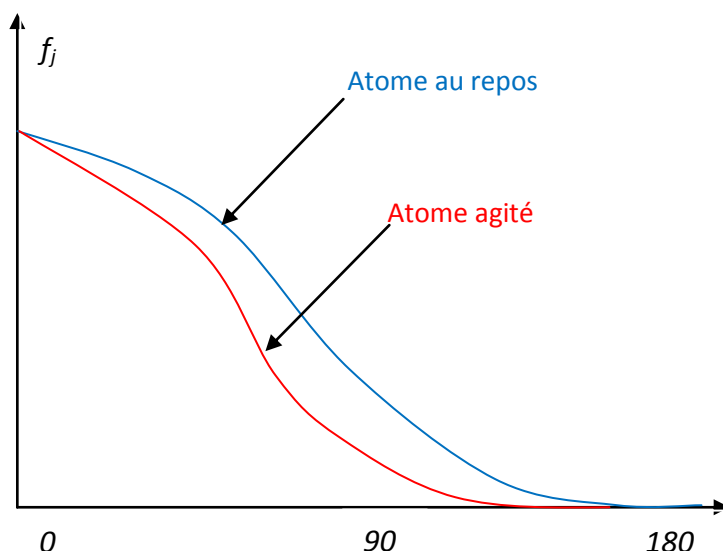


Figure (II.2) : Facteur d'agitation thermique

II.2. Diffraction des rayons X sur poudres

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse des structures cristallines plus puissante, efficace, facile d'emploi, peu cher et non destructif. Elle est complémentaire à d'autres méthodes d'analyse élémentaire telles que la fluorescence X ou la RMN. Grâce aux technologies modernes, elle peut permettre d'identifier rapidement les phases cristallisées présentes dans l'échantillon étudié [49], par comparaison avec les diagrammes de référence de très nombreux composés (aujourd'hui plus de 100 000 diagrammes de poudre sont recensés dans les diverses banques de données). Depuis peu, il est même devenu possible de résoudre des structures cristallines à partir de diagrammes de poudre [50]. Ainsi aujourd'hui, la diffraction X sur poudre permet de résoudre des structures cristallines de molécules organiques couramment utilisées dans l'industrie. Elle permet également de suivre l'évolution des phases cristallines dans le temps, c'est à dire observer leur présence ainsi qu'évaluer leur proportion dans l'échantillon [51], en fonction des conditions expérimentales telles que la température, la pression,... On peut ainsi connaître le comportement du matériau en condition d'utilisation et donc optimiser sa composition pour obtenir les propriétés désirées (coût réduit, dissolution,...). Les domaines d'application de la diffraction X sur poudre sont très variés: cela va de l'industrie pharmaceutique, aux peintures, en passant par la métallurgie, les céramiques, la cimenterie...

II.2.1. Définition d'une poudre

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 [52, 53].

II.2.2. 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 [48].

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 [54].

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



(1) : L'anneau du porte-échantillon est fixé sur le socle de préparation



Placer l'échantillon dans le
porte - échantillon tournant

Capillaire monté sur le porte-
Si (zéro bruit de fond)

Figure (II.3) : les outils nécessaire pour la préparation des échantillons

Pour l'obtention des meilleurs résultats possibles, il faut prendre en compte trois paramètres [55-58].

✓ 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 $10\mu\text{m}$ [59].

✓ **L'orientation des grains**

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

II.3. Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes [51] bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension de l'espace réciproque tridimensionnel.

$$I = f(2\theta)$$

II.3.1. Position des raies de diffraction

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé.

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

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

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident.

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

II.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 :

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

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 $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{a}^* + l\vec{a}^*$ 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

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

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 :

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

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

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

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

$$I_{\vec{h}} = S m_{\vec{h}} L_p |F_{\vec{h}}|^2 \quad (\text{II.16})$$

Où

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

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

L_p est le facteur de Lorentz-Polarisation.

II.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 β définie comme la largeur du rectangle qui aurait la même surface et pour longueur la hauteur du pic (figure (II.4)) :

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

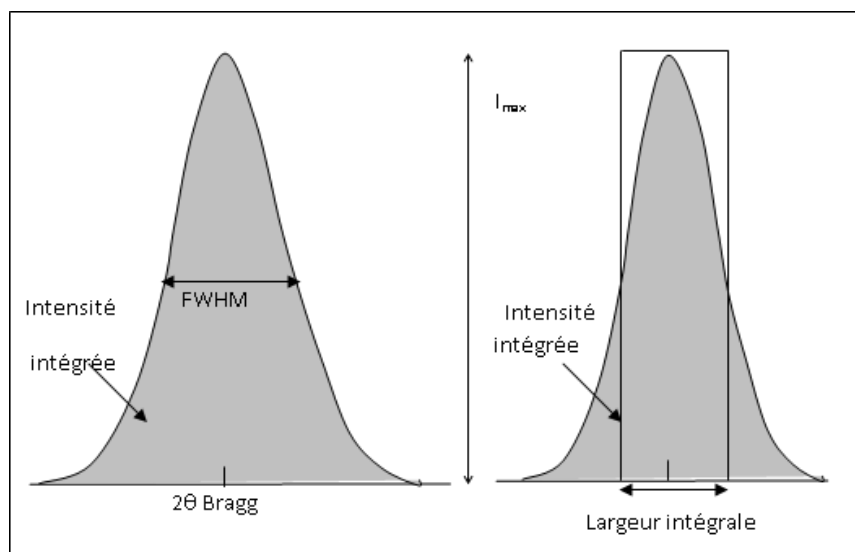


Figure (II.4) : caractéristiques d'un pic de diffraction (position, largeur et intensité).

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 $g(x)$ [59] :

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

Où x et y définissent la déviation angulaire de chaque point de sa position 2θ .

II.3.3.1. Contribution instrumentale

Les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale [55-57]:

- ✓ 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 [59].

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

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 2θ .

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

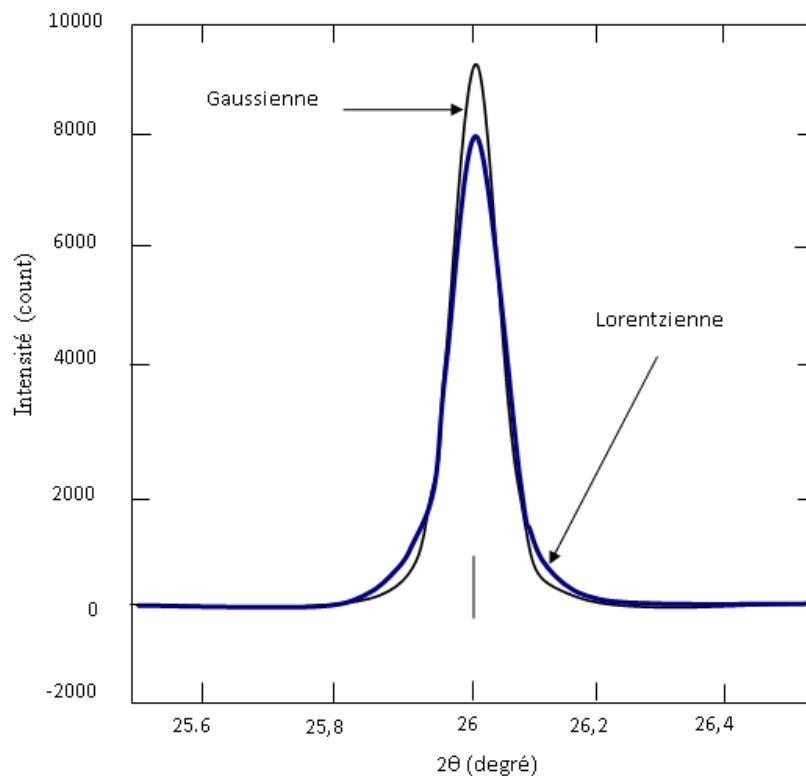


Figure (II.5) : Comparaison des profils Gaussien et Lorentzien.

C'est le cas de la fonction de Voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne [61] et qui est bien adaptée à la description des profils expérimentaux [62, 63].

La fonction Gaussienne est définie par :

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

La fonction Lorentzienne est définie par :

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

La fonction de Voigt normalisée est :

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

Où erf est la fonction d'erreur complexe :

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

β_L et β_G sont les largeurs intégrales respectives des composantes Lorentzienne et Gaussienne.

La fonction de Voigt peut être approximée par la fonction appelée Pseudo-Voigt [63], qui représente la moyenne pondérée d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne, soit :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta) G(2\theta, H) \quad (\text{II.24})$$

η indique la proportion de la Lorentzienne par rapport à la Gaussienne.

II.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 [55, 56, 64] qui lie la largeur intégrale β 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 β 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 [65].

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

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

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

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

✓ Les microdéformations

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

L'effet de ces microdéformations est un élargissement des taches du réseau réciproque [55, 56, 60], qui est d'autant plus important que la tache est située loin de l'origine du réseau réciproque.

On a alors

$$\Delta(2\theta)_{\text{contrainte}} = 2\varepsilon \tan \theta \quad (\text{II.28})$$

Où ε représente la déformation du réseau cristallin.

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 à 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.4. 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 [3].

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.5. La décomposition du diagramme (ajustement individuel des pics) [66]

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 à 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 (2θ , intensité intégrée, largeur et forme du profil) pour chacune des raies visibles sur le diagramme.

II.6. 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} :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k \Omega_{ik} \quad (\text{II.29})$$

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 :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{II.30})$$

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 $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ (où σ_i 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 [67]. 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 [68].

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 [69, 70] :

$$I_k(n+1) = \sum_i I_k(n) \cdot \Omega_{ik} \frac{y_i(n+1) - y_{bi}(n)}{y_{ci}(n) - I_{bi}(n)} \quad (\text{II.31})$$

II.7. L'affinement de structure par ajustement du profil total (Rietveld)

Cette méthode a été proposée par H.Rietveld en 1969 [2]. 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 :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_i S_i \sum_k m_{lk} LP_{lk} O_{lk} |F_{lk}|^2 \Omega_{ilk} T \quad (\text{II.32})$$

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

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

S_i : 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 ;

Ω_{ilk} : fonction de profil expérimental décrivant les pics.

II.7.1. 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 [71-73].

Les facteurs les plus fréquemment employés sont:

Facteur de profil non pondéré

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (\text{II.33})$$

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

Facteur de profil pondéré

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_{io})^2}} \quad (\text{II.34})$$

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

Facteur de Bragg

$$R_B = 100 \frac{\sum_k |I_{io} - I_{kc}|}{\sum_k I_{io}} \quad (\text{II.35})$$

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 :

$$R_{exp} = \frac{R_{wp}}{\sqrt{\chi}} = \sqrt{\frac{(N-P+C)}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (\text{II.36})$$

$$\chi^2 = \frac{M}{(N-P+C)} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (\text{II.37})$$

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

$$d = 100 \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N \Delta y_i^2} \quad (\text{II.38})$$

Où N est le nombre d'observations.

Δy_i est la différence entre l'intensité observée et calculée au point i

II.8. 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 [74, 75].

II.8.1. 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 [76].

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (\text{II.39})$$

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

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{II.40})$$

L'angle 2θ variant entre les valeurs extrêmes 0 et $\mp\pi$ (figure (II.6)), 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.

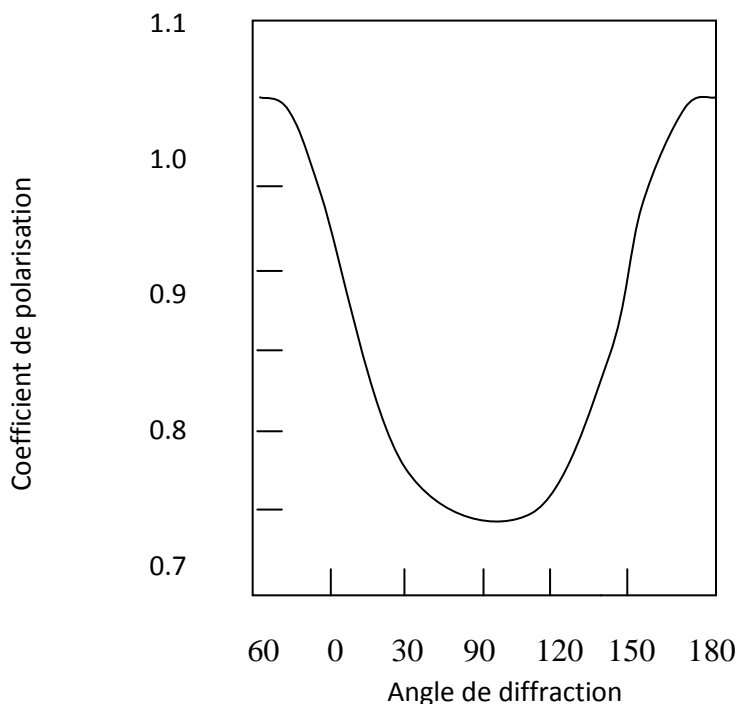


Figure (II.6): Variation du facteur de polarisation en fonction de l'angle de diffraction

II.8.2. 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 [77].

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

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} \quad (\text{II.41})$$

La variation de ce paramètre avec l'angle 2θ est représentée sur la figure (II.7).

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.

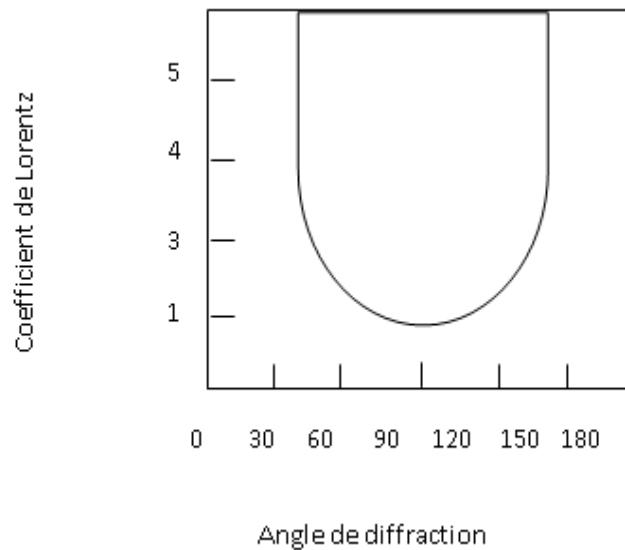


Figure (II.7) : Variation du facteur de Lorentz en fonction de l'angle de diffraction.

II. 8.3. 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 [78, 79].

- **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.8.4. 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.8.5. 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 [80]:

$$P_k = \exp(-G_1 \alpha_k^2) \quad (\text{II.42})$$

Où

$$P_k = G_2 + (1 - G_1) \exp(-G_1 \alpha_k^2) \quad (\text{II.43})$$

Où G_1 et G_2 sont des paramètres affinales et α_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 [81] :

$$P_k = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha \kappa^2 + \left(\frac{1}{G_1} \right) \sin^2 \alpha \kappa^2 \right)^{\frac{-3}{2}} \quad (\text{II.44})$$

II.8.6. 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 [82, 83].

✓ Le fond continu instrumental

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

✓ e 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 [84]:

$$y_{bi} = \sum_{i=1}^{n, n \leq 5} \beta_i (2\theta_i - 90)^i \quad (\text{II.45})$$

Où les β_i sont des paramètres ajustables.

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

$$y_{bi} = \sum_{i=1}^n \beta_i \cos(2\theta_{i-1}) \quad (\text{II.46})$$

II.8.7. 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 [85, 86]. 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 2θ , 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 [87].

$$A_{ik} = 1 - A[\text{sign}(2\theta_i - 2\theta_k) \cdot (2\theta_i - 2\theta_k)^2] \cot(\theta_k) \quad (\text{II.47})$$

A étant le paramètre à affiner et θ_k est la position de raie.

II.8.8. 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 [88], sont :

$$\Delta(2\theta) = A \cos \theta \quad (\text{II.48})$$

$$\Delta(2\theta) = B \sin 2\theta \quad (\text{II.49})$$

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 :

$$\Delta(2\theta) = \mp \frac{2S}{R} \cos \theta \quad (\text{II.50})$$

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 2θ , le trajet du faisceau incident au travers de l'échantillon est égal à $(t/\sin\theta)$ et l'intensité du faisceau vaut alors :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu t \sin \theta) \quad (\text{II.51})$$

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 [89].

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

$$\Delta(2\theta) = \frac{\sin 2\theta}{2\mu R} \quad (\text{II.52})$$

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

L'intensité diffractée est donnée par l'expression

$$I_K = S \cdot \left(\frac{1}{\mu}\right) \cdot LP \cdot |F_K|^2 \quad (\text{II.53})$$

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

$$\Delta(2\theta) = \frac{t \cos \theta}{R} \quad (\text{II.54})$$

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. [90] est donnée par l'expression :

$$M = P_s + 2\theta \cdot C_s \quad (\text{II.55})$$

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 [91] conduit à la relation :

$$M = 1 - P_0 - \frac{C \cdot \tau}{\sin \theta} \cdot \left(1 - \frac{\tau}{\sin \theta}\right) \quad (\text{II.56})$$

Où les paramètres ajustables sont maintenant P_0 , C et τ .

✓ 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 [92].

✓ 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 [93]. L'effet de granularité est essentiellement dominé par la taille des particules μ_\emptyset et par le contraste d'absorption $\mu_\emptyset - \bar{\mu}$ entre le coefficient d'absorption linéaire du constituant \emptyset du mélange et le coefficient d'absorption moyen de l'échantillon $\bar{\mu} = \sum_\emptyset \chi_\emptyset \mu_\emptyset$. Où χ_\emptyset est la fraction volumique de la phase \emptyset 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 [88].

$$\Delta 2\theta = \frac{-\alpha^2}{6 \tan\theta} \quad (\text{II.57})$$

Où α désigne la divergence du faisceau incident.

CHAPITRE III

ETUDE STRUCTURALE PAR LA
MÉTHODE DE RIETVELD

Introduction

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 [94].

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 Alq3.

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°, 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 [95]

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 θ .

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:

$$V(\text{cm}^3) = l_s \left[\frac{R \tan \alpha}{\sin \theta} \right] \cdot \left[\frac{3 \cdot 2\rho \sin \theta}{\mu \rho'} \right] \quad (\text{III.1})$$

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

R : rayon du goniomètre en cm.

α : ouverture angulaire de la fente de divergence.

ρ : densité théorique du solide constituant la poudre.

ρ' : densité expérimentale de l'échantillon.

μ : coefficient d'absorption linéaire théorique en cm^{-1} du solide.

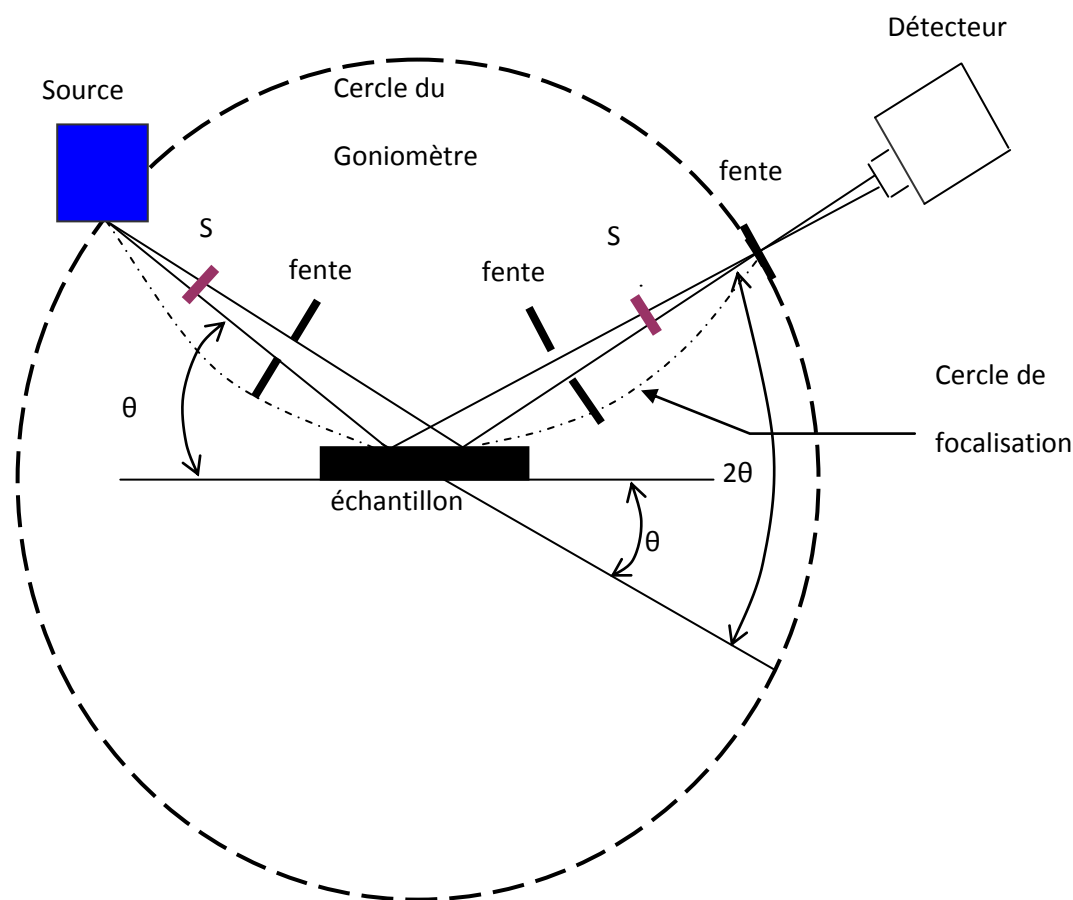


Figure (III.2): l'arrangement géométrique du montage de Bragg-Brentano.

III.3. Le logiciel X' Pert-plus [8]

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. Ce dernier contient toutes les intensités aux différents points de mesure nécessaires pour entamer l'étude structurale. Un fichier de sortie (.IDF) est disponible pour enregistrer les fichiers. Ce dernier montre les résultats du traitement effectué.

II.4. Enregistrement et exploitation du diagramme

L'échantillon a été préparé, selon le mode opératoire donné au paragraphe (II.2.2).

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 $5-50^\circ$ (2θ), avec un temps de comptage de 21h et un pas de $0,02^\circ$ (2θ). 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 293K pendant une nuit avant l'enregistrement.

La figure (III.3) représente le diagramme brut de notre échantillon.

La figure (III.4) représente la succession des étapes suivies pour effectuer un affinement de structure par les poudres.

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

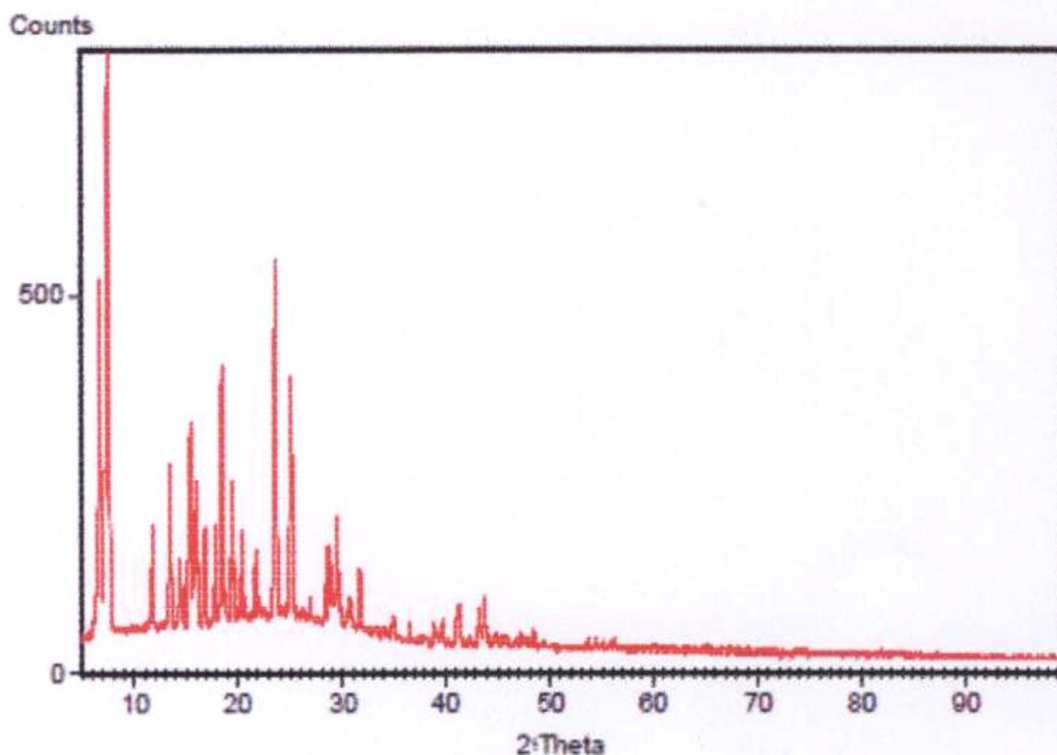


Figure (III.3): Diagramme brut de l'Alq3

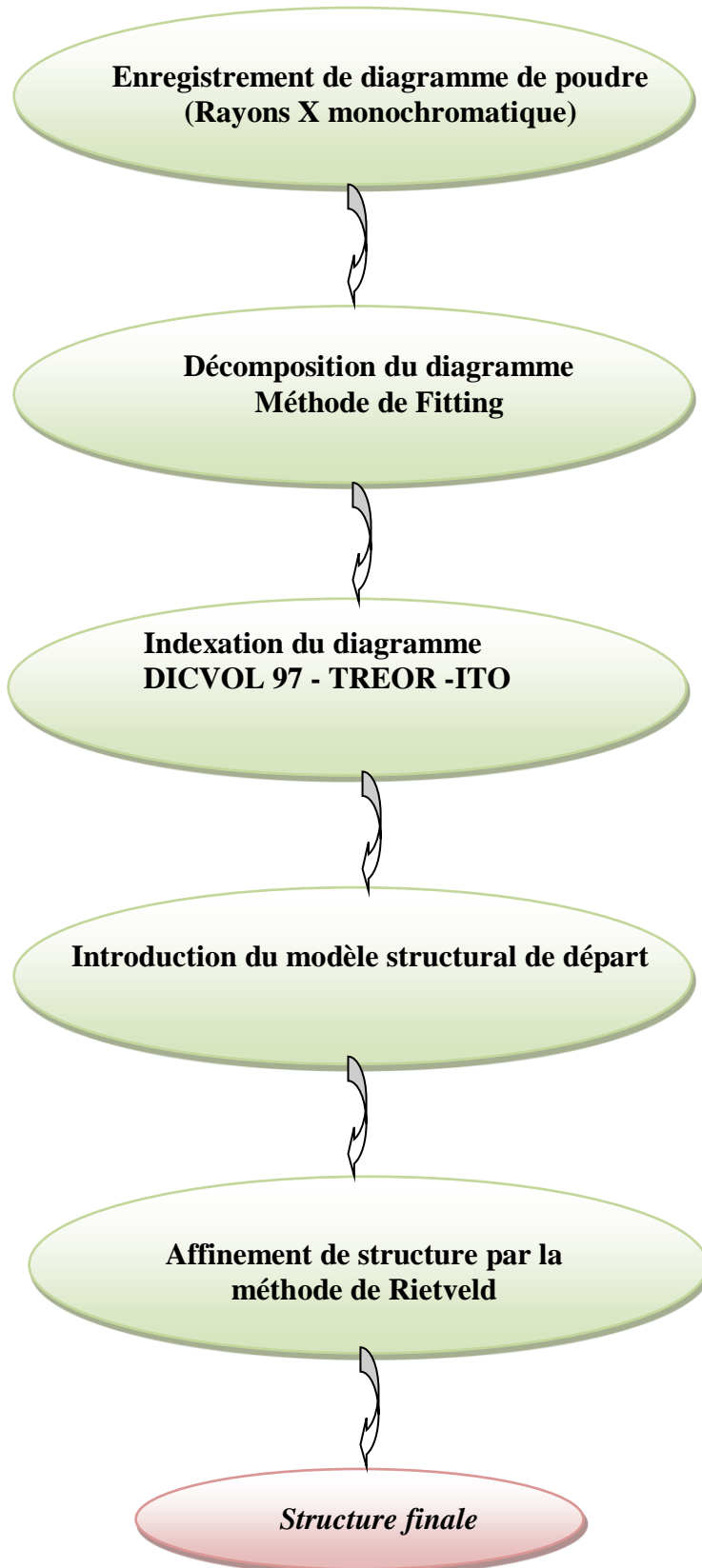


Figure III-4 :
Organigramme montrant la succession des étapes intervenant lors d'un affinement de structure par la méthode de Rietveld.

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.

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

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

En introduisant les conditions digitalisées dans la figure (III.5), les résultats obtenus par la méthode de minimum de la deuxième dérivée sont rassemblés dans le tableau (III.2).

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

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

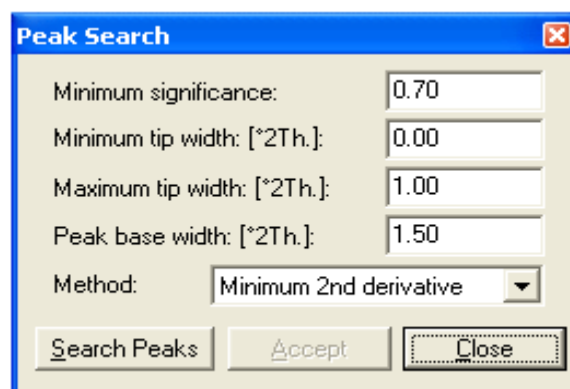


Figure (III.5) : les conditions de la recherche des pics

-Significance minimale : 0,70

- Largeur minimale du sommet: 0,00° (2 θ)

- Largeur maximale du sommet: 1,00° (2 θ)

- Largeur de la base du pic : 1,50° (2 θ)

Tableau (III.2) : Résultats de la recherche des pics

No. pic	2Thobs [°]	d-interréticulaire(Å)	Iobs (cts. °2Th).	FWHM (°2Th)
1	6.674	13.2339	42.01	0.132
2	7.305	12.0912	131.26	0.253
3	7.648	11.5497	77.45	0.132
4	11.755	7.5223	14.29	0.132
5	13.397	6.6038	26.27	0.147
6	14.376	6.1561	10.88	0.154
7	14.672	6.0328	4.88	0.127
8	15.376	5.7579	34.45	0.182
9	15.487	5.7169	12.73	0.095
10	15.769	5.6154	18.00	0.155
11	15.989	5.5384	18.51	0.120
12	16.844	5.2595	15.68	0.146
13	17.721	5.0010	13.37	0.130
14	18.451	4.8046	42.14	0.144
15	19.297	4.5959	8.91	0.151
16	19.539	4.5396	19.71	0.126
17	20.294	4.3724	14.06	0.141
18	20.698	4.2879	2.16	0.119
19	21.642	4.1029	10.06	0.131
20	22.092	4.0205	3.89	0.197
21	23.550	3.7748	48.62	0.148
22	23.702	3.7508	36.67	0.098
23	25.062	3.5503	47.58	0.164
24	25.209	3.5299	9.31	0.088

25	26.867	3.3157	3.02	0.132
26	28.310	3.1499	4.67	0.121
27	28.735	3.1043	11.76	0.131
28	29.016	3.0749	9.00	0.158
29	29.458	3.0297	13.64	0.098
30	29.819	2.9939	6.95	0.098
31	30.716	2.9084	6.53	0.157
32	31.701	2.8203	7.50	0.098
33	34.769	2.5781	7.06	0.276
34	36.546	2.4567	2.13	0.118
35	38.947	2.3106	3.59	0.157
36	39.692	2.2690	3.68	0.084
37	41.102	2.1943	7.71	0.120
38	41.252	2.1867	4.76	0.098
39	43.334	2.0863	4.13	0.182
40	43.708	2.0693	6.78	0.151
41	44.822	2.0205	1.43	0.227
42	45.882	1.9762	0.90	0.050
43	46.668	1.9448	0.47	0.050
44	47.350	1.9183	1.71	0.152
45	48.517	1.8749	2.23	0.151
46	53.643	1.7072	1.22	0.236
48	56.383	1.6305	1.19	0.118
49	65.098	1.4317	2.21	0.472
50	74.261	1.2761	2.48	0.787
51	87.413	1.1148	1.23	0.672

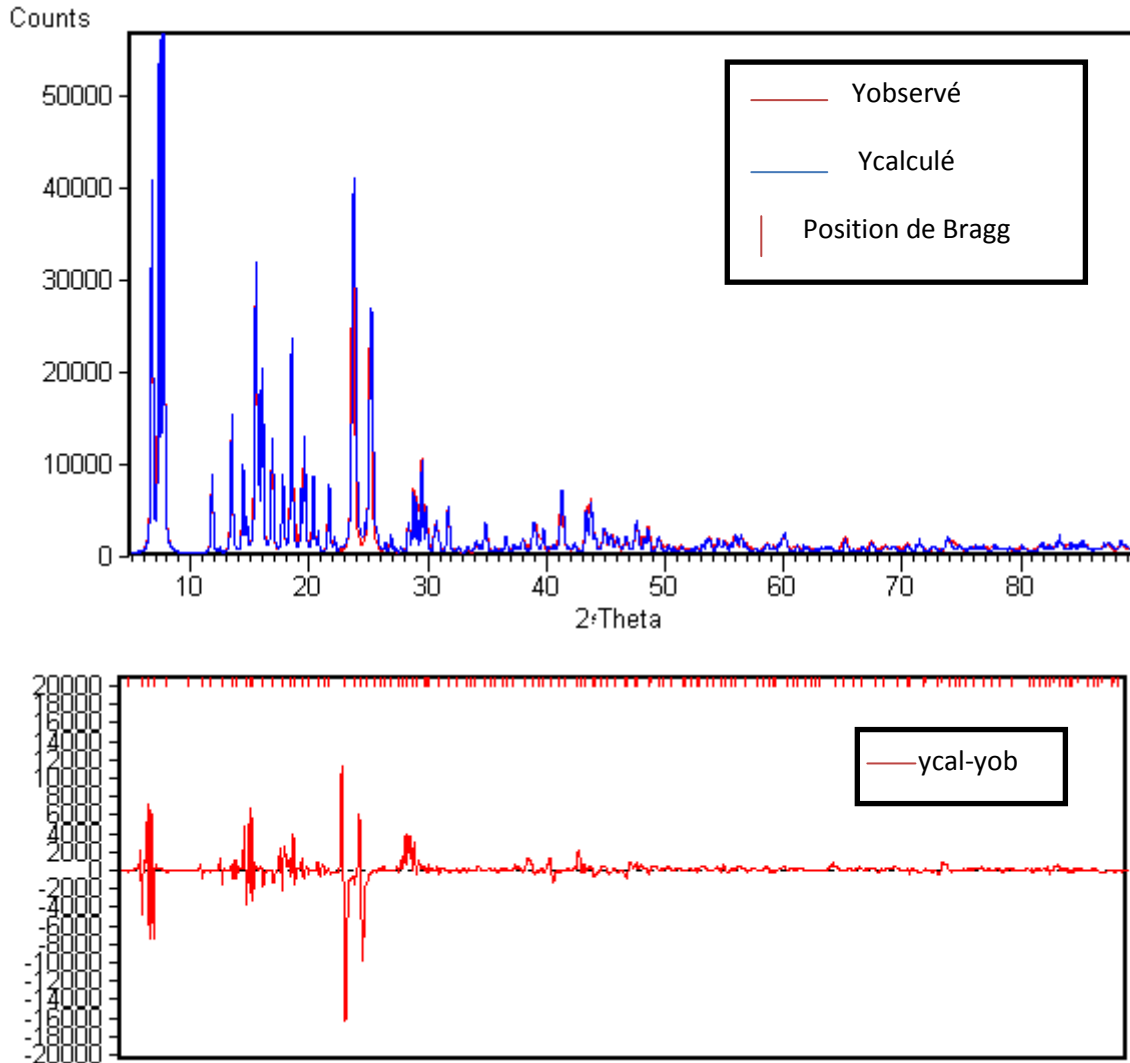


Figure (III.6): Diagramme de diffraction résultant après la recherche des pics

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).

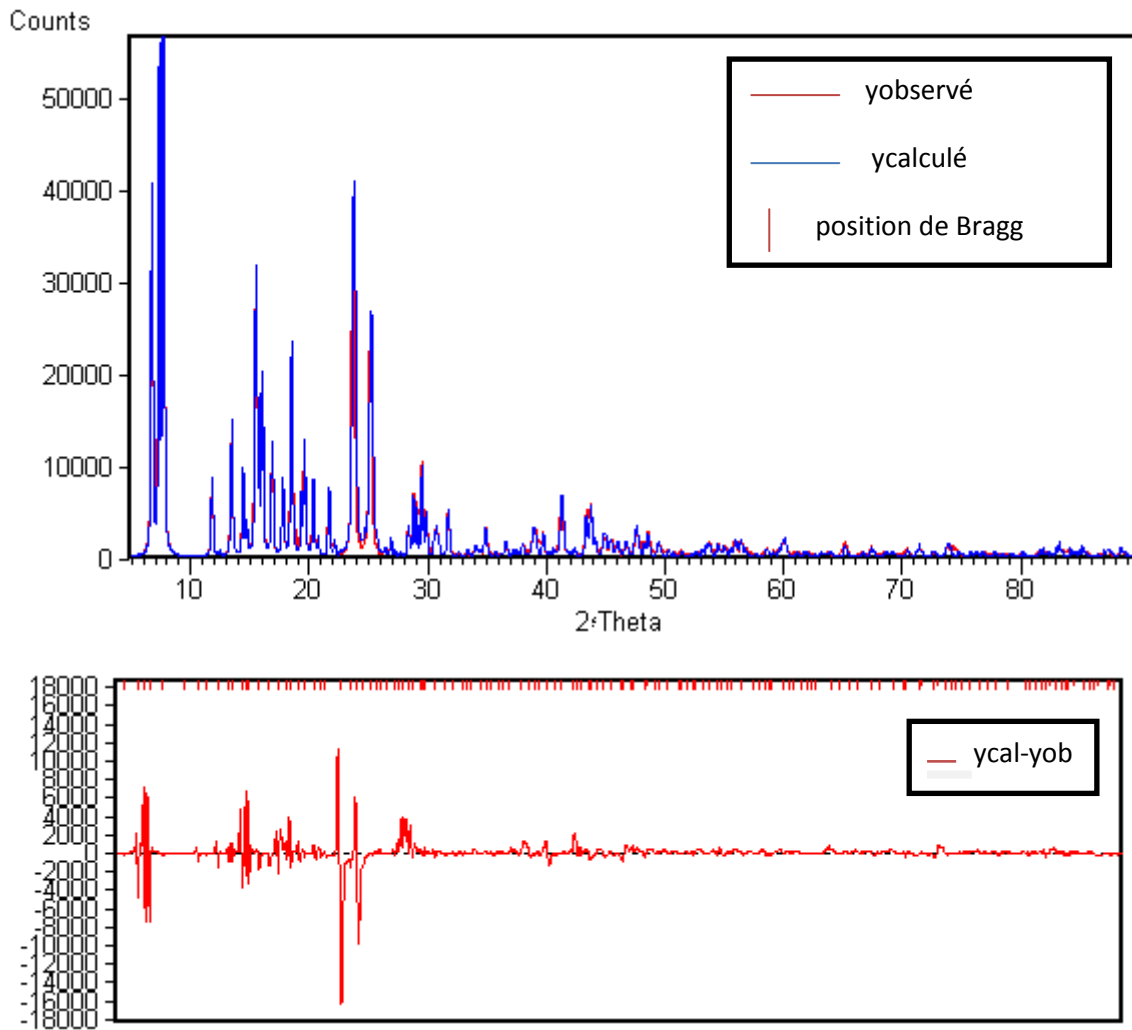


Figure (III.7) : Diagramme obtenu après correction du fond continu

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;

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

Où

$$C_0 = 4, C_1 = 4\ln 2,$$

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

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

γ est le paramètre à affiner.

➤ Fonction de Pearson VII;

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

Où $C_2 = 2/\gamma - 1$

➤ Fonction de Voigt.

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

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 reliabilité R de la décomposition individuelle du diagramme sont regroupés dans le tableau (III.3).

Tableau (III.3): Facteurs de reliabilité de la modélisation du diagramme.

2 θ observé (°)	Rp(%)	Rwp(%)	Rexp(%)
6.707	0.8650	1.067	2.269
Valeur moyenne	1.440	1.731	1.450

Le tableau (III.4) regroupe les positions 2θ , 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 B).

Tableau (III.4) : Les résultats obtenus après la modélisation du diagramme d'Alq3

2theta (°)	d-inter réticulaire(Å)	Iobs..(cts.2Th)	FWHM (°2Th)	2theta (°)	d-inter réticulaire(Å)	Iobs..(cts.2Th)	FWHM (°2Th)
6.707	13.16760	628	0.088	34.803	2.57569	37	0.208
11.777	7.50824	146	0.078	36.550	2.45650	36	0.078
13.450	6.57799	52	0.088	37.993	2.36641	18	0.157
14.397	6.14741	154	0.088	38.505	2.33617	7	0.157
15.771	5.61471	188	0.078	38.808	2.31859	27	0.157
15.793	5.60689	38	0.078	39.065	2.30393	24	0.078
16.862	5.25371	152	0.098	43.345	2.08585	50	0.098
17.754	4.99180	136	0.078	45.003	2.01278	23	0.157
18.734	4.73283	43	0.059	50.277	1.81329	10	0.118
19.314	4.59185	102	0.068	54.955	1.66947	22	0.118
20.720	4.28349	14	0.098	60.788	1.52250	3	0.201
21.646	4.10228	133	0.108	64.957	1.43449	11	0.194
24.201	3.67460	2	0.098	68.116	1.37546	5	0.236
24.659	3.60740	12	0.088	70.390	1.33649	8	0.236
28.749	3.10281	110	0.088	73.630	1.28547	6	0.241
28.849	3.09233	1	0.059	76.783	1.24036	7	0.245
30.699	2.90998	40	0.078	80.224	1.19560	3	0.201
31.696	2.82073	57	0.039	83.266	1.15946	12	0.200
32.546	2.74899	10	0.236	85.300	1.13694	10	0.202
34.022	2.63300	14	0.208	87.032	1.11872	10	0.200

La figure (III.8) visualise la différence entre le profil observé et le profil calculé des pics du diagramme modélisé.

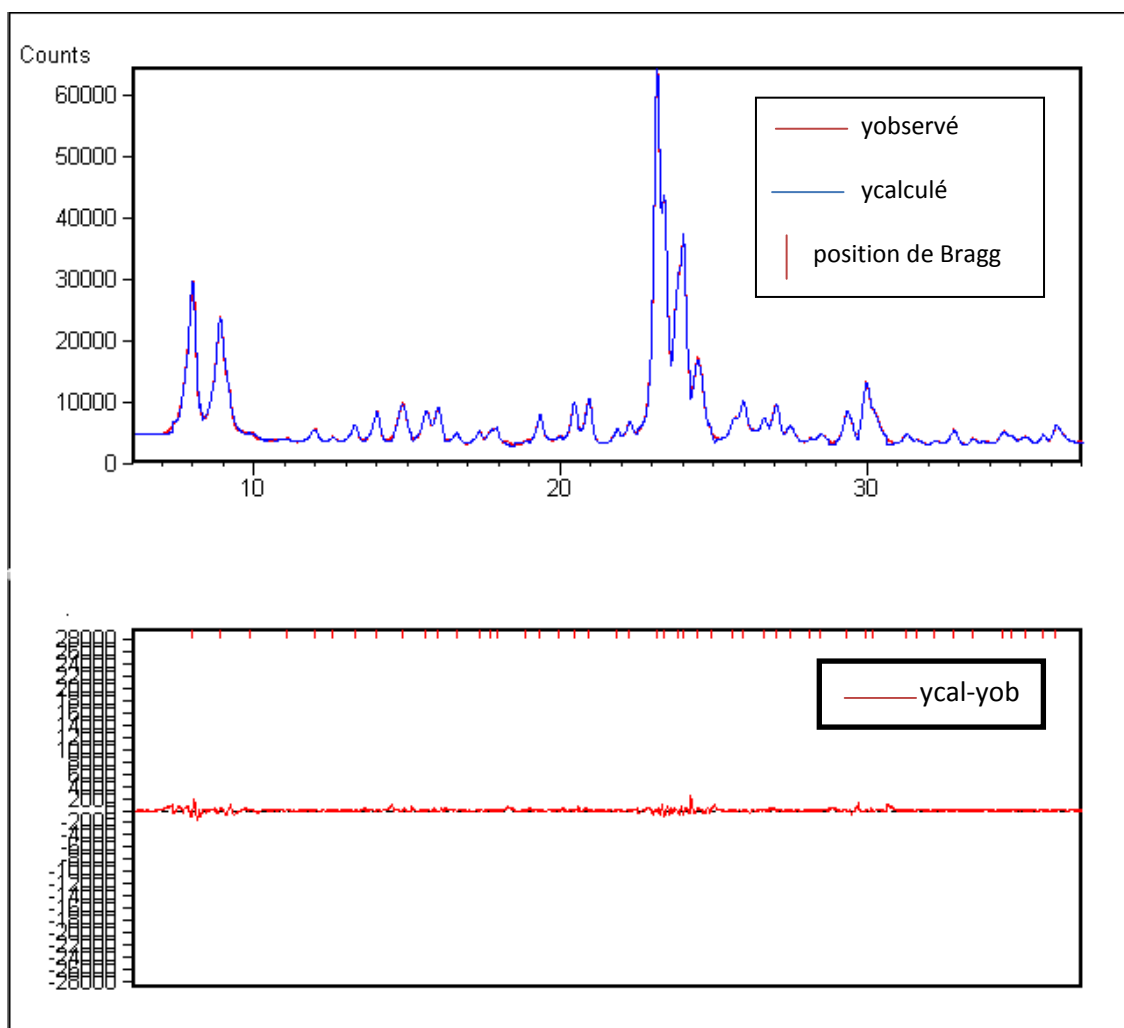


Figure (III.8) : Diagramme modélisé de l'Alq3.

III.6. Analyse du diagramme

III.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 [96-97]

La recherche des paramètres de la maille élémentaire est réalisée à l'aide des trois programmes TREOR (Werner et al 1985) [98], ITO (de Wolff 1958, Visser 1969) [99] et DICVOL (Boultif et Louer 1991) [100]. 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.9) afin de cerner les résultats recherchés.

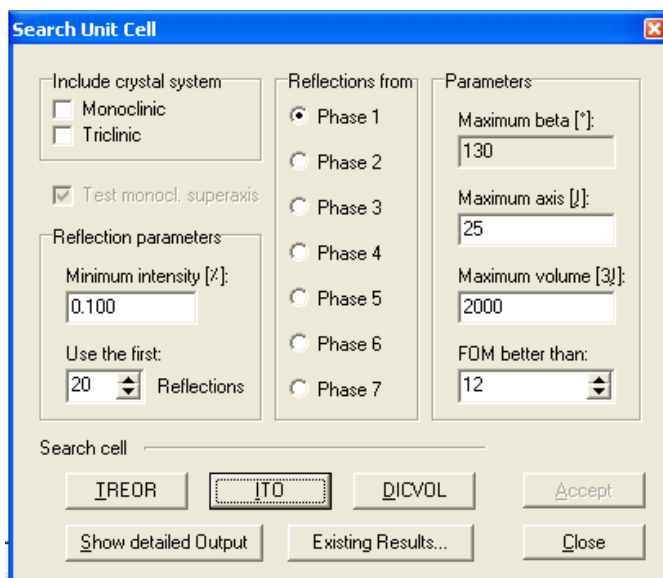


Figure (III.9): Conditions de la recherche des paramètres de maille.

Intensité minimale (%) : 0.100

Premières réflexions utilisées : 20

Axe maximum (Å) : 25

Volume maximum (Å³) : 2000

Valeur minimal FOM : 12

Les trois programmes d'indexation ont abouti aux résultats donnés dans le tableau (III.5) soit les paramètres de maille a, b, c, α, β, γ, 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 ³]	Program	Not indexed	FOM
1	13.235700	14.405800	6.173600	88.653000	95.808998	113.848999	1070.89	ITO	0	42.00
2	13.232100	14.402100	6.172400	88.688004	95.782997	113.833000	1070.29	ITO	0	40.00
3	13.231500	14.401600	6.172200	88.693001	95.779999	113.831001	1070.19	ITO	0	40.00
4	13.232500	14.399200	6.171500	88.681000	95.785004	113.838997	1069.90	ITO	0	32.00
5	14.988700	23.239599	14.546700	96.900002	114.435997	83.964996	4571.15	ITO	0	10.00
6	13.547000	14.900800	13.744200	116.660004	106.556000	75.007004	2348.78	ITO	2	20.00
7	25.752199	33.709499	14.477700	96.124001	96.334999	108.932999	11678.98	ITO	0	6.00
8	13.118200	14.715700	13.327800	115.026001	98.940002	78.174004	2274.96	ITO	2	17.00
9	17.540600	24.580099	16.718800	101.183998	114.589996	86.819000	6427.53	ITO	1	8.00
10	15.323300	25.218100	14.514900	104.919998	110.037003	76.821999	5031.06	ITO	1	7.00
11	13.547000	14.900800	13.744200	116.660004	106.556000	75.007004	2348.78	ITO	2	20.00
12	25.752199	33.709499	14.477700	96.124001	96.334999	108.932999	11678.98	ITO	0	6.00
13	13.118200	14.715700	13.327800	115.026001	98.940002	78.174004	2274.96	ITO	2	17.00
14	17.540600	24.580099	16.718800	101.183998	114.589996	86.819000	6427.53	ITO	1	8.00
15	15.323300	25.218100	14.514900	104.919998	110.037003	76.821999	5031.06	ITO	1	7.00
16	13.547000	14.900800	13.744200	116.660004	106.556000	75.007004	2348.78	ITO	2	20.00
17	25.752199	33.709499	14.477700	96.124001	96.334999	108.932999	11678.98	ITO	0	6.00
18	13.118200	14.715700	13.327800	115.026001	98.940002	78.174004	2274.96	ITO	2	17.00
19	17.540600	24.580099	16.718800	101.183998	114.589996	86.819000	6427.53	ITO	1	8.00
20	15.323300	25.218100	14.514900	104.919998	110.037003	76.821999	5031.06	ITO	1	7.00

Tableau (III.5): paramètres de la maille élémentaire de l'Alq3

Le programme ITO nous a conduit à une maille triclinique de volume

$V = 1070.89 \text{ Å}^3$ dont les paramètres sont:

$$a = 13.235700\text{Å} \quad , \quad b = 14.405800\text{Å} \quad , \quad c = 6.173600\text{Å}.$$

$$\alpha = 88.653000^\circ \quad , \quad \beta = 95.808998^\circ \quad , \quad \gamma = 113.848999^\circ$$

$$V = 1070.89 \text{ Å}^3$$

Avec une figure de mérite FOM = 12.

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.6) regroupe les pics non indexés.

Tableau (III.6): les positions 2θ , les distances interréticulaires d et les intensités observées I_{obs} des pics non indexés

2θ (degré)	d (Å)	I_{obs} (degré.count)
5,041	17,51604	432
18,176	4,87681	217
19,008	4,66525	466
24,648	3,60905	36
35,715	2,51196	290

Les paramètres de maille affinés sont présentés dans le tableau (III.7)

Tableau (III.7): Les paramètres de maille affinés.

Les paramètres de la maille	
a (Å)	13.235700Å
b (Å)	14.405800Å
c (Å)	6.173600Å
α (°)	88.653000
β (°)	95.808998
γ (°)	113.848999
V (Å ³)	1070.89

Quelques pics indexés sont listés dans le tableau (III.8).

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

Tableau (III.8): 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	1	7,983	11,066	304
0	2	0	8,934	9,890	1000
2	1	0	9,906	8,921	19
2	0	1	11,048	8,002	1
1	2	1	11,974	7,385	24
2	2	0	12,580	7,031	7
0	0	2	13,252	6,676	82
1	0	2	13,974	6,332	70
3	0	1	14,845	5,963	343
1	3	1	15,618	5,669	114
0	2	2	16,004	5,533	60
1	2	2	16,610	5,333	25
3	2	1	17,352	5,106	35
4	0	0	17,732	4,998	42
0	4	0	17,923	4,945	19
3	1	2	19,332	4,588	53
2	4	0	20,017	4,432	14
0	1	3	20,437	4,342	54
1	1	3	20,919	4,243	87
2	0	3	21,842	4,066	24
4	3	0	22,302	3,983	68
3	3	2	23,168	3,836	782
3	4	1	23,351	3,806	338
1	5	1	23,859	3,726	799
3	0	3	24,025	3,701	298
1	3	3	24,519	3,628	244
3	2	4	31,280	2,857	46
2	6	2	31,537	2,835	47
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

Les conditions d'extinction satisfaites :

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

h k l: Aucune condition

Le groupe d'espace vérifiant les conditions d'extinction trouvées est: **P -1**.

Nous avons ainsi, deux positions générales:

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

L'opération de symétrie illustrée dans la figure (III.10) donne la représentation suivante :

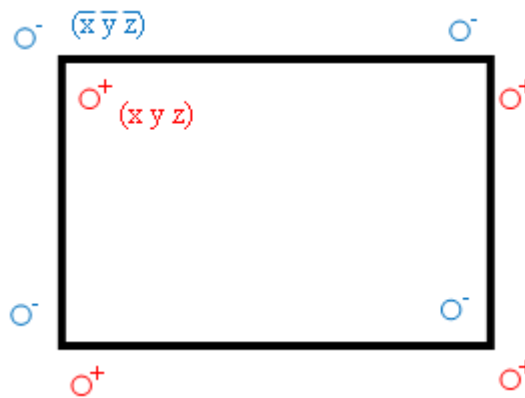


Figure (III.10): Représentation du groupe d'espace **P -1**.

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 [101]:

- 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 (APCM).
- 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 O ou Al. Du fait que ces derniers sont proches les uns 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 [98].

III.6.2.1 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 [37]:

- 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, car la maille élémentaire d' Alq_3 est très volumineuse.

III.7. Résultats et discussion

Les paramètres cristallographiques affinés d'Alq3 par X'Pert plus sont résumés dans le tableau (III.9)

Tableau (III.9): Résultats cristallographiques de l'affinement de la structure d'Alq3

Résultats cristallographiques	
Nombre de variables	95
Décalage du zéro	0,041(2)
Formule globale	Al2.00 O6.00 N6.00 C54.00
Masse molaire (g/mol)	882.59
Densité (g/cm ³)	1.37
Groupe d'espace	P -1 (2)
Paramètres du réseau cristallin	
a (Å)	13.235700Å
b (Å)	14.405800Å
c (Å)	6.173600Å
α (°)	88.653000
β (°)	95.808998
γ (°)	113.848999
V (Å ³)	1070.891
Coefficients de FWHM	
U	0.000000
V	0.002610
W	0.039480
paramètre d'asymétrie (A)	-0.004310
Paramètres de la fonction de profil.	
parametre1 (γ_1)	0.594640
Parametre2 (γ_2)	0.000000
Parametre3 (γ_3)	0.000000
Les facteurs de confiance	
R _{exp} (%)	2.216
R _p (%)	2.347
R _{wp} (%)	6.860
R _B (%)	2.171
GOF	1.435
d-statistique	0.053

Le diagramme représenté sur la figure (III.11), montre l'accord entre le diagramme observé et calculé après affinement structural.

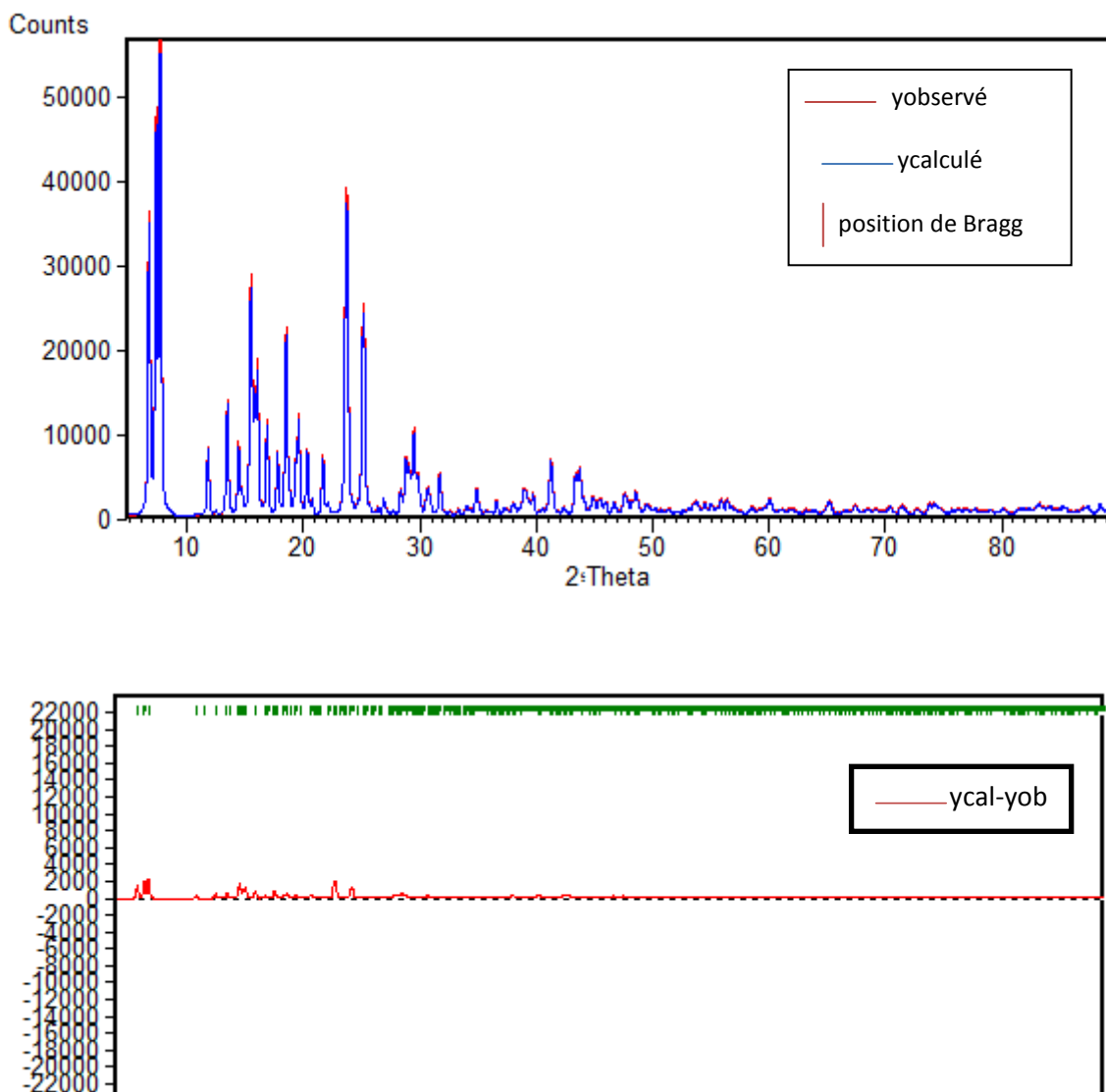


Figure (III.11): Diagramme calculé et observé ainsi que la différence entre les deux.

Une simple comparaison entre les résultats des paramètres de maille obtenus avant et après l'affinement et ceux de M.michael.coelle [102a]. ($a = 13.24153(1)$, $b = 14.42531(1)$ Et $c = 6.17727(5)\text{\AA}$) nous ramène à dire qu'ils sont proches avec une différence de l'ordre de 1/1000.

L'affinement des 95 paramètres a conduit aux facteurs de reliabilité de profil $R_p = 2.347$, $R_{wp} = 6.860$ et de structure $R_B = 2.171$. Ces derniers se sont stabilisés à des valeurs satisfaisantes.

Les coordonnées atomiques x , y , z , le facteur d'agitation thermique U 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	U [Å ²]
Al1	1.000000	0.2714(8)	0.3120(5)	0.3143(4)	0.0615(17)
O1	1.000000	0.3952(15)	0.4441(9)	0.2794(8)	0.065(3)
O2	1.000000	0.4396(15)	0.2639(9)	0.2314(8)	0.064(3)
O3	1.000000	0.4382(15)	0.2372(9)	0.4311(9)	0.070(4)
N1	1.000000	0.0513(18)	0.4096(11)	0.1994(10)	0.060(4)
N2	1.000000	0.1040(19)	0.1817(11)	0.3292(10)	0.057(4)
N3	1.000000	0.0550(19)	0.3487(11)	0.4098(11)	0.063(4)
C1	1.000000	-0.126(2)	0.3892(15)	0.1623(13)	0.071(5)
H1	1.000000	-0.16680	0.31750	0.18810	0.0860
C2	1.000000	-0.253(2)	0.4732(15)	0.0855(13)	0.072(5)
H2	1.000000	-0.37300	0.45550	0.05990	0.0860
C3	1.000000	-0.206(3)	0.5790(17)	0.0474(14)	0.079(6)
H3	1.000000	-0.29490	0.63420	-0.00270	0.0950
C4	1.000000	-0.022(3)	0.6045(16)	0.0844(13)	0.069(5)
C5	1.000000	0.106(2)	0.5185(15)	0.1617(12)	0.055(5)
C6	1.000000	0.293(3)	0.5309(16)	0.2101(14)	0.070(5)
C7	1.000000	0.354(2)	0.6377(13)	0.1740(12)	0.056(5)
H7	1.000000	0.47570	0.65160	0.20170	0.0670
C8	1.000000	0.231(3)	0.7268(16)	0.0946(14)	0.080(6)
H8	1.000000	0.27790	0.79720	0.06900	0.0960
C9	1.000000	0.049(3)	0.7100(17)	0.0568(14)	0.086(6)
H9	1.000000	-0.03420	0.77110	0.00990	0.1030
C10	1.000000	-0.074(2)	0.1378(15)	0.3850(13)	0.071(5)
H10	1.000000	-0.13490	0.16940	0.42780	0.0850
C11	1.000000	-0.169(3)	0.0483(15)	0.3807(14)	0.078(6)
H11	1.000000	-0.28590	0.02030	0.42150	0.0940
C12	1.000000	-0.087(3)	0.0024(16)	0.3157(13)	0.078(6)
H12	1.000000	-0.15000	-0.05620	0.31110	0.0930
C13	1.000000	0.097(3)	0.0463(15)	0.2543(13)	0.066(5)
C14	1.000000	0.186(3)	0.1311(15)	0.2681(13)	0.066(5)

C15	1.000000	0.370(3)	0.1797(15)	0.2145(14)	0.070(5)
C16	1.000000	0.458(3)	0.1354(15)	0.1485(13)	0.071(5)
H16	1.000000	0.58170	0.16310	0.11310	0.0850
C17	1.000000	0.369(3)	0.0502(17)	0.1327(15)	0.091(7)
H17	1.000000	0.43010	0.02470	0.08560	0.1100
C18	1.000000	0.200(3)	0.0070(17)	0.1846(14)	0.092(6)
H18	1.000000	0.14630	-0.05120	0.17550	0.1110
C19	1.000000	-0.141(2)	0.4044(14)	0.3983(14)	0.071(5)
H19	1.000000	-0.21080	0.43190	0.33520	0.0850
C20	1.000000	-0.245(3)	0.4227(15)	0.4758(14)	0.075(6)
H20	1.000000	-0.38200	0.46250	0.46360	0.0900
C21	1.000000	-0.156(3)	0.3850(15)	0.5678(15)	0.078(6)
H21	1.000000	-0.23010	0.39930	0.61870	0.0940
C22	1.000000	0.057(2)	0.3219(14)	0.5901(14)	0.066(5)
C23	1.000000	0.149(2)	0.3075(13)	0.5054(13)	0.050(4)
C24	1.000000	0.359(2)	0.2492(14)	0.5109(14)	0.060(5)
C25	1.000000	0.466(2)	0.2059(14)	0.6051(13)	0.065(5)
H25	1.000000	0.60340	0.16760	0.61320	0.0780
C26	1.000000	0.365(3)	0.2199(16)	0.6876(15)	0.086(6)
H26	1.000000	0.43860	0.18650	0.74980	0.1030
C27	1.000000	0.174(3)	0.2766(16)	0.6849(15)	0.086(6)
H27	1.000000	0.11830	0.28640	0.74160	0.1030

III.8. Interprétation de la structure

La structure d'Alq3 après affinement Rietveld est visualisée dans la figure (III.12).

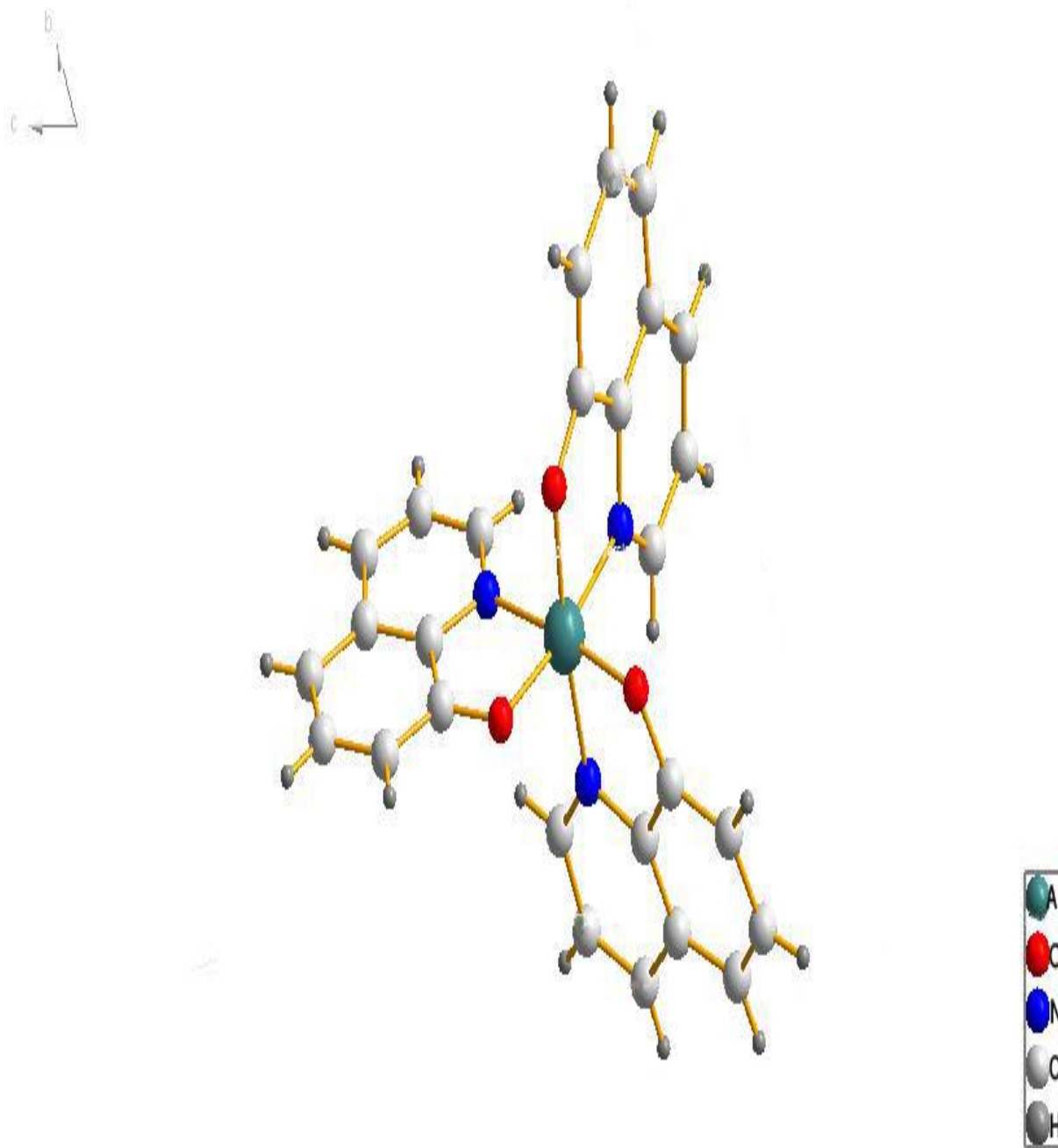


Figure (III.12): Structure tridimensionnelle d'Alq3 après affinement Rietveld.

La figure (III.13) montre l'assemblage des octaèdres dans l'Alq3

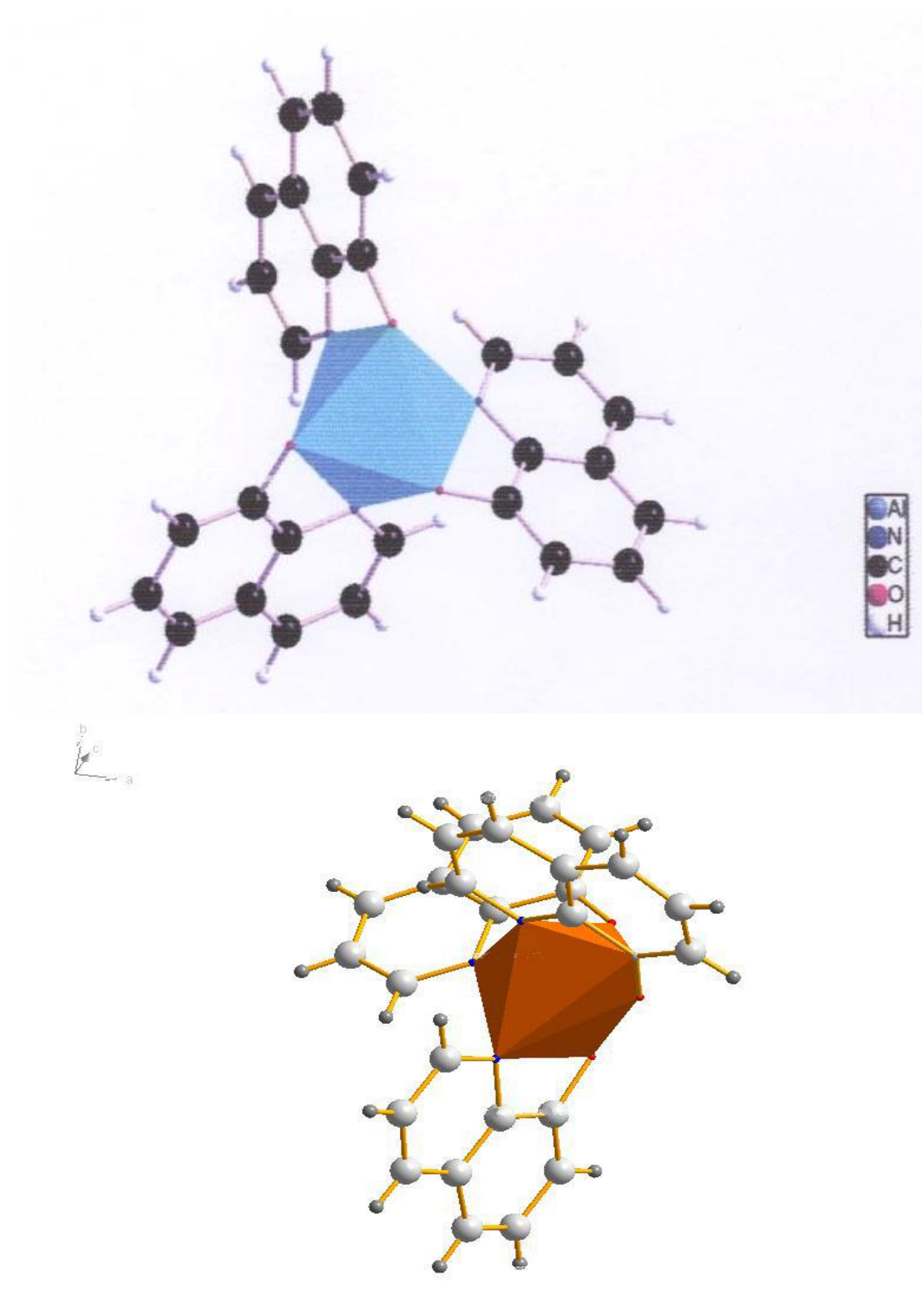


Figure (III.13): Agencement des octaèdres dans Alq3

Nous pouvons déjà voir que chaque atome d'Al est entouré par trois 8-hydroxyquinoline (HQ) dans lequel trois atomes d'azote et trois atomes d'oxygène de trois 8-hydroxyquinoline et Al^{+3} formant des octaèdres dont les atomes d'oxygènes occupent les sommets et les atomes d'aluminium occupent les centres. L'enchaînement de ces Octaèdres liés par les sommets constitue le réseau tridimensionnel.

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

Le tableau (III.12) rassemble les principaux angles de liaisons obtenues après affinement.

L'empilement moléculaire dans la maille est représenté sur la figure (III.14) Cette représentation montre bien la présence de deux molécules dans la maille élémentaire, $Z = 2$. Ce qui correspond bien au groupe d'espace triclinique centrosymétrique $P\bar{1}$ avec deux positions générales (x, y, z) et $(-x, -y, -z)$.

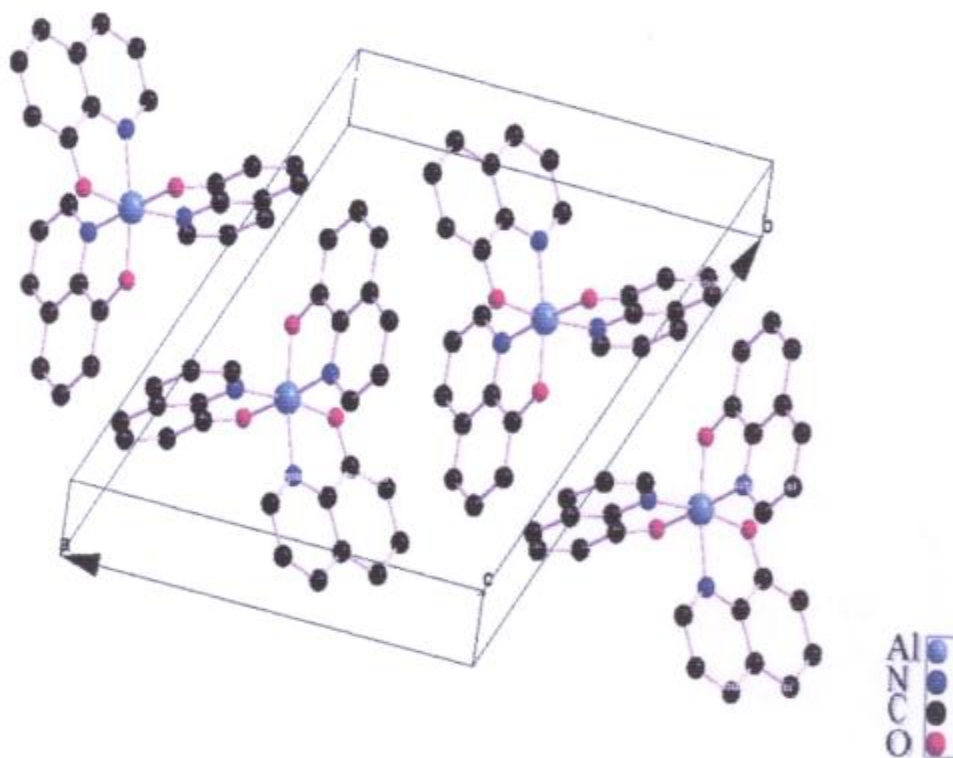


Figure (III.14):Empilement moléculaire d'Alq3 dans la maille élémentaire.

Tableau (III.11): Principales distances interatomiques (Å)

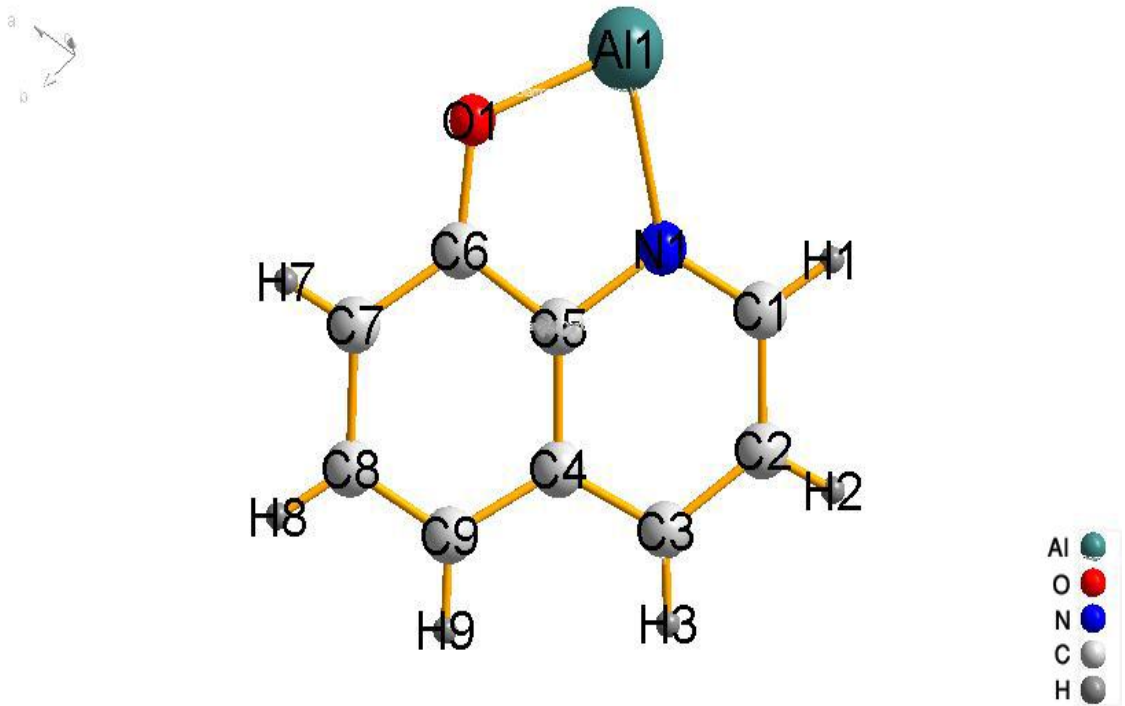
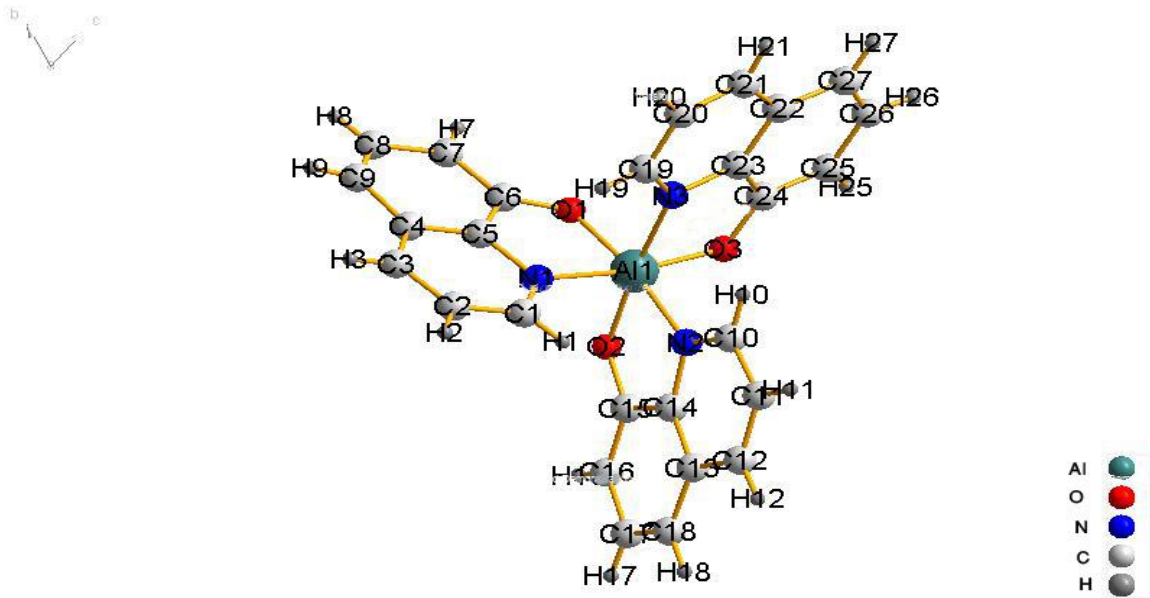
Atome1	Atome2	Distance(Å)	Atome1	Atome2	Distance(Å)
A11	O2	1.889	C8	C9	1.423
A11	O1	1.883	C9	C4	1.446
A11	O3	1.877	C4	C5	1.450
A11	N2	2.139	C5	C6	1.418
A11	N3	2.177	N1	C1	1.363
A11	N1	2.111	C1	C2	1.411
N3	C19	1.362	C2	C3	1.413
C19	C20	1.418	C3	C4	1.407
C20	C21	1.397	C5	N1	1.370
C21	C22	1.416	O2	C15	1.340
C22	C23	1.438	C15	C16	1.429
C23	N3	1.354	C16	C17	1.452
C23	C24	1.409	C17	C18	1.425
C24	C25	1.442	C18	C13	1.424
C25	C26	1.449	C13	C14	1.429
C26	C27	1.408	C14	C15	1.425
C27	C22	1.439	C14	N2	1.381
O3	C24	1.351	N2	C10	1.351
O1	C6	1.343	C10	C11	1.418
C6	C7	1.430	C11	C12	1.401
C7	C8	1.455	C12	C13	1.410

Les principaux angles de liaison déterminés sont indiqués dans le tableau (III.12)

Tableau (III.12): Principaux angles de liaison (°)

Atome1	Atome2	Atome3	Angle(°)	Atome1	Atome2	Atome3	Angle(°)
O1	A11	N1	083.2	C19	C20	C21	120.3
A11	N1	C1	028.9	C20	C21	C22	119.0
N1	C1	C2	119.8	C21	C22	C23	117.8
C1	C2	C3	121.5	C22	C23	N3	122.0
C2	C3	C4	118.7	N3	C23	C24	118.2
C3	C4	C5	117.6	C23	C24	C25	120.2
C4	C5	N1	121.9	C24	C25	C26	119.7
C5	N1	A11	106.6	C25	C26	C27	120.0
N1	A11	O2	092.8	C26	C27	C22	119.8
A11	O2	C15	116.5	C27	C22	C23	120.5
O2	C15	C16	123.0	A11	O3	C24	118.3
C15	C16	C17	118.8	A11	O1	C6	115.8
C16	C17	C18	119.9	O1	C6	C7	123.8
C17	C18	C13	120.2	C6	C7	C8	120.1
C18	C13	C14	120.6	C7	C8	C9	120.7
C13	C14	C15	119.2	C8	C9	C4	118.5
C14	C15	O2	115.7	C9	C4	C5	120.7
C13	C14	N2	121.6	C4	C5	C6	120.1
C14	N2	A11	105.3	C5	C6	C7	119.8
C14	N2	C10	120.5	C5	C6	O1	116.4
C14	C15	C16	120.2	C23	N3	C19	120.1
N2	C10	C11	120.2	C22	C23	C24	119.8
C10	C11	C12	120.3	C27	C22	C21	121.7
C11	C12	C13	119.8	C5	N1	C1	120.5
C12	C13	C14	117.5	C15	C14	N2	119.1
C12	C13	C18	121.8	N2	A11	N1	086.9
O2	A11	O3	100.2	O1	A11	N2	170.0
O1	A11	O3	95.0	O1	A11	N3	089.9
O2	A11	O1	99.0	O3	A11	N3	080.7
N2	A11	N3	87.8	N2	A11	O3	094.2
N3	C19	C20	120.7	N2	A11	O2	083.1

La figure (III.15) montre le squelette d'Alq3 et les positions correctes des atomes



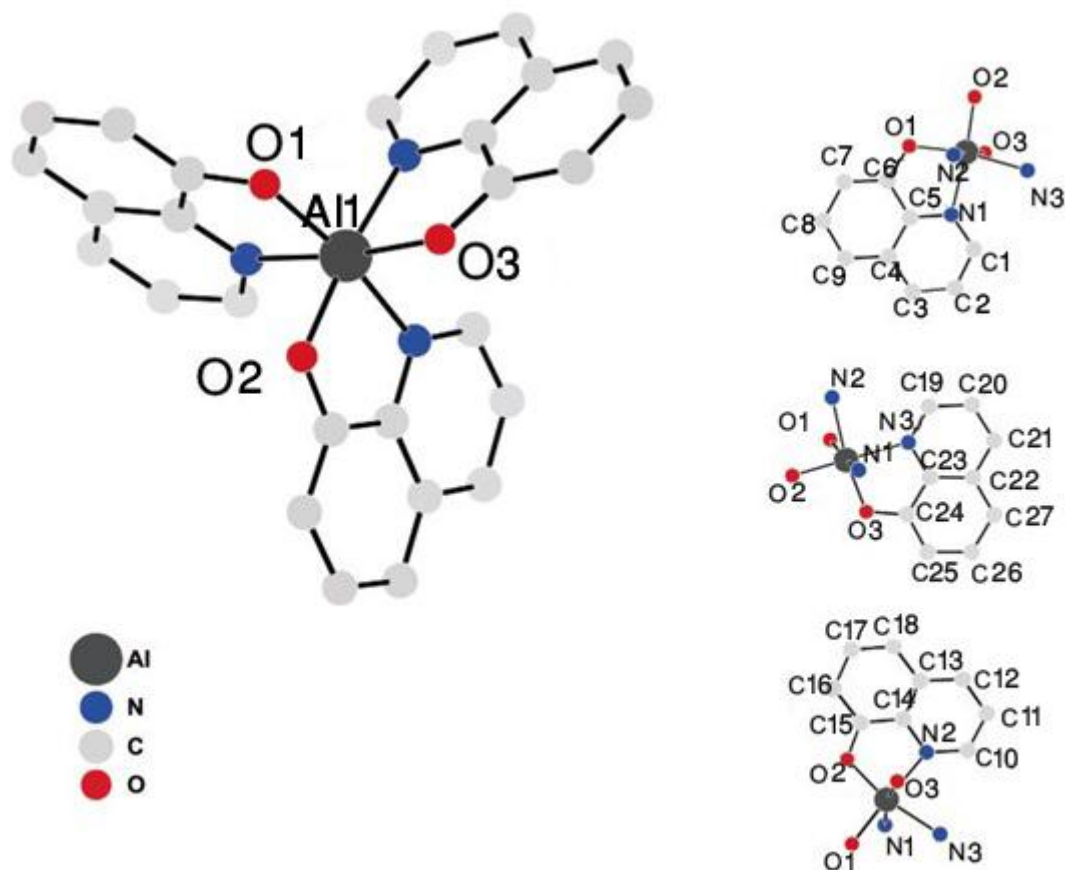


Figure (III.15):les positions correctes des atomes

La moyenne des distances interatomiques AL-O pour chaque polyèdre varie de 1.877 à 1.889Å avec une valeur moyenne de 1.883 Å.

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 de 10°.[102a].

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 [101].

Les angles de torsion:

Les ligands sont approximativement plane hydroxyquinoline. Les plans ont été définis par (Ligand 1: N1, C2, C8) ;(ligand 2: N3, C20, C26) ;(ligand 3: N2, C11, C17),[102].

Les angles de torsion sont:

ligand1 vs ligand 2: 86°

ligand1 vs ligand 3: 78°

ligand2 vs ligand 3: 88°

Les plans définis par les atomes O et N sont respectivement parallèles (angle de <2 °) ainsi les angles suivants sont similaires pour le plan défini par les atomes N:

Angles de l'O-plan avec les 3 ligands:

ligand 1: 55°

ligand 2: 57°

ligand 3: 58°

CHAPITRE IV
ETUDE DE LA DENSITE
ELECTRONIQUE

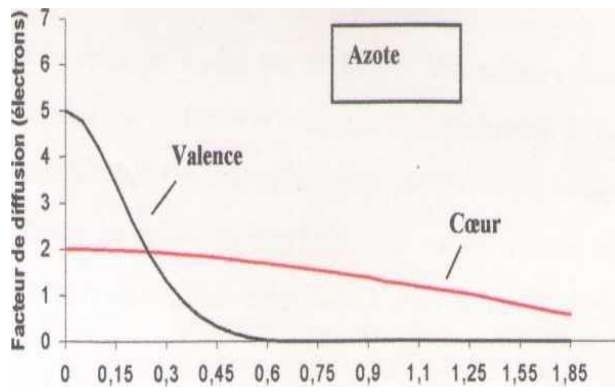
IV.1 Introduction

Au cours de ces dernières années l'étude de la densité électronique précise dans les composés organiques a été l'objet d'une attention particulière de la part des physiciens; en effet cette étude donne accès à certaines informations qu'on ne peut obtenir par d'autres techniques physiques. La connaissance de la distribution électronique est essentielle pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules qui les constituent.

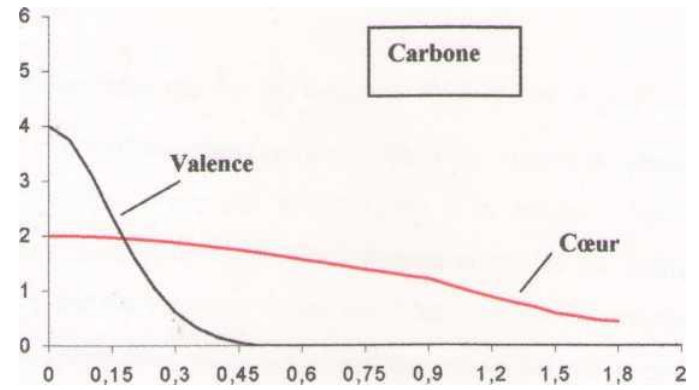
Il est nécessaire lors d'une étude de densité électronique de connaître avec la plus grande précision possible les paramètres de position et de vibration des atomes. La fig (IV.1) montre que la contribution des électrons de valence à la diffraction diminue quand l'angle de diffraction θ augmente [104]; cette contribution devient pratiquement nulle à partir d'une valeur de $\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.75$. La seule contribution restante est alors celle des électrons de cœur (couches saturées et proches du noyau), les paramètres obtenus aux grands angles par conséquent seront proches de ceux que l'on obtiendrait par diffraction neutronique (diffraction basée sur l'interaction neutron-noyau). L'agitation thermique qui croît en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ est une cause supplémentaire de l'affaiblissement des intensités de Bragg de cette partie du spectre. Il est donc nécessaire pour les matériaux ayant une faible température de Debye de travailler à basse température.

Les atomes d'hydrogène pose un problème particulier à cause de l'absence d'électron de cœur. D'autre part le nuage électronique d'un atome d'hydrogène engagé dans une molécule subit une contraction par rapport à l'atome isolé, correspondant à un facteur de diffusion plus étendu en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

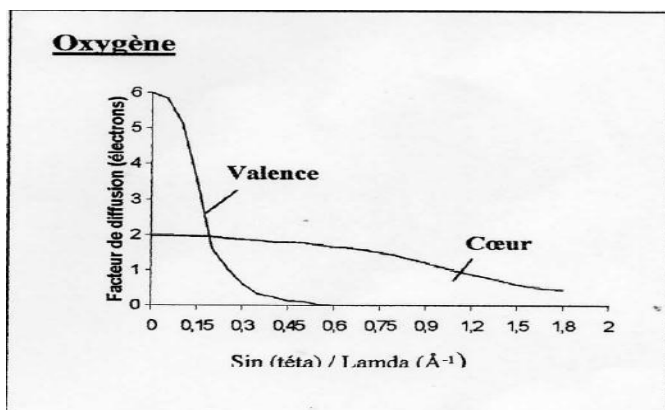
Notre analyse de la structure électronique s'effectuera en deux étapes: Lors de la première étape les différents types d'atomes seront positionnées en utilisant le spectre de diffraction des rayons X enregistré aux grands angles pour en déduire la densité électronique de déformation expérimentale, puis nous utiliserons le modèle multipolaire de **Hansen** et **Coppens** pour décrire la densité électronique la plus précise.



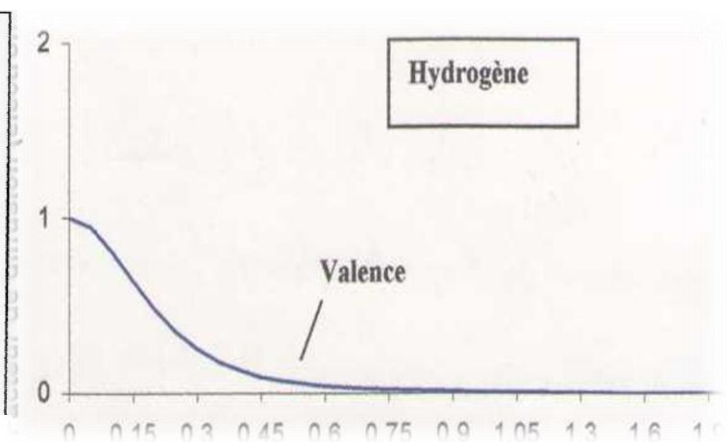
Angle de diffraction (degré)



Angle de diffraction (degré)



Angle de diffraction (degré)



Angle de diffraction (degré)

Fig(IV.1): Facteurs de diffusion des atomes de carbone, d'azote, d'hydrogène, d'oxygène

IV.2 Définition de la densité électronique

Soit Ψ la fonction d'onde décrivant le mouvement de l'électron e dans H_2^+ . En un Point M de l'espace, la densité électronique ou densité volumique de charge associée Au nuage électronique est :

$$e|\Psi(M)|^2$$

Où e est la valeur absolue la charge de l'électron. Si l'on exprime e , non pas en Coulomb, mais en nombre d'électrons, la densité électronique en M sera alors Représentée par le même nombre que la densité volumique de probabilité de présence En ce point $|\Psi(M)|^2$.

IV.3 Formalisme mathématique

Pour certaines molécules notamment celles qui possèdent beaucoup d'atomes d'hydrogène, il est nécessaire d'avoir recours à la diffraction neutronique [105]. Afin de déterminer avec certitude les paramètres de position et de vibration de ces atomes.

En radiocristallographie structurale, le modèle des atomes isolés sphériques peut apparaître Sufficient. Cependant, une description plus précise est nécessaire pour interpréter la densité Électronique des solides, puisque les atomes interagissent pour former les Molécule ou les solides cristallins. A cet effet, plusieurs formalismes concernant la Description de la densité électronique ont été développés dont on peut citer :

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

IV.3.1 Formalisme kappa

Le formalisme Kappa ne tient pas compte du développement en harmoniques sphériques [17]. La seule amélioration apportée par rapport au modèle des atomes sphériques isolés, est la prise en compte du changement des charges nettes atomiques et de l'extension ou de la contraction radiale de la distribution des électrons de valence. Cette variation des charges nettes atomiques est due au transfert d'électrons entre la couche de valence des atomes liés (transfert d'électrons qui affecte aussi la dépendance radiale de la distribution électronique).

La distribution électronique d'un atome est exprimé par:

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

où, P_{val} est la population atomique de la couche de valence, et $\rho_{val}(\vec{r})$ est la densité électronique de valence non perturbée et normée à un électron. Le terme κ^3 est nécessaire pour la normalisation. L'introduction du paramètre κ (qui a donné son nom au modèle) permet de rendre compte de la contraction ou de la dilatation de la couche des électrons de valence fig (IV.2).

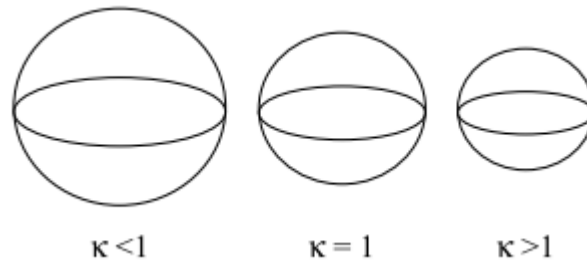


Figure (IV.2) Dilation et contraction de la densité électronique du paramètre κ

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

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

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

IV.3.2 Modèle multipolaire de Hansen & Coppens (1978)

La densité électronique totale dans l'unité asymétrique est décrite comme la superposition des contributions de pseudo atomes. Lors d'un affinement conventionnel, les atomes au repos sont modélisés par des fonctions à symétrie sphérique reproduisant la densité des atomes libres (n'interagissant pas entre eux). Cette densité statique est ensuite convoluée à une fonction décrivant les déplacements atomiques (Willis & Prior, 1975) pour former la densité dynamique :

$$\rho_{dyn} = \rho_{stat} * P(\vec{u}) \quad (IV.3)$$

Dans l'hypothèse harmonique anisotrope, cette fonction de probabilité est de la forme (Coppens, 1993) :

$$P(\vec{u}) = \frac{|U^{-1}|^{1/2}}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{1}{2} u^t U^{-1} u\right\} \quad (IV.4)$$

Le facteur de structure dynamique prend alors la forme :

$$F(\vec{H}) = \sum_{k=1}^N f_k(\vec{H}) \times T_k(\vec{H}) \times \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_k) \quad (IV.5)$$

Où

$$F(\vec{H}) = \sum_{k=1}^N f_k(\vec{H}) \times T_k(\vec{H}) \times \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_k) \quad (IV.6)$$

Est le facteur de Debye-Waller et U_k^{ij} l'élément ij du tenseur de déplacement atomique de l'atome k .

IV.4 Analyse du modèle de la densité électronique

Pour juger de la qualité des affinements et caractériser le modèle utilisé, diverses quantités sont définies :

a. Densité résiduelle: elle représente la différence entre la densité 'observée' et celle du modèle. Les phases calculées à partir du modèle sont utilisées pour reconstruire la densité observée. Des cartes de densité résiduelle peuvent mettre en évidence les Lacunes du modèle utilisé.

$$\Delta\rho_{rés}(\vec{r}) = \frac{1}{v_{maille}} \sum_{\vec{H}} \left(\frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H})| \right) \times \exp(i\varphi_{calc}(\vec{H})) \times \exp(-2\pi i\vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (IV.7)$$

b. Densité de déformation expérimentale: c'est la différence entre la densité 'observée' et celle Calculée à partir d'un modèle d'atomes libres (sphériques). Les modules des facteurs de structure observés sont associés aux phases calculées avec le meilleur modèle (modèle multipolaire). Des cartes de densité de déformation expérimentale montrent la déformation de la valence des atomes observée par rapport au modèle d'atomes libres.

$$\Delta\rho_{exp}(\vec{r}) = \frac{1}{v_{maille}} \sum_{\vec{H}} \left(\frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| \exp(i\varphi_{mult}) - |F_{sph}(\vec{H})| \exp(i\varphi_{sph}) \right) \times \exp(-2\pi i\vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (IV.8)$$

c. Densité de déformation dynamique modèle: c'est la différence entre la densité du modèle multipolaire et celle du modèle d'atomes libres. Elle met en évidence la déformation modélisée.

$$\rho_{dyn\ mod}(\vec{r}) = \frac{1}{v_{maille}} \sum_{\vec{H}} \left(|F_{mult}(\vec{H})| \exp(i\varphi_{mult}) - |F_{sph}(\vec{H})| \exp(i\varphi_{sph}) \right) \times \exp(-2\pi i\vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (IV.9)$$

d. Densité de déformation statique: comme pour la densité de déformation dynamique modèle, c'est la différence entre la densité du modèle multipolaire et celle du modèle d'atomes libres. Cependant, cette quantité est calculée dans l'espace direct et contrairement aux trois grandeurs définies précédemment elle correspond aux densités statiques (l'effet des déplacements atomiques est déconvolué des densités).

$$\Delta\rho_{stat}(\vec{r}) = P_v k^3 \rho_v(kr) + \sum_{l=0}^{l_{max}} k^3 \rho_v(kr) \sum_{m=0}^1 P_{lmp} Y_{lmp}(\theta, \phi) - N\rho_v(r) \quad (IV.10)$$

IV.5 Carte de la densité électronique du « tri(8-hydroxyquinoline)aluminium(C₂₇H₁₈AlN₃O₃) à l'aide du programme « MoPro »

IV.5.1 Programme Mopro

Ce programme a été conçu et développé par une équipe du CNRS (centre de recherche français) à l'université H. Poincaré de Nancy (France).

MoPro est un programme cristallographique dédié à :

- L'affinement de structure moléculaires (petites molécules et macromoléculaire biologique) et de leur densité électronique à résolution subatomique ($d \sim 0,4 - 0,7\text{\AA}$).
- L'affinement de structure à résolution atomique ($d = 0,7 - 1,5\text{\AA}$) en utilisant un modèle multipolaire de l'atome transféré depuis une librairie de densité de charge.

Il met en œuvre, modèle de la densité électronique multipolaire d'atomes sphériques et non sphériques, cette dernière étant nécessaire pour prendre en compte la déformation de la densité d'électrons provenant de l'interaction interatomiques, qui devient visible et quantifiable à la résolution subatomique. Son programme complémentaire *VMoPro* permet le calcul des propriétés dérivées basées sur le formalisme multipolaire, tel que le potentiel électrostatique moléculaire, les propriétés topologiques ou les énergies d'interaction intermoléculaires.

Mopro et *VMoPro* sont interfacés avec la base de données expérimentale multipolaire, qui regroupe les paramètres multipolaires nécessaires pour décrire la densité de charge des protéines, où, le transfert de ces paramètres permet de calculer les propriétés électrostatiques dérivées de macromolécules biologiques obtenus à résolution atomique seulement.

SOURCE DU PROGRAMME:

Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux & Biologiques (CRM2)
CNRS Université H. Poincaré Faculté des Sciences entrée 3B Bd des Aiguillettes Vandœuvre les
Nancy France.

Auteurs: Christian Guillot Benoît Jelsch Niels Hansen Claude Lecomte Virginie Pichon-Pesme.

Les domaines d'application sont :

- les molécules organiques et organométalliques, les cristaux de minéraux.
- les macromolécules biologiques (protéines, ADN, ARN).

Le programme permet l'application de Restrictions et Contraintes originales à la structure moléculaire et à la densité électronique. MoPro inclut des fonctionnalités d'analyse de la stéréo-chimie et de la dynamique moléculaire. En exportation, MOPro peut écrire notamment des fichiers de coordonnées en format CIF et PDB en vue de publication.

le logiciel comprend une banque de données ELMAM2 qui décrit la densité électronique des fonctions chimiques communes.

MoPro Suite comprend :

MoProGUI interface graphique du logiciel (langage JAVA) Import2Mopro, MoPro (affinement cristallographique) & VMoPro (visualisation des propriétés moléculaires), MoProViewer (visualisation des molécules et interface graphique).

Import2MoPro

Programme interactif qui lit les fichiers moléculaires de type PDB, GIF, MOLLY & SHELXL.

VMoPro

Visualisation des propriétés moléculaires dérivées en vue 2D ou 3D.

- Densité Electronique Statique : densité totale ou de déformation. Densité Electronique Dynamique par Synthèse de Fourier déformation de la densité : [Fobs(mul) ? Fcalc(sph)] densité électronique résiduelle [Fobs - Fcalc] ou plus généralement : [m*Fo - n*Fc]
- Potentiel Electrostatique
- Gradient & Laplacien de la densité électronique. Points critiques
- Calculs d'Energie d'Interactions Moléculaires

Contexte d'utilisation du logiciel

MpPro est utilisé pour :

- Les structures cristallographiques de petites molécules et protéines. Toutefois, pour ce qui est des macromolécules, MoPro n'est pas encore mûr pour une utilisation en routine. Les auteurs sont ouverts à l'établissement de collaborations avec les biologistes pour approfondir ce point.
- Détermination de la densité électronique moléculaire.
- Calcul de propriétés moléculaires : potentiel électrostatique avec modèle d'atome multipolaire, moment dipolaire, énergies d'interaction électrostatique.

IV.5.2 Affinement des paramètres structuraux

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

$$f_J(\vec{H}) = \int \rho_J(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \vec{r}} dv \quad (\text{IV.11})$$

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

$$\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) \geq 0.75 \text{ \AA}^{-1} \text{ avec } I \geq 3\sigma(I). \quad (\text{IV.12})$$

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

La figure (IV.1) que nous avons rencontrés dans le premier chapitre montre que la contribution des électrons de valence a la diffraction diminue quand l'angle de diffraction de Bragg θ augmente (HO). Cette contribution devenant pratiquement nulle au de la d'une valeur de l'angle de Bragg a $\theta = 27^\circ$.la seule contribution restante est alors celle des électrons de Cœur (couches saturés et proches du noyau).l'agitation thermique qui croit en fonction de θ est une cause supplémentaire de l'affaiblissement des intensités de Bragg. Pour les matériaux ayant une faible température de debye de travailler à basse température.

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

Au cours de cette affinement nous avons commencé par la prise en compte des facteurs d'échèles puis des paramètres des positions et d'agitation thermique, A la fin de cette étape nous avons obtenus les facteurs de confiance données par le tableau ci-après :

R = 0.08406

WR = 0.18537

IV.5.3 AFFINEMENT KAPPA

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

L'affinement kappa a été réalisé en prenant toutes les réflexions dont l'intensité vérifie :

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

Au terme de cet affinement, au terme de quelques cycles d'affinement des coefficients de contraction-dilatation κ et des coefficients de population de valence en appliquant la méthode des moindres carrés, les facteurs de confiance se sont réduits au tableau donné ci-après.

Tableau(IV.2) les facteurs de confiance après plusieurs cycles d'affinement

R = 0.01406	WR = 0.02537
--------------------	---------------------

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

$$q = n - p \quad (\text{IV.13})$$

Les charges nettes des différents atomes sont présentées dans le Tableau ci-après :

Tableau (IV.3) Charges nettes des différents atomes

Atomes	Pv	q
A11	3,126	-0,126
N1	5,066	-0,066
N2	5,12	-0,132
N3	5,066	-0,066
O1	6	0
O2	5,988	0,012
O3	6,164	-0,164
C1	4,146	-0,146
C2	4,056	-0,056
C3	4,056	-0,056
C4	4,023	-0,023
C5	3,996	0,004
C6	4	0
C7	4,056	-0,056
C8	4,056	-0,056
C9	4,056	-0,056
C10	4,146	-0,146
C11	4,056	-0,056

C12	4,056	-0,056
C13	4,045	-0,045
C14	3,993	0,007
C15	4	0
C16	4,056	-0,056
C17	4,056	-0,056
C18	4,056	-0,056
C19	4,146	-0,146
C20	4,056	-0,056
C21	4,056	-0,056
C22	4,023	-0,023
C23	3,996	0,004
C24	4	0
C25	4,056	-0,056
C26	4,056	-0,056
C27	4,056	-0,056
H1	0,859	0,141
H2	0,921	0,079
H3	0,921	0,079
H7	0,921	0,079
H8	0,921	0,079
H9	0,921	0,079
H10	0,859	0,141
H11	0,921	0,079
H12	0,921	0,079
H16	0,921	0,079
H17	0,921	0,079
H18	0,921	0,079
H19	0,859	0,141
H20	0,921	0,079
H21	0,921	0,079
H25	0,921	0,079
H26	0,921	0,079
H27	0,921	0,079

IV.5.4 Affinement multipolaire

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

Tableau (IV.4) valeurs des facteurs de confiance de l'affinement

R = 0.0063	WR = 0.0128
-------------------	--------------------

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

Les fonctions de type Slater ont été choisies pour décrire les fonctions radiales R_1 de toutes les atomes.

Nous avons développé la densité de valence jusqu'au niveau des Hexadécapoles pour les atomes de l'Aluminium et de l'Oxygène et jusqu'au niveau des octupoles pour ceux du Carbone et de l'Azote.

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

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

Les coefficients de contraction-dilatation K à l'issue de cet affinement sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau (IV.5) Coefficient de contraction dilatation du paramètre κ

atomes	κ'	κ''
Al1_1	1.00000	1.00000
O1_1	1.00000	1.00000
O2_1	1.00000	1.00000
O3_1	1.00000	1.00000
N1_1	0.99433	0.96699
N2_1	0.99433	0.96699
N3_1	0.99433	0.96699
C1_1	1.00045	0.91902
H1_1	1.16259	1.18123
C2_1	0.99891	0.93324
H2_1	1.15575	1.18064
C3_1	0.99891	0.93324
H3_1	1.15575	1.18064
C4_1	1.00157	0.94509
C5_1	1.00440	0.92365
C6_1	1.00000	1.00000
C7_1	0.99891	0.93324
H7_1	1.15575	1.18064
C8_1	0.99891	0.93324
H8_1	1.15575	1.18064
C9_1	0.99891	0.93324
H9_1	1.15575	1.18064
C10_1	1.00045	0.91902
H10_1	1.16259	1.18123
C11_1	0.99891	0.93324
H1_1	1.15575	1.18064
C12_1	0.99891	0.93324
H12_1	1.15575	1.18064
C13_1	1.00157	0.94509
C14_1	1.00440	0.92365
C15_1	1.00000	1.00000
C16_1	0.99891	0.93324
H16_1	1.15575	1.18064
C17_1	0.99891	0.93324
H17_1	1.15575	1.18064
C18_1	0.99891	0.93324
H18_1	1.15575	1.18064
C19_1	1.00045	0.91902
H19_1	1.16259	1.18123
C20_1	0.99891	0.93324
H20_1	1.15575	1.18064
C21_1	0.99891	0.93324
H21_1	1.15575	1.18064
C22_1	1.00157	0.94509
C23_1	1.00440	0.92365
C24_1	1.00000	1.00000
C25_1	0.99891	0.93324
H25_1	1.15575	1.18064
C26_1	0.99891	0.93324
H26_1	1.15575	1.18064
C27_1	0.99891	0.93324
H27_1	1.15575	1.18064

Les coefficients de populations de valences avec les valeurs des paramètres multipolaires à la fin de l'affinement sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau (IV.6) Population de valence et paramètres multipolaires affinés pour chaque atome (d=dipole, q= quadripol et o=octupole).

Atomes	pval	plm	d1	d2	d3	q1	q2	q3	q4	q5	o1	o2	o3	o4	o5	o6	o7
A11_1	3.000	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
O1_1	6.000	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
O2_1	6.000	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
O3_1	6.000	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
N1_1	5.066	0.	-0.064	-0.004	0.	-0.051	0.	0.	0.021	-0.004	0.	-0.015	0.004	0.	0.	-0.060	0.003
N2_1	5.132	0.	-0.129	-0.008	0.	-0.101	0.	0.	0.041	-0.008	0.	-0.031	0.007	0.	0.	-0.121	0.006
N3_1	5.066	0.	-0.064	-0.004	0.	-0.051	0.	0.	0.021	-0.004	0.	-0.015	0.004	0.	0.	-0.060	0.003
C1_1	4.146	0.	0.004	0.041	0.	-0.229	0.	0.	0.002	0.033	0.	0.018	0.013	0.	0.	-0.317	0.002
H1_1	0.859	0.	0.	0.	0.138	0.063	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C2_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H2_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C3_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H3_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C4_1	4.023	0.	0.026	0.	0.	-0.188	0.	0.	-0.020	0.	0.	0.011	0.	0.	0.	-0.278	0.
C5_1	3.996	0.	0.070	0.	0.	-0.122	0.	0.	-0.066	0.	0.	0.025	0.	0.	0.	-0.265	0.
C6_1	4.000	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C7_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H7_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C8_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
8_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C9_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H9_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C10_1	4.146	0.	0.004	0.041	0.	-0.229	0.	0.	0.002	0.033	0.	0.018	0.013	0.	0.	-0.317	0.002
H10_1	0.859	0.	0.	0.	0.138	0.063	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C11_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H11_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C12_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H12_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C13_1	4.045	0.	0.026	0.	0.	-0.188	0.	0.	-0.020	0.	0.	0.011	0.	0.	0.	-0.278	0.
C14_1	3.993	0.	0.070	0.	0.	-0.122	0.	0.	-0.066	0.	0.	0.025	0.	0.	0.	-0.265	0.
C15_1	4.000	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C16_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H16_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.

C17_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H17_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C18_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H18_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C19_1	4.146	0.	0.004	0.041	0.	-0.229	0.	0.	0.002	0.033	0.	0.018	0.013	0.	0.	-0.317	0.002
H19_1	0.859	0.	0.	0.	0.138	0.063	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C20_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H20_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C21_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H21_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C22_1	4.023	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C23_1	3.996	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C24_1	4.000	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C25_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H25_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C26_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H26_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C27_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H27_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C22_1	4.023	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C23_1	3.996	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C24_1	4.000	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C25_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H25_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C26_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H26_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
C27_1	4.056	0.	0.027	0.	0.	-0.195	0.	0.	-0.011	0.	0.	0.017	0.	0.	0.	-0.272	0.
H27_1	0.921	0.	0.	0.	0.145	0.068	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.

Les valeurs intervenant dans l'expression de la fonction radiale sont regroupées dans le Tableau (VI.7).

Les fonctions radiales sont définies par :

$$R_{jl} = \frac{\xi_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!} \cdot r^{n_l} \cdot e^{-\xi_l r} \quad (\text{IV.14})$$

les fonctions radiales R_{jl} affectées aux multipoles et modifie le paramètre ξ_j qui prend alors une nouvelle valeur:

$$\xi_j = k_j \cdot \xi \quad (\text{IV.15})$$

Où ξ est constant pour une valeur de 1.

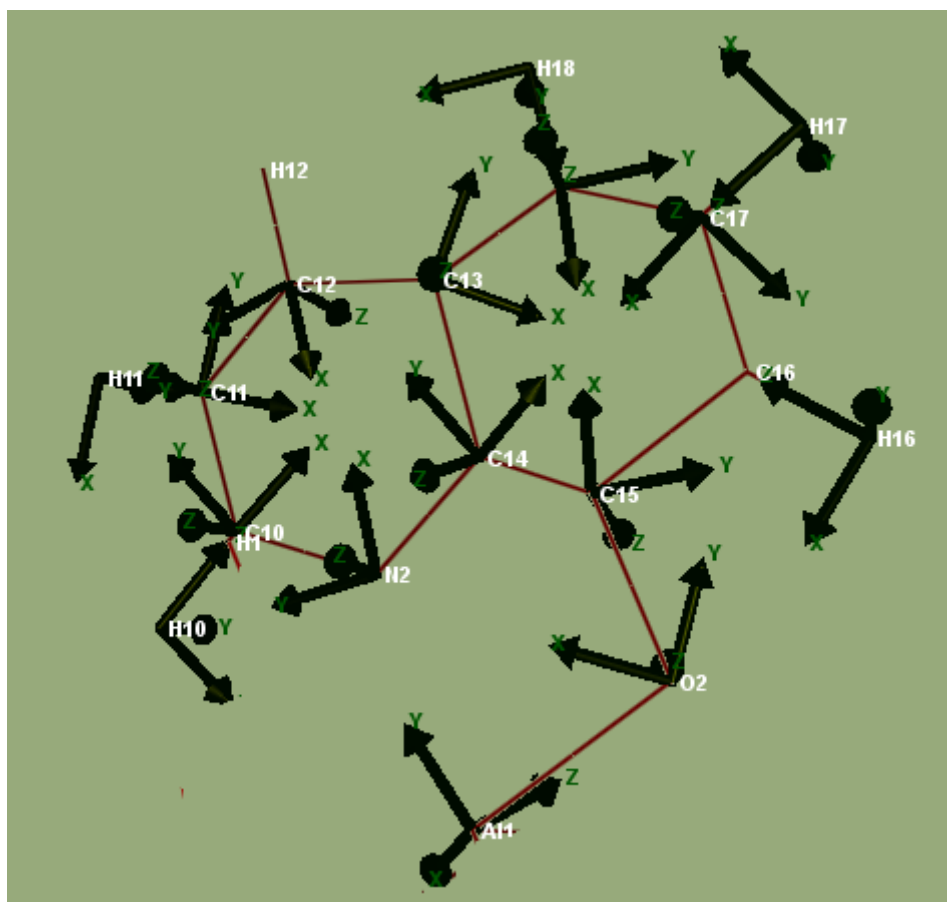
Les fonctions radiales sont telles que :

$$\int R_{jl}(r) \cdot r^2 \cdot dr = 1 \quad (\text{IV.16})$$

Et sont modulées par les harmoniques sphériques Y_{jlm} définies par rapport à un système de coordonnées centre sur l'atome j .

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

l	Monopole 2	Dipôle	Quadripôle	Octupole	Hexadécapole
$n_l(Al)$	4	4	4	6	8
$\xi_l(Al)$	2.730	2.730	2.730	2.730	2.730
$n_l(O)$	2	2	2	3	4
$\xi_l(O)$	4.466	4.466	4.466	4.466	4.466
$n_l(N)$	2	2	2	3	4
$\xi_l(N)$	3.839	3.839	3.839	3.839	3.839
$n_l(C)$	2	2	2	3	4
$\xi_l(C)$	3.176	3.176	3.176	3.176	3.176
$n_l(H)$	1	1	2	2	2
$\xi_l(H)$	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000



Figure(IV.3) :Représentation des repères locaux dans les différents atomes du composé « $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ »

IV.5.5 Cartes de densité de déformation expérimentale du « $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ »

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

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

a. Densité électronique autour de l'atome d'azote

La figure ci-après montre la distribution de la densité électronique autour de l'atome d'azote. Le doublet électronique libre de l'atome N est bien localisé. D'autre part les liaisons N2—C14 et N2—C10 sont riches en électrons comme on peut l'observer.

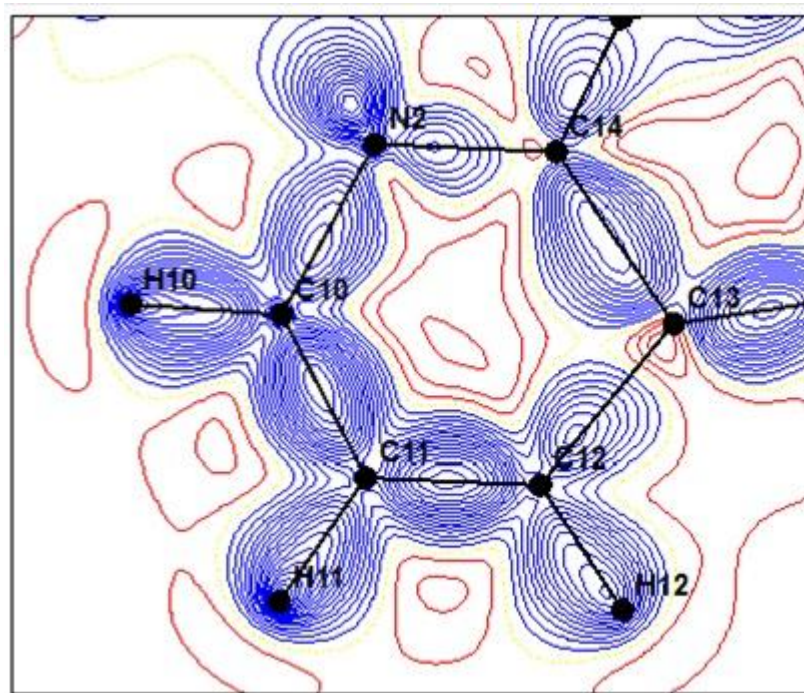


Figure (IV.4): Carte de la répartition de la densité électronique dans le plan C14-N2-C10

b. Densité électronique dans le plan du cycle benzénique :

La figure ci-dessous représente la répartition de la densité électronique dynamique dans le plan du cycle benzénique obtenue par l'affinement multipolaire basant sur le formalisme de Hansen – Coppens. Les différents pics de densité sont bien localiser sur les liaisons chimiques de la molécule $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$. Ceci témoigne de la qualité des données enregistrées et la performance du modèle d'affinement utilisé pour ce type de composés.

Dans le plan formé par les atomes C5, C6 et O1, la densité électronique le long de la liaison C6 – O1 est un peu déformée. Cette déformation est due peut être à l'agitation thermique de l'atome O1.

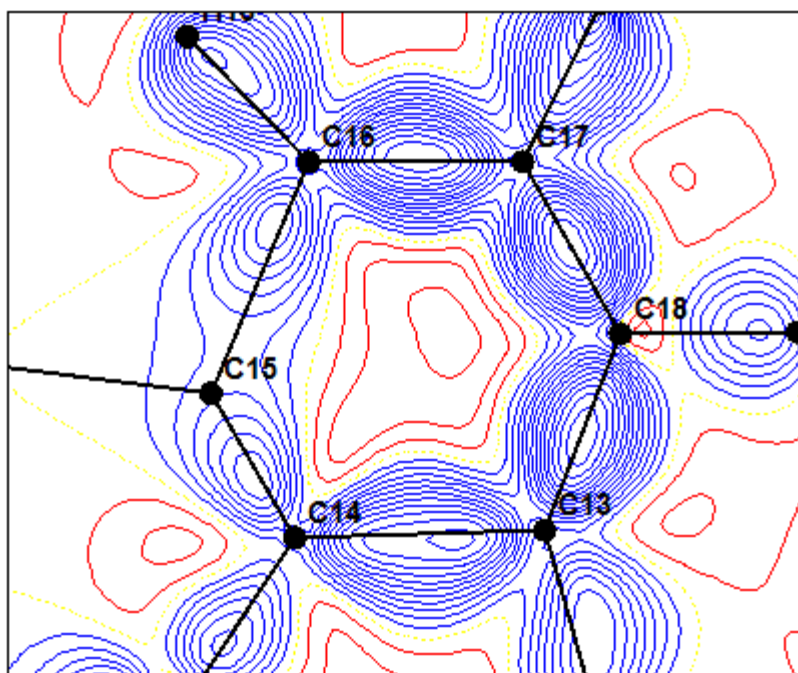
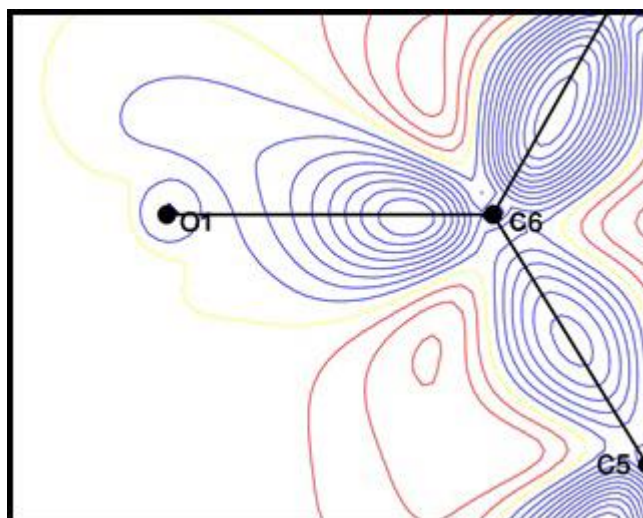


Figure (IV.5) : Carte de densité expérimentale dans le plan du cycle benzénique



Figure(IV.6):Carte de densité expérimentale dans le plan formé par les trois atomes O1,C6 et C5.

c. Densité électronique autour de l'atome O :

La figure ci-après montrent la distribution de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène. Le doublet électronique libre de l'atome O est bien localisé. D'autre part les liaisons O1 – C6 et O1 – A11 sont riches en électrons comme on peut l'observer sur les figures ci-dessous.

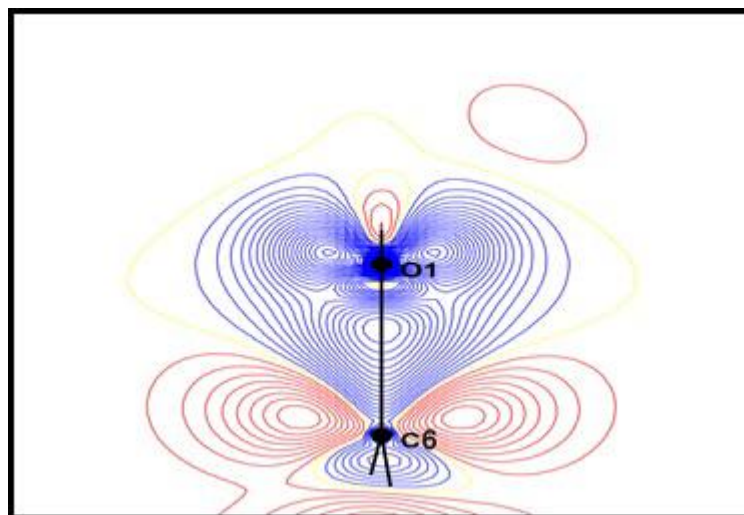


Figure (IV.7): Carte de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène

d. Densité électronique dans le plan quinoline

La figure(IV.8)représente la carte de la distribution de densité électronique dans le plan quinoline. Nous remarquons que les pics de densité électronique dans les liaisons C10-N2, C14 e C10-C11-C12 sont centrés vers l'azote N2.

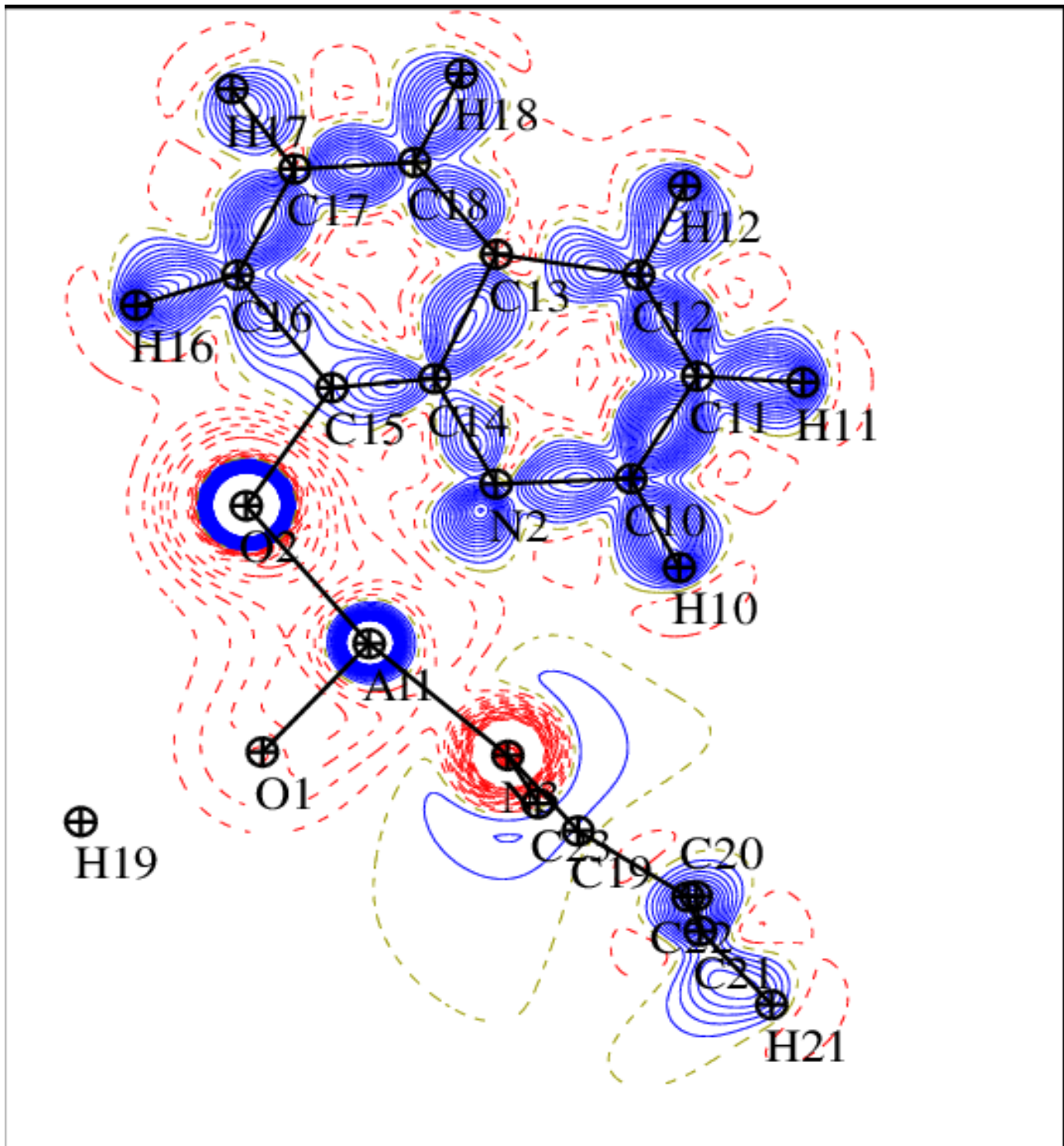


Figure (IV.8): Carte de la densité électronique autour du plan quinoline

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

L'Alq₃ suscite de plus en plus d'intérêt au près des industriels en raison de ses nombreuses applications dans le domaine de la réalisation de composants OLED ; et employé comme couche émettrice (émission dans le vert) ou comme couche de transport d'électrons ou comme matériaux modèles dans la réalisation de transistors organiques et des OLED.

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but l'analyse de la densité de charge du composé Alq₃ . La technique expérimentale que nous avons utilisée est la diffraction des rayons X par poudre.

Nous avons montré que l'étude de la structure à partir des intensités diffractées n'était pas directe et que beaucoup de précautions devaient être prises aussi bien dans le domaine expérimental que dans le traitement des données.

Avant chaque enregistrement, le choix du cristal utilisé est d'une grande importance pour obtenir des intensités correctes. Par la suite, ces intensités diffractées obtenues seront traitées soigneusement à l'aide de différents programmes.

Nous avons étudié la structure d'une Alq₃ synthétisée et par conséquent de déterminer les distances et les angles de liaison et les angles de torsion.

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 L'Alq₃ cristallise dans le système Triclinique de groupe d'espace P-1 dont les paramètres de maille sont:

$a = 13.235700 \text{ \AA}$, $b = 14.405800 \text{ \AA}$, $c = 6.173600 \text{ \AA}$ avec un facteur de mérite FOM = 12.

Nous avons réalisé un affinement de structure de L'Alq₃ en utilisant la méthode de Rietveld au moyen du programme X' Pert-plus, prenant comme modèle structural de départ celui de Langford, I et Louer, D.[102], 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 2.347 %, 2.216 %, 6.860 % et sont satisfaisants.

-La moyenne des distances interatomiques est proche de la valeur calculée à partir des références [102], [102a], [103].

-La moyenne des angles de liaison est comparable à celle de M.michael.coelle [102a]. Ainsi nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités. En tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures, nous avons abouti aux modules des facteurs de structure. Ces facteurs interviennent dans cette étude et dans l'analyse de la densité électronique.

Les facteurs de structure aux grands angles, obtenus par diffraction des rayons X, ont permis de localiser le cœur des atomes lourds et de déterminer leurs paramètres d'agitation thermiques par affinement de moindres carrés à l'aide du programme **mopro**.

Aussi, nous avons effectué raffinement Kappa qui est en assez bon accord sur l'évaluation des signes des charges nettes atomiques. Cette méthode a permis également de déterminer le moment dipolaire de la molécule Alq3 qui est de l'ordre de 5,527 Debyes. L'Alq3 est tout simplement un problème trop gros pour un diffractomètre conventionnel à faible résolution.

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

Bibliographie

- [1] [1] R.A.Young, D.B.Wiles, *J. Appl. Cryst.* Vol 15, p 430 (1982).
- [2] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.* Vol 2, pp 65-71 (1969).
- [3] 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. Vol 20, pp 183-216 (1989).
- [4] A. Le Bail. *Mater sci.Forum.* Vol 65, pp 378-381 (2001).
- [5] A. C. Larson & R. B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory n° LAUR-pp 86-748 (2000).
- [6] S. Pagola & P. W. Stephens. *Mater. sci. Forum.* Vol 40, p 321 (2000)
- [7] C. J. Rodriguez. Abstracts of satellite Meeting on powder diffraction of the XVth IUCr Congress. Toulouse, France, pp 127-128 (1990).
- [8] Koninklijke. Philips Electronics N. V Program for crystallography and Rietveld analysis, Version1.0 (1999).
- [9] F. MULLER PLATHE, *état polymerica*, Vol 45, (1994).
- [10] Michael Cölle, Robert E. Dinnebier and Wolfgang Brütting "The structure of the blue luminescent δ -phase of tris(8-hydroxyquinoline)aluminium(III) (Alq3)" *Chemical Communications*, pp 2908-2909 (2002).
- [11] Brinkmann, M.; Gadret, G.; Muccini, M.; Taliani, C.; Masciocchi, N.; Sironi, "Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris (8-Hydroxyquinoline) aluminum(III)". *J. Am. Chem. Soc.* Vol 122 (21), pp 5147–5157 (2000).
- [12] Rajeswaran, M.; Blanton, T. N.; Klubek, K. P. "Refinement of the Crystal structure of the δ -modification of tris (8-ydroxyquinoline) Aluminum (III), δ - Al (C₉H₆NO)₃, the blue luminescent Alq3" *Z. Kristallogr. NCS* 218: pp 439–440 (2003).
- [13] M. Amati, F. Lelj, *J. Phys. Chem. A* Vol 107, p 2560 (2003).
- [14] A. Curioni, M. Boero, W. Andreoni, *Chem. Phys. Lett.* Vol 294, p 263 (1998).

- [15] Katakura, R.; Koide, Y. "Configuration-Specific Synthesis of the Facial and Meridional Isomers of Tris(8-hydroxyquinolate)aluminum (Alq₃)" *Inorganic Chemistry* Vol 45, pp 5730-5732 (2006).
- [16] Hairong Li, Fujia Zhang, Yanyong Wang, Daishun Zheng
Synthesis and characterization of tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum
Materials Science and Engineering B. Vol100, pp 40-46 (2003).
- [17] W. Brütting, W. Berleb, A. Mückl, *Org. Electron.* Vol 2, p1 (2001).
- [18] C. W. Tang and S. A. Van Slike. Organic electroluminescent diodes.
Appl. Phys. Lett. Vol 51, p 913 (1987).
- [19] M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi, A. Sironi,
J. Am. Chem.Soc. Vol 122, p 5147 (2000).
- [20] M. Cölle, R. E. Dinnebier, W. Brütting, *Chem. Commun.* Vol 23, p 2908 (2002).
- [21] H. Li, F. Zhang, Y. Wang, D. Zheng, *Mat. Sci. Eng. B* Vol 100, p 40 (2003).
- [22] M. Cölle, W. Brütting, *Phys. Stat. Sl (a)* Vol 201, p 1095 (2004).
- [23] M. D. Halls, R. Aroca, *Can. J. Chem.* Vol 76, p 1730 (1998).
- [24] M. Cölle, S. Forero-Lenger, J. Gmeiner, W. Brütting, *Phys. Chem.* Vol 5, p 2958 (2003).
- [25] M. Utz, C. Chen, M. Morton, F. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* Vol 125, p 1371 (2003).
- [26] G. Li, H. Kim, P. A. Lane, J. Shinar, *Phys. Rev. B* 69, 165311 (2004).
- [27] M. Amati, F. Lejl, *J. Phys. Chem. A* Vol 107, p 2560 (2003).
- [28] J. Zhang, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* Vol 108, p 10296 (2004).
- [29] Victor A. Montes, Radek Pohl, Joseph Shinar, Pavel Anzenbacher Jr.
"Effective Manipulation of the Electronic Effects and Its Influence on the Emission of 5-Substituted Tris (8-quinolinolate) Aluminum (III) Complexes"
European Journal Chemistry. A, Vol 12, pp 4523-4535 (2006).
- [30] G. Horowitz, M. E. Hajlaoui and R. Hajlaoui. Temperature gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film

- Transistors. *J. App. Phys.* Vol 87, p 4456 (2001).
- [31] C.D. Dimitrakopoulos and P.R.L. Malenfant. Organic thin film transistors for Large area electronics. *Adv. Mater.* Vol 14, p 99 (2002).
- [32] M. Notomi, H. Suzuki, T. Tamamura. Directional lasing oscillation of two-Dimensional organic photonic crystal lasers at several photonic band gaps *App. Phys. Lett.* Vol 78 p 1325 (2001).
- [33] J.H. Hung, T. Kato and T. Kinoshita. Quasiphase-matched second harmonic Generation using periodically photoisomerized azo dye doped polymer film Waveguide. *J. App. Phys.* Vol 90, p 80 (2001).
- [34] J.M. Nunzi. Organic photovoltaic materials and devices. *C.R. Physique* Vol 3 p 523 (2002).
- [35] R.A. Street, M. Mulato, R. Lau and J. Ho. Image capture array with an Organic light sensor. *App. Phys. Lett.* Vol 78, p 4193 (2001).
- [36] L.M. Ma, J. Liu, S. Pyo and Y. Yang. Organic bistable light emitting devices *App. Phys. Lett.* Vol 80, p 362 (2002).
- [37] S.X. Dou, E. Toussaere, T. Ben-Messaoud, A. Potter, D. Josse, G. Kranzelbinder and J. Zyss. Polymer microring lasers with longitudinal Optical pumping. *App. Phys. Lett.* Vol 80, p 165 (2002).
- [38] S. Yokoyama, A. Otomo and S. Mashiko. Laser emission from high gain of Dye-doped dendrimer. *App. Phys. Lett.* Vol 80, p 7 (2002).
- [39] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes. Light emitting diodes based on Conjugated polymers. *Nature* Vol 347, p 539 (1990).
- [40] D. Troadec « Contribution à l'élaboration et à la caractérisation de diodes Électroluminescentes organiques », thèse à l'université de Limoges, (2001).
- [41] S. Shi and D. Ma «A pentacene-doped hole injection layer for organic light-Emitting diodes», *Semicond. Sci. Technol.*, Vol 20, p 1213, (2005).
- [42] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, C.H. Chen, *J. Appl. Phys.* Vol 65 p 3610, (1989).

- [43] T. Nakayama, Y. Itoh, A. Kakuta, *Appl. Phys. Lett.* Vol 63, pp594- 595 (1993).
- [44] A. Curioni, W. Andreoni, *J. Am. Chem. Soc.* Vol 121 (36), pp 8216-8220 (1999).
- [45] M. Guymont. *Structure de la matière. Atomes, liaisons chimiques et Cristallographie*, Berlin (2003).
- [46] P. Becker. *Computing in Crystallography*. Bangalore, India. Vol 3, pp 01-3, (1980).
- [47] F. Hamzaoui & N. Bettahar. *Cristallographie cours et exercices*, Elbayane. Alger (2001).
- [48] F. Boucher. *Formation permanente : Diffraction par les matériaux polycristallins*. Nantes (1999).
- [49] Hanawalt J.D., Rinn H.W. & Frevel L.K. *Indust. Chem. Anal. Ed.* Vol 10 pp 457-512 (1938).
- [50] Klug H.P. & Alexander L.E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline And Amorphous Materials*, 2nd ed (New York: Wiley) (1974).
- [51] Hill R.J. & Howard C.J. *J. Appl. Cryst.* Vol 20, pp 467-674 (1987).
- [52] A. J. C. Wilson. *International Tables for crystallography, C, Mathematical, Physical and chemical Tables*. Dordercht: IUCr / Kluwer (1992).
- [53] R. Jenkins & R. L. Snyder. *Introduction to X-ray powder diffractometry Chemical analysis*, Vol 138 (1996).
- [54] L. B. McCusker, R. B. Von Dreel, D. E. Cox, D. Louer & P. Scardi, *Rietveld Refinement guidelines. J. Appl. cryst.* Vol 32, pp 36-50 (1999).
- [55] J. Pannetier, *Powder diffraction techniques. Neutrons and synchrotron Radiation For condensed matter studies,1, theory, Instruments and Method.* Phys. spinger- Verlag. 207 (1994).
- [56] J. Pannetier. *Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons par les poudres. Formation permanente du CNRS*, Nantes (1995).

- [57] J. I. Longford, D. Louer. Powder diffraction. Rep. Prog. Phys. Vol 59, p131 (1996).
- [58] N. Tancret. Détermination de structures ab-initio par diffraction X sur Poudre: application à quelques oxydes, thèse, université de Lille (1995).
- [59] C. Caglioti, A. Paoletti & F. Ricci, Nuclear Instruments. Vol 3, pp 223-228 (1958).
- [60] 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).
- [61] G. K. Wertheim, M. A. Buther, D. N. Buchana. Determination of the Gaussian And Lorentzian content of experimental line shape. Rer. Sci. Instrum Vol 45, p 1369 (1974).
- [62] J. B. Hastings, W. Thomlimson, D. E. Cox, Synchrotron X-ray powder Diffraction, J. Appl. Cryst. Vol 17, p 85 (1984).
- [63] R. A. Young, D. B. Wiles, Profile shape functions in Rietveld refinements, J. Appl. Cryst. Vol 15, p 430 (1982).
- [64] A. Guinier. Theorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris (1956).
- [65] E. F. Bertant. Raie de Debye Scherrer et répartitions des dimensions des Domaines de Bragg dans les poudres polycristallines, Acta. Cryst. Vol 3, p 14 (1950).
- [66] 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. Vol 21, pp 228-239 (1988).
- [67] G. S. Pawley. Unit cell refinement from powder diffraction scans, J. Appl. Cryst. Vol 14, pp 357-361 (1981).
- [68] 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, Vol 92, pp 223-227 (1996).

- [69] A. Le Bail, H. Duroy & J. L. Fourquet. Ab initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. *Mat. Res. Bull.* Vol 23, pp 447-452 (1988).
- [70] 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).
- [71] R. J. Hill & R. X. Fisher. Profile refinement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis, *J. Appl. Cryst.* Vol 23, pp 462-468 (1990).
- [72] E. Janssen, W. Schafer & G. Will. R values in analysis of powder diffraction Data using Rietveld refinement, *J. Appl. Cryst.* Vol 27, pp 492-496 (1994).
- [73] Yu. G. Andreev. The use of the Serial correlation concept with figure of merit Function for powder diffraction profile fitting. *J. Appl. Cryst.* Vol 27 pp 288-297 (1994).
- [74] P. M. DeWolff, J. M. Taylor & W. Parrish. Experimental study of effect of Crystalline size statistics on X-ray. Diffractometer intensities. *J. Appl. Phys.* Vol 30, pp 63-69 (1959).
- [75] D. K. Smith. Particle statistics and whole-pattern methods in quantitative X-ray powder diffraction analysis. *Adv. X-ray Analysis.* Vol 35, pp 1-15 (1992).
- [76] W. H. Zachariasen, *Theory of X-ray diffraction in crystals*, New York (1967).
- [77] R. Ouahes. *Eléments de radiocristallographie*, Office des publications universitaires, Alger (1995).
- [78] T. M. Sabin. Extraction in polycrystalline materials. *Aust. J. Phys.* Vol 38, p 507 (1985).
- [79] J. P. Cline & R. L. Snyder. The effect of extraction on X-ray powder Diffraction intensities. *Adv X-ray Anal.* Vol 30, pp 447-456 (1987).
- [80] 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.* Vol 37, pp 473-478, (1994).
- [81] W. A. Dollase. Correction of intensities for preferred in powder diffractometry:

- Application of the March model, *J. Appl. Cryst.* Vol 19, pp 267-272 (1986).
- [82] J. W. Richardson. Background modeling in Rietveld analysis in the Rietveld Method, IUCr monographs on crystallography, University press, Oxford Vol 5, pp 102-131 (1993).
- [83] P. Riello, G. Fagherazzia, D. Clemente & P. Canton. X-ray Rietveld analysis With a physically based background, *J. Appl. Cryst.* Vol 28, pp 115-120 (1995).
- [84] 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.* Vol 7, pp 63-70 (1992).
- [85] J. F. Berar & G. Baldinozzi. Modeling of line-shape asymmetry in powder Diffraction, *J. Appl. Cryst.* 26, 128-129 (1993).
- [86] L. W. Finger, D. E. Cox & A. P. Jephcoat. A correction for powder Diffraction asymmetry due to axial divergence, *J. Appl. Cryst.* Vol 27, pp 892- 900 (1994).
- [87] 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.* Vol 31, pp 16-21 (1998).
- [88] 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.* Vol 26, pp 351-356 (1993).
- [89] K. D. Rouse, M. J. Cooper, E. J. York & A. Chakera. Absorption corrections For neutron diffraction. *Acta Cryst. A* Vol 26, pp 682-691 (1970).
- [90] 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.* Vol 35, pp 57-60 (1991).
- [91] H. Hermann and M. Ermrich. Microabsorption correction of X-ray intensities Diffracted by multiphase powder specimen *Powder diffraction.* Vol 4, pp 189-195 (1989).
- [92] 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. Vol 26, pp 132-134 (1993).
- [93] 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. Vol 36, pp 347-369 (1945).
- [94] R. J. Hill & C. J. Howard. Quantitative phase analysis from powder diffraction Data using the Rietveld method, J. Appl. Cryst. Vol 20, p 467 (1987).
- [95] F. Hamzaoui & N. Bettahar. Cristallographie cours et exercices, Elbayane. Alger (2001).
- [96] D. Louer. Automatic indexing procedures and applications, 92-104 in Accuracy in powder Diffraction II, NIST special publication 846 (1992).
- [97] D. Louer & R. Vargas. Indexation automatique des diagrammes de poudres Par dichotomies successives. J. Appl. Cryst. Vol 15, pp 542-545 (1982).
- [98] P. E Werner, L.Ericsson & M. Westdahl. TREOR, a semi- exhaustive trial- And-error powder indexing program for all symmetries. J. Appl. Cryst. Vol 18, pp 367-370 (1985).
- [99] J. M. Visser. A fully automatic program for finding the unit cell from powder Data. J. Appl. Cryst. Vol 2. pp 89-95 (1969).
- [100] A. Boulouf & D. Louer. Indexing of powder diffraction patterns for low Symmetry lattices by the successive dichotomy method. J. Appl. Cryst. Vol 24, pp 987-993 (1991).
- [101] C. Baerlocher. Restraints and constraints in Rietveld refinement in the Rietveld method, Young, IUCr Monographs on crystallography 5, Oxford University press, pp 186-196 (1993).
- [102] Langford, I. and Louer, D. Rep. Prog. Physics. Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications journal :The Royal Society of Chemistry Vol 59, pp 131-234 (2002).
- [102a] Michael.colle Evidence for the facial isomer in the blue luminescent d-phase

- of tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) (Alq₃),
Universit Bayreuth Germany. journal'Chemical Communications' (2002).
- [103] Louër D. & Langford J.I. J. Appl. Cryst. Vol 21, pp 430-437 (1988).
- [104] Tables Intrnationales X-Ray n° IV Cryst. Vol. III, Kynoch Press,
Birmingham (1962).
- [105] 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).

ANNEXES

Annexe A

Résultats de la recherche des pics

2theta (°)	d-inter réticulaire(Å)	Iobs.	FWHM	2theta (°)	d-inter réticulaire(Å)	Iobs.	FWHM
6.674	13.2339	42.01	0.132	56.914	1.61657	6	0.118
7.305	12.0912	131.26	0.253	57.085	1.61215	4	0.118
7.648	11.5497	77.45	0.132	57.144	1.61062	1	0.118
11.755	7.5223	14.29	0.132	57.153	1.61038	2	0.118
11.777	7.50824	146	0.079	57.243	1.60807	5	0.118
12.436	7.11203	7	0.080	57.505	1.60135	7	0.118
13.397	6.6038	26.27	0.147	57.609	1.59873	3	0.118
13.438	6.58380	197	0.089	57.630	1.59818	1	0.118
13.450	6.57799	52	0.089	57.642	1.59789	1	0.118
14.376	6.1561	10.88	0.089	57.831	1.59311	1	0.118
14.397	6.14741	154	0.089	57.988	1.58917	2	0.118
14.672	6.0328	4.88	0.127	58.220	1.58339	1	0.118
14.684	6.02762	47	0.089	58.222	1.58333	3	0.118
15.376	5.7579	34.45	0.089	58.238	1.58293	2	0.118
15.394	5.75126	168	0.089	58.372	1.57962	6	0.118
15.487	5.7169	12.73	0.069	58.454	1.57761	3	0.118
15.494	5.71437	410	0.069	58.468	1.57726	3	0.118
15.769	5.6154	18.00	0.155	58.555	1.57513	1	0.118
15.771	5.61471	188	0.20	58.555	1.57512	8	0.118
15.793	5.60689	38	0.20	58.604	1.57392	5	0.118
15.989	5.5384	18.51	0.120	58.706	1.57144	3	0.118
16.023	5.52687	310	0.089	58.714	1.57123	2	0.118
16.844	5.2595	15.68	0.146	58.963	1.56518	3	0.118
16.823	5.26600	59	0.089	59.083	1.56229	2	0.118
16.862	5.25371	152	0.089	59.125	1.56129	12	0.118
17.721	5.0010	13.37	0.130	59.220	1.55900	3	0.118
17.754	4.99180	136	0.079	59.355	1.55578	1	0.118
17.941	4.94024	2	0.080	59.398	1.55476	4	0.118
18.451	4.8046	42.14	0.144	59.436	1.55385	3	0.118
18.484	4.79618	205	0.098	59.465	1.55317	1	0.118
18.494	4.79367	199	0.098	59.540	1.55140	2	0.118
18.734	4.73283	43	0.098	59.551	1.55113	5	0.118
19.297	4.5959	8.91	0.151	59.577	1.55053	2	0.118
19.314	4.59185	102	0.118	59.638	1.54909	3	0.118
19.537	4.54006	101	0.118	64.957	1.43449	11	0.471
19.539	4.5396	19.71	0.126	65.025	1.43315	8	0.472
19.544	4.53850	17	0.126	65.098	1.4317	2.21	0.472
19.613	4.52265	116	0.126	65.150	1.43071	7	0.472
19.946	4.44783	3	0.126	65.167	1.43038	3	0.472
20.215	4.38920	7	0.126	65.174	1.43025	3	0.472
20.287	4.37380	15	0.069	65.189	1.42995	7	0.472
20.294	4.3724	14.06	0.141	65.218	1.42939	4	0.472
20.317	4.36747	126	0.069	65.229	1.42917	2	0.472
20.698	4.2879	2.16	0.119	65.259	1.42859	1	0.472
20.711	4.28523	19	0.118	65.298	1.42783	6	0.472
20.720	4.28349	14	0.118	65.340	1.42700	3	0.472
21.642	4.1029	10.06	0.131	65.598	1.42202	2	0.472
21.646	4.10228	133	0.118	65.852	1.41714	4	0.472
21.956	4.04508	9	0.118	65.890	1.41643	1	0.472
22.092	4.0205	3.89	0.197	66.173	1.41106	1	0.472
22.103	4.01841	24	0.118	66.209	1.41037	1	0.472
22.472	3.95321	4	0.118	66.217	1.41022	2	0.472
23.180	3.83417	2	0.118	66.296	1.40873	2	0.472
23.550	3.7748	48.62	0.148	66.395	1.40687	3	0.472
23.702	3.7508	36.67	0.098	66.481	1.40525	4	0.472
23.575	3.77082	401	0.089	66.637	1.40234	2	0.472

23.718	3.74837	228	0.089	66.669	1.40175	5	0.472
23.729	3.74662	315	0.089	66.912	1.39726	3	0.472
23.763	3.74140	60	0.089	66.930	1.39692	2	0.472
24.155	3.68157	9	0.089	67.050	1.39471	3	0.472
24.201	3.67460	2	0.089	67.155	1.39279	1	0.472
24.659	3.60740	12	0.089	67.222	1.39156	2	0.472
24.976	3.56236	8	0.089	67.223	1.39155	3	0.472
25.021	3.55601	3	0.089	67.269	1.39070	1	0.472
25.050	3.55193	256	0.089	67.285	1.39040	1	0.472
25.062	3.5503	47.58	0.164	67.331	1.38957	1	0.472
25.151	3.53789	144	0.098	67.334	1.38951	1	0.472
25.206	3.53036	225	0.088	67.342	1.38937	2	0.472
25.209	3.5299	9.31	0.088	67.356	1.38911	2	0.472
25.639	3.47174	13	0.089	67.433	1.38772	16	0.472
26.194	3.39944	4	0.089	67.498	1.38655	2	0.472
26.396	3.37380	10	0.089	67.577	1.38511	3	0.472
26.427	3.36990	8	0.089	67.773	1.38158	2	0.472
26.867	3.3157	3.02	0.132	67.841	1.38036	3	0.472
26.868	3.31564	38	0.132	67.870	1.37985	2	0.472
27.065	3.29190	5	0.132	67.342	1.38937	2	0.472
27.191	3.27693	9	0.132	67.356	1.38911	2	0.472
27.657	3.22283	9	0.132	67.433	1.38772	16	0.472
27.696	3.21835	1	0.132	67.498	1.38655	2	0.472
28.307	3.15025	31	0.132	67.577	1.38511	3	0.472
28.310	3.1499	4.67	0.121	67.773	1.38158	2	0.472
28.357	3.14479	26	0.118	67.841	1.38036	3	0.472
28.503	3.12900	2	0.118	67.870	1.37985	2	0.472
28.735	3.10430	11.76	0.131	68.072	1.37623	1	0.472
28.849	3.09233	1	0.158	68.116	1.37546	5	0.472
28.875	3.08954	32	0.158	68.170	1.37449	1	0.472
29.016	3.07490	9.00	0.158	68.271	1.37271	5	0.472
29.229	3.05295	49	0.164	68.420	1.37009	8	0.472
29.458	3.0297	13.64	0.098	68.514	1.36844	2	0.472
29.459	3.02965	100	0.098	68.517	1.36838	1	0.472
29.464	3.02914	21	0.098	68.548	1.36784	1	0.472
29.473	3.02826	64	0.098	68.571	1.36743	2	0.472
29.617	3.01381	9	0.098	68.603	1.36688	1	0.472
29.686	3.00696	30	0.098	68.629	1.36642	6	0.472
29.819	2.9939	6.95	0.098	68.804	1.36337	1	0.472
29.823	2.99346	67	0.098	68.925	1.36128	3	0.472
29.964	2.97970	13	0.098	69.024	1.35957	3	0.472
30.077	2.96874	9	0.098	69.024	1.35956	4	0.472
30.515	2.92717	29	0.098	69.110	1.35809	1	0.472
30.571	2.92188	3	0.098	69.135	1.35765	2	0.472
30.691	2.91073	10	0.157	69.168	1.35708	7	0.472
30.699	2.90998	40	0.157	69.265	1.35542	5	0.472
30.709	2.90909	2	0.157	69.307	1.35470	1	0.472
30.716	2.9084	6.53	0.157	69.504	1.35134	2	0.472
30.889	2.89252	25	0.157	69.514	1.35117	4	0.472
31.059	2.87708	2	0.157	69.554	1.35050	1	0.472
31.075	2.87563	2	0.157	69.680	1.34836	2	0.472
31.281	2.85719	2	0.157	69.702	1.34799	4	0.472
31.696	2.82073	57	0.157	69.838	1.34569	2	0.472
31.699	2.82044	43	0.157	69.874	1.34509	2	0.472
31.701	2.8203	7.50	0.098	69.967	1.34352	3	0.472
31.896	2.80345	7	0.098	69.970	1.34348	2	0.483
32.183	2.77914	2	0.098	70.172	1.34011	3	0.483
32.220	2.77605	2	0.098	70.214	1.33941	2	0.483
32.546	2.74899	10	0.098	70.254	1.33874	8	0.483
33.098	2.70438	2	0.098	70.390	1.33649	8	0.483
33.185	2.69751	2	0.098	70.399	1.33634	4	0.483
33.319	2.68697	8	0.098	70.426	1.33589	3	0.483
33.324	2.68656	7	0.098	70.443	1.33562	2	0.483
33.868	2.64464	5	0.098	70.488	1.33487	1	0.483
33.919	2.64077	5	0.098	70.524	1.33428	2	0.483
34.022	2.63300	14	0.098	70.539	1.33403	2	0.483
34.104	2.62685	5	0.098	70.836	1.32916	3	0.483
34.238	2.61690	2	0.098	71.137	1.32427	1	0.483
34.353	2.60842	9	0.098	71.258	1.32232	2	0.483
34.407	2.60439	3	0.098	71.263	1.32224	17	0.483
34.425	2.60310	1	0.098	71.282	1.32194	2	0.483
34.735	2.58057	2	0.098	71.473	1.31887	10	0.483
34.769	2.5781	7.06	0.276	71.497	1.31848	4	0.483

34.803	2.57569	37	0.276	71.605	1.31676	6	0.483
34.871	2.57084	18	0.276	71.650	1.31605	3	0.483
34.890	2.56948	4	0.276	71.757	1.31435	2	0.483
34.924	2.56705	3	0.276	71.828	1.31322	1	0.483
34.942	2.56578	9	0.276	71.902	1.31205	1	0.483
35.010	2.56094	5	0.276	72.109	1.30879	2	0.483
35.125	2.55282	8	0.276	72.403	1.30421	1	0.483
35.273	2.54243	2	0.276	72.547	1.30197	1	0.483
35.453	2.52996	1	0.276	72.574	1.30155	5	0.483
35.668	2.51517	11	0.276	72.610	1.30099	2	0.483
35.851	2.50275	2	0.276	72.682	1.29989	8	0.483
35.953	2.49590	1	0.276	72.735	1.29907	2	0.483
35.962	2.49527	2	0.276	72.762	1.29865	2	0.483
36.104	2.48577	4	0.276	72.846	1.29737	5	0.483
36.181	2.48071	3	0.276	72.914	1.29632	1	0.483
36.546	2.4567	2.13	0.118	73.042	1.29437	2	0.483
36.550	2.45650	36	0.118	73.119	1.29319	1	0.483
36.822	2.43897	2	0.120	73.131	1.29301	2	0.483
37.104	2.42105	4	0.120	73.336	1.28990	1	0.483
37.196	2.41529	6	0.120	73.460	1.28803	1	0.483
37.203	2.41482	2	0.120	73.628	1.28550	1	0.787
37.264	2.41105	7	0.120	73.630	1.28547	6	0.787
37.395	2.40292	3	0.120	73.679	1.28474	2	0.785
37.473	2.39809	4	0.120	73.691	1.28455	2	0.785
37.493	2.39684	3	0.120	73.748	1.28370	7	0.785
37.550	2.39332	4	0.120	73.760	1.28352	5	0.785
37.766	2.38014	1	0.120	73.795	1.28300	2	0.785
37.863	2.37424	2	0.124	73.842	1.28231	4	0.785
37.922	2.37068	9	0.124	73.851	1.28217	6	0.785
37.993	2.36641	18	0.124	73.879	1.28176	2	0.785
38.097	2.36018	7	0.157	73.897	1.28149	2	0.785
38.218	2.35300	12	0.157	73.915	1.28122	1	0.785
38.505	2.33617	7	0.157	73.938	1.28087	1	0.785
38.510	2.33587	3	0.157	74.129	1.27806	4	0.787
38.585	2.33146	2	0.157	74.129	1.27805	1	0.787
38.686	2.32562	3	0.157	74.213	1.27681	5	0.787
38.808	2.31859	27	0.157	74.240	1.27641	13	0.787
38.929	2.31168	1	0.157	74.261	1.2761	2.48	0.787
38.944	2.31081	37	0.157	74.287	1.27572	6	0.787
38.947	2.3106	3.59	0.157	74.376	1.27442	2	0.787
39.065	2.30393	24	0.084	74.482	1.27286	2	0.787
39.072	2.30352	5	0.118	74.513	1.27242	3	0.787
39.126	2.30050	1	0.118	74.529	1.27218	1	0.787
39.207	2.29592	26	0.118	74.592	1.27125	1	0.787
39.424	2.28375	21	0.118	74.613	1.27096	1	0.787
39.440	2.28286	4	0.118	74.625	1.27079	1	0.787
39.673	2.27003	1	0.118	74.641	1.27054	1	0.787
39.692	2.2690	3.68	0.084	74.658	1.27031	6	0.787
39.715	2.26771	38	0.088	74.785	1.26845	3	0.787
40.226	2.24006	6	0.088	74.801	1.26822	3	0.787
40.356	2.23317	4	0.088	74.802	1.26821	1	0.787
40.531	2.22392	9	0.088	74.820	1.26795	1	0.787
40.607	2.21993	2	0.088	75.032	1.26489	1	0.787
40.620	2.21925	4	0.088	75.056	1.26455	3	0.787
40.942	2.20251	17	0.088	75.246	1.26182	1	0.787
41.101	2.19430	7.71	0.120	75.303	1.26101	5	0.787
41.248	2.18690	11	0.098	75.579	1.25710	2	0.787
41.252	2.1867	4.76	0.098	75.653	1.25605	2	0.787
41.290	2.18478	67	0.098	75.707	1.25529	3	0.787
41.310	2.18374	18	0.098	75.772	1.25437	8	0.787
41.352	2.18166	2	0.098	75.782	1.25422	1	0.787
41.420	2.17824	3	0.098	75.986	1.25137	3	0.787
41.466	2.17589	7	0.098	76.085	1.24998	1	0.787
41.571	2.17063	3	0.098	76.093	1.24987	1	0.787
41.771	2.16071	4	0.098	76.192	1.24849	2	0.787
41.915	2.15363	4	0.098	76.231	1.24795	4	0.787
41.942	2.15233	2	0.098	76.246	1.24774	2	0.787
42.159	2.14175	2	0.098	76.289	1.24715	1	0.787
42.290	2.13538	1	0.098	76.291	1.24712	1	0.787
42.327	2.13360	17	0.098	76.300	1.24700	1	0.787
42.447	2.12784	3	0.098	76.309	1.24688	1	0.787
42.570	2.12200	3	0.098	76.351	1.24630	2	0.787
42.624	2.11945	2	0.098	76.385	1.24583	1	0.787
42.800	2.11110	2	0.098	76.460	1.24479	2	0.787
43.289	2.08838	21	0.098	76.601	1.24285	2	0.787

43.334	2.0863	4.13	0.182	76.768	1.24056	4	0.787
43.345	2.08585	50	0.182	76.783	1.24036	7	0.787
43.463	2.08044	1	0.182	76.863	1.23926	4	0.787
43.470	2.08014	11	0.182	77.006	1.23731	4	0.787
43.515	2.07808	4	0.182	77.016	1.23718	1	0.787
43.540	2.07695	3	0.182	77.114	1.23586	2	0.787
43.559	2.07606	20	0.182	77.173	1.23506	1	0.787
43.602	2.07414	15	0.182	77.244	1.23409	3	0.787
43.708	2.0693	6.78	0.151	77.345	1.23274	3	0.787
43.715	2.06902	91	0.118	77.507	1.23057	3	0.787
43.840	2.06341	13	0.118	77.538	1.23015	5	0.787
44.037	2.05464	24	0.118	77.612	1.22917	2	0.787
44.063	2.05347	1	0.118	77.619	1.22906	2	0.787
44.111	2.05136	7	0.118	77.681	1.22825	1	0.787
44.116	2.05114	1	0.120	77.760	1.22719	4	0.787
44.231	2.04608	2	0.120	77.788	1.22683	3	0.787
44.252	2.04516	4	0.120	77.792	1.22677	3	0.787
44.448	2.03659	3	0.120	77.813	1.22649	3	0.787
44.502	2.03423	1	0.120	77.964	1.22450	2	0.787
44.574	2.03112	7	0.120	78.161	1.22190	7	0.787
44.619	2.02918	2	0.120	78.251	1.22072	2	0.787
44.774	2.02254	17	0.120	78.339	1.21956	2	0.787
44.821	2.02050	19	0.120	78.345	1.21948	2	0.787
44.822	2.0205	1.43	0.227	78.387	1.21894	1	0.787
44.847	2.01938	2	0.236	78.446	1.21817	1	0.787
44.935	2.01564	1	0.236	78.543	1.21690	1	0.787
45.003	2.01278	23	0.236	78.592	1.21628	1	0.787
45.245	2.00254	1	0.236	78.738	1.21439	4	0.787
45.323	1.99931	1	0.236	78.889	1.21244	4	0.787
45.372	1.99726	27	0.236	78.891	1.21241	1	0.787
45.443	1.99429	2	0.236	79.010	1.21089	1	0.787
45.445	1.99420	2	0.236	79.038	1.21053	1	0.787
45.491	1.99228	10	0.236	79.072	1.21009	1	0.787
45.530	1.99069	4	0.236	79.082	1.20996	7	0.787
45.575	1.98882	8	0.236	79.406	1.20584	1	0.787
45.610	1.98736	2	0.236	79.486	1.20482	2	0.787
45.793	1.97985	7	0.236	79.595	1.20345	2	0.787
45.794	1.97981	2	0.236	79.673	1.20247	3	0.787
45.873	1.97660	11	0.236	79.887	1.19978	3	0.787
45.882	1.9762	0.90	0.050	79.946	1.19904	4	0.787
45.977	1.97237	19	0.157	80.106	1.19705	3	0.787
46.054	1.96926	4	0.157	80.110	1.19700	1	0.787
46.083	1.96808	2	0.157	80.131	1.19674	7	0.787
46.438	1.95386	2	0.157	80.190	1.19601	2	0.787
46.539	1.94983	11	0.157	80.224	1.19560	3	0.787
46.625	1.94644	3	0.157	80.295	1.19471	2	0.787
46.656	1.94524	8	0.157	80.335	1.19422	1	0.787
46.668	1.9448	0.47	0.157	80.520	1.19194	2	0.787
46.708	1.94318	16	0.157	80.887	1.18745	2	0.787
46.743	1.94182	2	0.236	80.894	1.18737	1	0.787
46.929	1.93453	1	0.236	81.113	1.18472	2	0.787
46.969	1.93298	5	0.236	81.122	1.18460	1	0.787
47.068	1.92916	3	0.20	81.270	1.18283	4	0.787
47.350	1.9183	1.71	0.152	81.280	1.18271	1	0.787
47.360	1.91795	1	0.138	81.335	1.18204	3	0.787
47.438	1.91496	18	0.138	81.372	1.18159	2	0.787
47.518	1.91192	26	0.138	81.490	1.18018	5	0.787
47.649	1.90697	1	0.138	81.618	1.17866	6	0.789
47.663	1.90644	9	0.138	81.645	1.17833	6	0.789
47.668	1.90627	14	0.138	81.771	1.17684	4	0.789
47.679	1.90586	6	0.138	81.853	1.17586	1	0.789
47.747	1.90329	6	0.138	81.861	1.17577	3	0.789
47.786	1.90185	4	0.138	81.864	1.17574	1	0.789
47.860	1.89906	3	0.138	81.909	1.17521	2	0.789
47.885	1.89812	10	0.138	81.955	1.17466	6	0.789
47.934	1.89630	6	0.138	82.107	1.17288	1	0.789
48.229	1.88541	27	0.138	82.178	1.17203	6	0.789
48.259	1.88428	6	0.138	82.318	1.17039	5	0.789
48.457	1.87706	11	0.138	82.362	1.16989	6	0.789
48.475	1.87639	2	0.138	82.391	1.16955	3	0.789
48.517	1.8749	2.23	0.151	82.444	1.16893	3	0.789
48.536	1.87419	17	0.118	82.546	1.16774	1	0.789
48.551	1.87365	3	0.118	82.642	1.16663	1	0.789

48.560	1.87331	20	0.118	82.752	1.16536	2	0.789
48.587	1.87234	5	0.118	82.791	1.16491	3	0.789
48.738	1.86690	12	0.118	82.918	1.16345	6	0.789
48.751	1.86641	2	0.118	82.972	1.16283	7	0.789
48.940	1.85967	2	0.118	83.002	1.16248	7	0.789
48.993	1.85776	6	0.118	83.118	1.16115	2	0.789
49.275	1.84779	9	0.118	83.122	1.16111	5	0.789
49.374	1.84431	10	0.118	83.254	1.15960	2	0.789
49.475	1.84078	7	0.118	83.261	1.15952	1	0.789
49.476	1.84074	8	0.118	83.266	1.15946	12	0.789
49.575	1.83730	2	0.118	83.308	1.15899	5	0.789
49.588	1.83685	2	0.118	83.328	1.15876	1	0.789
49.659	1.83438	9	0.118	83.329	1.15875	2	0.789
49.677	1.83378	2	0.118	83.461	1.15725	1	0.789
49.681	1.83364	2	0.120	83.582	1.15588	3	0.789
49.754	1.83113	4	0.120	83.586	1.15584	2	0.789
49.865	1.82731	1	0.120	83.731	1.15421	3	0.789
49.978	1.82343	9	0.120	83.735	1.15416	8	0.789
50.138	1.81801	2	0.120	83.930	1.15197	3	0.789
50.194	1.81610	4	0.120	83.935	1.15192	3	0.789
50.222	1.81514	4	0.120	83.987	1.15133	2	0.789
50.277	1.81329	10	0.120	84.045	1.15069	2	0.789
50.358	1.81055	1	0.120	84.053	1.15061	1	0.789
50.556	1.80392	1	0.120	84.101	1.15007	4	0.789
50.563	1.80370	4	0.120	84.153	1.14949	2	0.789
50.695	1.79931	11	0.120	84.205	1.14891	8	0.789
50.883	1.79309	2	0.120	84.209	1.14886	2	0.789
50.953	1.79082	2	0.120	84.230	1.14863	4	0.789
51.013	1.78884	5	0.120	84.291	1.14796	1	0.789
51.024	1.78849	2	0.120	84.485	1.14582	2	0.789
51.248	1.78118	2	0.120	84.632	1.14420	8	0.789
51.286	1.77997	5	0.120	84.696	1.14350	1	0.789
51.346	1.77801	2	0.120	84.753	1.14287	3	0.789
51.397	1.77639	9	0.120	84.908	1.14119	2	0.789
51.449	1.77472	2	0.120	84.972	1.14049	3	0.789
51.629	1.76894	3	0.120	84.986	1.14034	7	0.789
51.633	1.76879	1	0.120	85.147	1.13860	4	0.789
51.893	1.76056	6	0.120	85.202	1.13800	8	0.789
52.041	1.75591	1	0.120	85.244	1.13755	2	0.789
52.093	1.75427	3	0.120	85.300	1.13694	10	0.789
52.190	1.75124	1	0.120	85.373	1.13615	2	0.789
52.199	1.75094	2	0.120	85.389	1.13598	6	0.789
52.308	1.74755	6	0.120	85.490	1.13490	1	0.789
52.613	1.73814	11	0.120	85.597	1.13375	5	0.789
52.635	1.73748	1	0.120	85.660	1.13308	2	0.789
52.687	1.73587	1	0.120	85.848	1.13108	2	0.789
52.894	1.72957	2	0.120	85.888	1.13066	3	0.789
52.978	1.72702	7	0.120	85.897	1.13056	1	0.789
53.085	1.72380	7	0.120	86.018	1.12928	1	0.789
53.139	1.72218	6	0.120	86.057	1.12887	2	0.789
53.149	1.72186	1	0.120	86.095	1.12847	2	0.789
53.404	1.71426	5	0.120	86.163	1.12775	2	0.789
53.464	1.71246	3	0.120	86.284	1.12648	3	0.789
53.508	1.71118	20	0.120	86.448	1.12477	2	0.789
53.537	1.71030	1	0.120	86.464	1.12460	1	0.789
53.636	1.70739	1	0.120	86.478	1.12446	2	0.789
53.643	1.7072	1.22	0.236	86.478	1.12446	3	0.789
53.668	1.70644	2	0.236	86.590	1.12329	1	0.789
53.753	1.70396	27	0.236	86.624	1.12293	3	0.789
53.827	1.70176	2	0.236	86.799	1.12112	2	0.789
53.897	1.69972	1	0.236	86.811	1.12099	1	0.789
53.898	1.69970	5	0.236	86.882	1.12026	3	0.789
53.979	1.69733	4	0.236	86.966	1.11939	2	0.789
54.094	1.69401	5	0.236	87.025	1.11879	3	0.789
54.192	1.69116	3	0.236	87.032	1.11872	10	0.789
54.245	1.68965	2	0.236	87.032	1.11871	2	0.789
54.312	1.68773	2	0.236	87.172	1.11728	4	0.789
54.340	1.68690	1	0.236	87.245	1.11653	4	0.789
54.408	1.68495	2	0.236	87.321	1.11576	1	0.789
54.446	1.68387	25	0.236	87.333	1.11563	1	0.789
54.474	1.68308	3	0.236	87.413	1.11480	1.23	0.672
54.702	1.67661	1	0.236	87.426	1.11468	8	0.672
54.731	1.67579	4	0.236	87.470	1.11423	4	0.672
54.955	1.66947	22	0.236	87.584	1.11308	1	0.672
55.070	1.66628	6	0.236	87.639	1.11253	2	0.672
55.088	1.66576	3	0.236	88.139	1.10750	2	0.672

55.257	1.66106	5	0.236	88.233	1.10656	3	0.672
55.311	1.65957	2	0.236	88.286	1.10603	2	0.672
55.521	1.65378	10	0.236	88.350	1.10540	5	0.672
55.550	1.65301	2	0.236	88.402	1.10488	1	0.672
55.561	1.65270	5	0.236	88.417	1.10474	2	0.675
55.628	1.65087	2	0.236	88.417	1.10474	3	0.675
55.688	1.64924	1	0.236	88.465	1.10426	16	0.675
55.809	1.64595	6	0.236	88.543	1.10349	2	0.675
55.832	1.64532	11	0.236	88.659	1.10234	1	0.675
55.862	1.64450	3	0.236	88.709	1.10185	2	0.675
55.910	1.64322	4	0.236	88.983	1.09917	6	0.675
55.935	1.64254	23	0.236	89.062	1.09839	3	0.675
56.093	1.63829	1	0.236	89.063	1.09839	2	0.675
56.344	1.63156	1	0.236	89.096	1.09806	2	0.675
56.364	1.63104	2	0.236	85.373	1.13615	2	0.675
56.381	1.63059	31	0.236	89.098	1.09805	1	0.679
56.383	1.6305	1.19	0.118	89.200	1.09705	1	0.679
56.395	1.63023	2	0.118	89.267	1.09640	1	0.679
56.403	1.63002	1	0.118	89.511	1.09405	5	0.679
56.415	1.62970	2	0.118	89.593	1.09326	2	0.679
56.450	1.62877	5	0.118	89.683	1.09240	1	0.679
56.582	1.62528	2	0.118	89.738	1.09187	1	0.679
56.769	1.62036	4	0.118	89.747	1.09178	1	0.679
56.776	1.62018	12	0.118	89.846	1.09083	5	0.679
56.807	1.61937	2	0.118	89.871	1.09060	1	0.679

Annexe B

Les résultats obtenus après la modélisation du diagramme d'Alq3

2theta (°)	d-inter réticulaire(Å)	Iobs.	FWHM	2theta (°)	d-inter réticulaire(Å)	Iobs.	FWHM
6.707	13.16760	628	0.088	60.744	1.52349	2	0.120
7.327	12.05523	818	0.088	60.788	1.52250	3	0.201
7.680	11.50251	1000	0.088	60.795	1.52233	2	0.201
11.777	7.50824	146	0.078	60.949	1.51887	7	0.201
12.436	7.11203	7	0.078	61.093	1.51562	2	0.201
13.438	6.58380	197	0.078	61.129	1.51483	3	0.201
13.450	6.57799	52	0.088	61.148	1.51439	1	0.201
14.397	6.14741	154	0.088	61.160	1.51413	2	0.201
14.684	6.02762	47	0.088	61.172	1.51385	2	0.201
15.394	5.75126	168	0.088	61.176	1.51376	2	0.201
15.494	5.71437	410	0.088	61.334	1.51025	1	0.201
15.771	5.61471	188	0.078	61.439	1.50793	4	0.201
15.793	5.60689	38	0.078	61.544	1.50561	2	0.201
16.023	5.52687	310	0.078	61.693	1.50231	5	0.201
16.823	5.26600	59	0.078	61.724	1.50165	6	0.201
16.862	5.25371	152	0.098	61.727	1.50157	2	0.201
17.754	4.99180	136	0.098	61.859	1.49869	1	0.201
17.941	4.94024	2	0.098	61.934	1.49704	9	0.201
18.484	4.79618	205	0.098	62.051	1.49452	2	0.201
18.494	4.79367	199	0.098	62.064	1.49423	2	0.201
18.734	4.73283	43	0.059	62.117	1.49307	2	0.201
19.314	4.59185	102	0.068	62.137	1.49264	2	0.201
19.537	4.54006	101	0.068	62.172	1.49190	2	0.201
19.544	4.53850	17	0.068	62.267	1.48985	2	0.201
19.613	4.52265	116	0.068	62.300	1.48913	3	0.201
19.946	4.44783	3	0.068	62.413	1.48670	2	0.201
20.215	4.38920	7	0.068	62.445	1.48603	2	0.201
20.287	4.37380	15	0.068	62.467	1.48556	1	0.201
20.317	4.36747	126	0.068	62.729	1.47998	4	0.201
20.711	4.28523	19	0.068	62.735	1.47986	3	0.201
20.720	4.28349	14	0.2098	63.012	1.47400	1	0.201
21.646	4.10228	133	0.108	63.145	1.47123	5	0.201
21.956	4.04508	9	0.108	63.157	1.47097	8	0.201
22.103	4.01841	24	0.108	63.178	1.47054	2	0.201
22.472	3.95321	4	0.108	63.442	1.46505	2	0.201
23.180	3.83417	2	0.108	63.465	1.46457	2	0.201
23.575	3.77082	401	0.108	63.479	1.46429	1	0.201
23.718	3.74837	228	0.108	63.538	1.46307	3	0.201
23.729	3.74662	315	0.108	63.587	1.46205	1	0.201
23.763	3.74140	60	0.108	63.641	1.46094	5	0.201
24.155	3.68157	9	0.108	63.784	1.45801	2	0.201
24.201	3.67460	2	0.098	63.788	1.45793	3	0.201
24.659	3.60740	12	0.088	63.941	1.45482	3	0.201
24.976	3.56236	8	0.088	63.954	1.45454	3	0.201
25.021	3.55601	3	0.088	64.237	1.44882	2	0.201
25.050	3.55193	256	0.088	64.359	1.44638	3	0.201
25.151	3.53789	144	0.088	64.544	1.44267	2	0.201
25.206	3.53036	225	0.088	64.703	1.43951	1	0.201
25.639	3.47174	13	0.088	64.742	1.43874	1	0.201
26.194	3.39944	4	0.088	64.754	1.43851	2	0.201
26.396	3.37380	10	0.088	64.849	1.43663	1	0.201
26.427	3.36990	8	0.088	64.862	1.43636	3	0.201
26.868	3.31564	38	0.088	64.957	1.43449	11	0.194
27.065	3.29190	5	0.088	65.025	1.43315	8	0.196
27.191	3.27693	9	0.088	65.150	1.43071	7	0.196
27.657	3.22283	9	0.088	65.167	1.43038	3	0.196
27.696	3.21835	1	0.088	65.174	1.43025	3	0.196
28.307	3.15025	31	0.088	65.189	1.42995	7	0.196
28.357	3.14479	26	0.088	65.218	1.42939	4	0.196
28.503	3.12900	2	0.088	65.229	1.42917	2	0.196
28.749	3.10281	110	0.088	65.259	1.42859	1	0.196
28.849	3.09233	1	0.059	65.298	1.42783	6	0.196
28.875	3.08954	32	0.059	65.340	1.42700	3	0.196

29.041	3.07225	87	0.059	65.598	1.42202	2	0.196
29.229	3.05295	49	0.059	65.852	1.41714	4	0.196
29.459	3.02965	100	0.059	65.890	1.41643	1	0.196
29.464	3.02914	21	0.059	66.173	1.41106	1	0.196
29.473	3.02826	64	0.059	66.209	1.41037	1	0.196
29.617	3.01381	9	0.059	66.217	1.41022	2	0.196
29.686	3.00696	30	0.060	66.296	1.40873	2	0.196
29.823	2.99346	67	0.060	66.395	1.40687	3	0.196
29.964	2.97970	13	0.060	66.481	1.40525	4	0.196
30.077	2.96874	9	0.060	66.637	1.40234	2	0.196
30.515	2.92717	29	0.060	66.669	1.40175	5	0.196
30.571	2.92188	3	0.060	66.671	1.40172	3	0.196
30.691	2.91073	10	0.060	66.701	1.40116	2	0.196
30.699	2.90998	40	0.078	66.912	1.39726	3	0.196
30.709	2.90909	2	0.078	66.930	1.39692	2	0.196
30.889	2.89252	25	0.078	67.050	1.39471	3	0.196
31.059	2.87708	2	0.078	67.155	1.39279	1	0.196
31.075	2.87563	2	0.078	67.222	1.39156	2	0.196
31.281	2.85719	2	0.078	67.223	1.39155	3	0.196
31.696	2.82073	57	0.039	67.269	1.39070	1	0.196
31.699	2.82044	43	0.039	67.285	1.39040	1	0.196
31.896	2.80345	7	0.039	67.288	1.39035	2	0.196
32.183	2.77914	2	0.039	67.331	1.38957	1	0.196
32.220	2.77605	2	0.039	67.334	1.38951	1	0.196
32.546	2.74899	10	0.236	67.342	1.38937	2	0.196
33.098	2.70438	2	0.236	67.356	1.38911	2	0.196
33.185	2.69751	2	0.236	67.433	1.38772	16	0.196
33.319	2.68697	8	0.236	67.498	1.38655	2	0.196
33.324	2.68656	7	0.236	67.577	1.38511	3	0.196
33.868	2.64464	5	0.236	67.773	1.38158	2	0.196
33.919	2.64077	5	0.236	67.841	1.38036	3	0.196
34.022	2.63300	14	0.208	67.870	1.37985	2	0.196
34.104	2.62685	5	0.208	68.072	1.37623	1	0.196
34.238	2.61690	2	0.208	68.116	1.37546	5	0.236
34.353	2.60842	9	0.208	68.170	1.37449	1	0.236
34.407	2.60439	3	0.208	68.271	1.37271	5	0.236
34.425	2.60310	1	0.208	68.420	1.37009	8	0.236
34.735	2.58057	2	0.208	68.514	1.36844	2	0.236
34.803	2.57569	37	0.208	68.517	1.36838	1	0.236
34.871	2.57084	18	0.208	68.548	1.36784	1	0.236
34.890	2.56948	4	0.208	68.571	1.36743	2	0.236
34.924	2.56705	3	0.208	68.603	1.36688	1	0.236
34.942	2.56578	9	0.208	68.629	1.36642	6	0.236
35.010	2.56094	5	0.208	68.804	1.36337	1	0.236
35.125	2.55282	8	0.208	68.925	1.36128	3	0.236
35.273	2.54243	2	0.208	69.024	1.35957	3	0.236
35.453	2.52996	1	0.208	69.024	1.35956	4	0.236
35.668	2.51517	11	0.208	69.110	1.35809	1	0.236
35.851	2.50275	2	0.208	69.135	1.35765	2	0.236
35.953	2.49590	1	0.208	69.168	1.35708	7	0.236
35.962	2.49527	2	0.208	69.265	1.35542	5	0.236
36.104	2.48577	4	0.208	69.307	1.35470	1	0.236
36.181	2.48071	3	0.208	69.504	1.35134	2	0.236
36.550	2.45650	36	0.078	69.514	1.35117	4	0.236
36.822	2.43897	2	0.078	69.554	1.35050	1	0.236
37.104	2.42105	4	0.078	69.680	1.34836	2	0.236
37.196	2.41529	6	0.078	69.702	1.34799	4	0.236
37.203	2.41482	2	0.078	69.838	1.34569	2	0.236
37.264	2.41105	7	0.078	69.874	1.34509	2	0.236
37.395	2.40292	3	0.078	69.967	1.34352	3	0.236
37.473	2.39809	4	0.078	69.970	1.34348	2	0.236
37.493	2.39684	3	0.078	70.172	1.34011	3	0.236
37.550	2.39332	4	0.078	70.214	1.33941	2	0.236
37.766	2.38014	1	0.078	70.254	1.33874	8	0.236
37.863	2.37424	2	0.078	70.390	1.33649	8	0.236
37.922	2.37068	9	0.078	70.399	1.33634	4	0.236
37.993	2.36641	18	0.078	70.426	1.33589	3	0.236
38.097	2.36018	7	0.078	70.443	1.33562	2	0.236
38.218	2.35300	12	0.078	70.488	1.33487	1	0.236
38.505	2.33617	7	0.157	70.524	1.33428	2	0.236
38.510	2.33587	3	0.157	70.539	1.33403	2	0.236
38.585	2.33146	2	0.157	70.836	1.32916	3	0.236
38.686	2.32562	3	0.157	71.137	1.32427	1	0.236
38.808	2.31859	27	0.157	71.258	1.32232	2	0.236
38.929	2.31168	1	0.157	71.263	1.32224	17	0.236
38.944	2.31081	37	0.157	71.282	1.32194	2	0.236
39.065	2.30393	24	0.078	71.473	1.31887	10	0.236

39.072	2.30352	5	0.078	71.497	1.31848	4	0.236
39.126	2.30050	1	0.078	71.605	1.31676	6	0.236
39.207	2.29592	26	0.078	71.650	1.31605	3	0.236
39.424	2.28375	21	0.078	71.757	1.31435	2	0.236
39.440	2.28286	4	0.078	71.828	1.31322	1	0.236
39.673	2.27003	1	0.078	71.902	1.31205	1	0.236
39.687	2.26925	14	0.078	72.109	1.30879	2	0.236
39.715	2.26771	38	0.078	72.403	1.30421	1	0.236
40.226	2.24006	6	0.078	72.547	1.30197	1	0.236
40.356	2.23317	4	0.078	72.574	1.30155	5	0.236
40.531	2.22392	9	0.078	72.610	1.30099	2	0.236
40.607	2.21993	2	0.078	72.682	1.29989	8	0.236
40.620	2.21925	4	0.078	72.735	1.29907	2	0.236
40.942	2.20251	17	0.078	72.762	1.29865	2	0.236
41.160	2.19138	69	0.078	72.846	1.29737	5	0.236
41.248	2.18690	11	0.078	72.914	1.29632	1	0.236
41.290	2.18478	67	0.078	73.042	1.29437	2	0.236
41.310	2.18374	18	0.078	73.119	1.29319	1	0.236
41.352	2.18166	2	0.078	73.131	1.29301	2	0.236
41.420	2.17824	3	0.078	73.336	1.28990	1	0.236
41.466	2.17589	7	0.078	73.460	1.28803	1	0.236
41.571	2.17063	3	0.078	73.628	1.28550	1	0.236
41.771	2.16071	4	0.078	73.630	1.28547	6	0.241
41.915	2.15363	4	0.078	73.679	1.28474	2	0.241
41.942	2.15233	2	0.078	73.691	1.28455	2	0.241
42.159	2.14175	2	0.078	73.748	1.28370	7	0.241
42.290	2.13538	1	0.078	73.760	1.28352	5	0.241
42.327	2.13360	17	0.078	73.795	1.28300	2	0.241
42.447	2.12784	3	0.078	73.842	1.28231	4	0.241
42.570	2.12200	3	0.078	73.851	1.28217	6	0.241
42.624	2.11945	2	0.078	73.879	1.28176	2	0.241
42.800	2.11110	2	0.078	73.897	1.28149	2	0.241
43.289	2.08838	21	0.078	73.915	1.28122	1	0.241
43.334	2.08631	26	0.078	73.938	1.28087	1	0.241
43.345	2.08585	50	0.098	74.129	1.27806	4	0.241
43.463	2.08044	1	0.098	74.129	1.27805	1	0.241
43.470	2.08014	11	0.098	74.213	1.27681	5	0.241
43.515	2.07808	4	0.098	74.240	1.27641	13	0.241
43.540	2.07695	3	0.098	74.261	1.27610	3	0.241
43.559	2.07606	20	0.098	74.287	1.27572	6	0.241
43.602	2.07414	15	0.098	74.376	1.27442	2	0.241
43.715	2.06902	91	0.098	74.482	1.27286	2	0.241
43.840	2.06341	13	0.098	74.513	1.27242	3	0.241
44.037	2.05464	24	0.098	74.529	1.27218	1	0.241
44.063	2.05347	1	0.098	74.592	1.27125	1	0.241
44.111	2.05136	7	0.098	74.613	1.27096	1	0.241
44.116	2.05114	1	0.098	74.625	1.27079	1	0.241
44.231	2.04608	2	0.098	74.641	1.27054	1	0.241
44.252	2.04516	4	0.098	74.658	1.27031	6	0.241
44.448	2.03659	3	0.098	74.785	1.26845	3	0.241
44.502	2.03423	1	0.098	74.801	1.26822	3	0.241
44.574	2.03112	7	0.098	74.802	1.26821	1	0.241
44.619	2.02918	2	0.098	74.820	1.26795	1	0.241
44.774	2.02254	17	0.098	75.032	1.26489	1	0.241
44.821	2.02050	19	0.098	75.056	1.26455	3	0.241
44.847	2.01938	2	0.098	75.246	1.26182	1	0.241
44.935	2.01564	1	0.098	75.303	1.26101	5	0.241
45.003	2.01278	23	0.157	75.579	1.25710	2	0.241
45.245	2.00254	1	0.098	75.653	1.25605	2	0.241
45.323	1.99931	1	0.098	75.707	1.25529	3	0.241
45.372	1.99726	27	0.098	75.772	1.25437	8	0.241
45.443	1.99429	2	0.098	75.782	1.25422	1	0.241
45.445	1.99420	2	0.098	75.986	1.25137	3	0.241
45.491	1.99228	10	0.098	76.085	1.24998	1	0.241
45.530	1.99069	4	0.098	76.093	1.24987	1	0.241
45.575	1.98882	8	0.098	76.192	1.24849	2	0.241
45.610	1.98736	2	0.098	76.231	1.24795	4	0.241
45.793	1.97985	7	0.098	76.246	1.24774	2	0.241
45.794	1.97981	2	0.098	76.289	1.24715	1	0.241
45.873	1.97660	11	0.098	76.291	1.24712	1	0.241
45.977	1.97237	19	0.098	76.300	1.24700	1	0.241
46.054	1.96926	4	0.098	76.309	1.24688	1	0.241
46.083	1.96808	2	0.098	76.351	1.24630	2	0.241
46.438	1.95386	2	0.098	76.385	1.24583	1	0.241
46.539	1.94983	11	0.098	76.460	1.24479	2	0.241
46.625	1.94644	3	0.098	76.601	1.24285	2	0.241
46.656	1.94524	8	0.098	76.768	1.24056	4	0.241

46.708	1.94318	16	0.098	76.783	1.24036	7	0.245
46.743	1.94182	2	0.098	76.800	1.24012	3	0.245
46.929	1.93453	1	0.098	76.863	1.23926	4	0.245
46.969	1.93298	5	0.098	77.006	1.23731	4	0.245
47.068	1.92916	3	0.098	77.016	1.23718	1	0.245
47.360	1.91795	1	0.098	77.114	1.23586	2	0.245
47.438	1.91496	18	0.098	77.173	1.23506	1	0.245
47.518	1.91192	26	0.098	77.209	1.23457	3	0.245
47.649	1.90697	1	0.098	77.244	1.23409	3	0.245
47.663	1.90644	9	0.098	77.345	1.23274	3	0.245
47.668	1.90627	14	0.098	77.507	1.23057	3	0.245
47.679	1.90586	6	0.098	77.538	1.23015	5	0.245
47.747	1.90329	6	0.098	77.612	1.22917	2	0.245
47.786	1.90185	4	0.098	77.619	1.22906	2	0.245
47.860	1.89906	3	0.098	77.681	1.22825	1	0.245
47.885	1.89812	10	0.098	77.760	1.22719	4	0.245
47.934	1.89630	6	0.098	77.788	1.22683	3	0.245
48.229	1.88541	27	0.098	77.792	1.22677	3	0.245
48.259	1.88428	6	0.098	77.813	1.22649	3	0.245
48.457	1.87706	11	0.098	77.964	1.22450	2	0.245
48.475	1.87639	2	0.098	78.161	1.22190	7	0.245
48.536	1.87419	17	0.098	78.251	1.22072	2	0.245
48.551	1.87365	3	0.098	78.339	1.21956	2	0.245
48.560	1.87331	20	0.098	78.345	1.21948	2	0.245
48.587	1.87234	5	0.098	78.387	1.21894	1	0.245
48.738	1.86690	12	0.098	78.446	1.21817	1	0.245
48.751	1.86641	2	0.098	78.543	1.21690	1	0.245
48.940	1.85967	2	0.098	78.592	1.21628	1	0.245
48.993	1.85776	6	0.098	78.738	1.21439	4	0.245
49.275	1.84779	9	0.098	78.889	1.21244	4	0.245
49.374	1.84431	10	0.098	78.891	1.21241	1	0.245
49.475	1.84078	7	0.098	79.010	1.21089	1	0.245
49.476	1.84074	8	0.098	79.038	1.21053	1	0.245
49.575	1.83730	2	0.098	79.072	1.21009	1	0.245
49.588	1.83685	2	0.098	79.082	1.20996	7	0.245
49.659	1.83438	9	0.098	79.406	1.20584	1	0.245
49.677	1.83378	2	0.098	79.486	1.20482	2	0.245
49.681	1.83364	2	0.098	79.595	1.20345	2	0.245
49.754	1.83113	4	0.098	79.673	1.20247	3	0.245
49.865	1.82731	1	0.098	79.887	1.19978	3	0.245
49.978	1.82343	9	0.098	79.946	1.19904	4	0.245
50.138	1.81801	2	0.098	80.106	1.19705	3	0.245
50.194	1.81610	4	0.098	80.110	1.19700	1	0.245
50.222	1.81514	4	0.098	80.131	1.19674	7	0.245
50.277	1.81329	10	0.118	80.190	1.19601	2	0.245
50.358	1.81055	1	0.118	80.224	1.19560	3	0.201
50.556	1.80392	1	0.118	80.295	1.19471	2	0.201
50.563	1.80370	4	0.118	80.335	1.19422	1	0.201
50.695	1.79931	11	0.118	80.520	1.19194	2	0.201
50.883	1.79309	2	0.118	80.887	1.18745	2	0.201
50.953	1.79082	2	0.118	80.894	1.18737	1	0.201
51.013	1.78884	5	0.118	81.113	1.18472	2	0.201
51.024	1.78849	2	0.118	81.122	1.18460	1	0.201
51.248	1.78118	2	0.118	81.270	1.18283	4	0.201
51.286	1.77997	5	0.118	81.280	1.18271	1	0.201
51.346	1.77801	2	0.118	81.335	1.18204	3	0.201
51.397	1.77639	9	0.118	81.372	1.18159	2	0.201
51.449	1.77472	2	0.118	81.490	1.18018	5	0.201
51.629	1.76894	3	0.118	81.618	1.17866	6	0.201
51.633	1.76879	1	0.118	81.645	1.17833	6	0.201
51.893	1.76056	6	0.118	81.771	1.17684	4	0.201
52.041	1.75591	1	0.118	81.853	1.17586	1	0.201
52.093	1.75427	3	0.118	81.861	1.17577	3	0.201
52.190	1.75124	1	0.118	81.864	1.17574	1	0.201
52.199	1.75094	2	0.118	81.909	1.17521	2	0.201
52.308	1.74755	6	0.118	81.955	1.17466	6	0.201
52.613	1.73814	11	0.118	82.107	1.17288	1	0.201
52.635	1.73748	1	0.118	82.178	1.17203	6	0.201
52.687	1.73587	1	0.118	82.318	1.17039	5	0.201
52.894	1.72957	2	0.118	82.362	1.16989	6	0.201
52.978	1.72702	7	0.118	82.391	1.16955	3	0.201
53.085	1.72380	7	0.118	82.444	1.16893	3	0.201
53.139	1.72218	6	0.118	82.546	1.16774	1	0.201
53.149	1.72186	1	0.118	82.642	1.16663	1	0.201
53.404	1.71426	5	0.118	82.752	1.16536	2	0.201
53.464	1.71246	3	0.118	82.791	1.16491	3	0.201
53.508	1.71118	20	0.118	82.918	1.16345	6	0.201

53.537	1.71030	1	0.118	82.972	1.16283	7	0.201
53.636	1.70739	1	0.118	83.002	1.16248	7	0.201
53.668	1.70644	2	01.20	83.118	1.16115	2	0.201
53.753	1.70396	27	01.20	83.122	1.16111	5	0.201
53.827	1.70176	2	01.20	83.254	1.15960	2	0.201
53.897	1.69972	1	01.20	83.261	1.15952	1	0.201
53.898	1.69970	5	01.20	83.266	1.15946	12	0.200
53.979	1.69733	4	01.20	83.308	1.15899	5	0.200
54.094	1.69401	5	01.20	83.328	1.15876	1	0.200
54.192	1.69116	3	01.20	83.329	1.15875	2	0.200
54.245	1.68965	2	01.20	83.461	1.15725	1	0.200
54.312	1.68773	2	01.20	83.582	1.15588	3	0.200
54.340	1.68690	1	01.20	83.586	1.15584	2	0.200
54.408	1.68495	2	01.20	83.731	1.15421	3	0.200
54.446	1.68387	25	01.20	83.735	1.15416	8	0.200
54.474	1.68308	3	01.20	83.930	1.15197	3	0.200
54.702	1.67661	1	01.20	83.935	1.15192	3	0.200
54.731	1.67579	4	01.20	83.987	1.15133	2	0.200
54.955	1.66947	22	01.18	84.045	1.15069	2	0.200
55.070	1.66628	6	01.18	84.053	1.15061	1	0.200
55.088	1.66576	3	01.18	84.101	1.15007	4	0.200
55.257	1.66106	5	01.18	84.153	1.14949	2	0.200
55.311	1.65957	2	01.18	84.205	1.14891	8	0.200
55.521	1.65378	10	01.18	84.209	1.14886	2	0.200
55.550	1.65301	2	01.18	84.230	1.14863	4	0.200
55.561	1.65270	5	01.18	84.291	1.14796	1	0.200
55.628	1.65087	2	01.18	84.485	1.14582	2	0.200
55.688	1.64924	1	01.18	84.632	1.14420	8	0.200
55.809	1.64595	6	01.18	84.696	1.14350	1	0.200
55.832	1.64532	11	01.18	84.753	1.14287	3	0.200
55.862	1.64450	3	01.18	84.908	1.14119	2	0.200
55.910	1.64322	4	01.18	84.972	1.14049	3	0.200
55.935	1.64254	23	01.18	84.986	1.14034	7	0.200
56.093	1.63829	1	01.18	85.147	1.13860	4	0.200
56.344	1.63156	1	01.18	85.202	1.13800	8	0.200
56.364	1.63104	2	01.18	85.244	1.13755	2	0.200
56.381	1.63059	31	01.18	85.300	1.13694	10	0.202
56.395	1.63023	2	01.18	85.373	1.13615	2	0.202
56.403	1.63002	1	01.18	85.389	1.13598	6	0.202
56.415	1.62970	2	01.18	85.490	1.13490	1	0.202
56.450	1.62877	5	01.18	85.597	1.13375	5	0.202
56.582	1.62528	2	01.18	85.660	1.13308	2	0.202
56.769	1.62036	4	01.18	85.848	1.13108	2	0.202
56.776	1.62018	12	01.18	85.888	1.13066	3	0.202
56.807	1.61937	2	01.18	85.897	1.13056	1	0.202
56.807	1.61936	1	01.18	86.018	1.12928	1	0.202
56.914	1.61657	6	01.18	86.057	1.12887	2	0.202
57.085	1.61215	4	01.18	86.095	1.12847	2	0.202
57.144	1.61062	1	01.18	86.163	1.12775	2	0.202
57.153	1.61038	2	01.18	86.284	1.12648	3	0.202
57.243	1.60807	5	01.18	86.448	1.12477	2	0.202
57.505	1.60135	7	01.18	86.464	1.12460	1	0.202
57.609	1.59873	3	01.18	86.478	1.12446	2	0.202
57.630	1.59818	1	01.18	86.478	1.12446	3	0.202
57.642	1.59789	1	01.18	86.590	1.12329	1	0.202
57.831	1.59311	1	01.18	86.624	1.12293	3	0.202
57.988	1.58917	2	01.18	86.799	1.12112	2	0.202
58.220	1.58339	1	01.18	86.811	1.12099	1	0.202
58.222	1.58333	3	01.18	86.882	1.12026	3	0.202
58.238	1.58293	2	01.18	86.966	1.11939	2	0.202
58.372	1.57962	6	01.18	87.025	1.11879	3	0.202
58.454	1.57761	3	01.18	87.032	1.11872	10	0.200
58.468	1.57726	3	01.18	87.032	1.11871	2	0.200
58.555	1.57513	1	01.18	87.172	1.11728	4	0.200
58.555	1.57512	8	01.18	87.245	1.11653	4	0.200
58.604	1.57392	5	01.18	87.321	1.11576	1	0.200
58.706	1.57144	3	01.18	87.333	1.11563	1	0.200
58.714	1.57123	2	01.18	87.412	1.11483	5	0.200
58.963	1.56518	3	01.18	87.426	1.11468	8	0.200
59.083	1.56229	2	01.18	87.470	1.11423	4	0.200
59.125	1.56129	12	01.18	87.584	1.11308	1	0.200
59.220	1.55900	3	01.18	87.639	1.11253	2	0.200
59.355	1.55578	1	01.18	88.139	1.10750	2	0.200
59.398	1.55476	4	01.18	88.233	1.10656	3	0.200
59.436	1.55385	3	01.18	88.286	1.10603	2	0.200
59.465	1.55317	1	01.18	88.350	1.10540	5	0.200
59.540	1.55140	2	01.18	88.402	1.10488	1	0.200

59.551	1.55113	5	01.18	88.417	1.10474	2	0.200
59.577	1.55053	2	01.18	88.417	1.10474	3	0.200
59.638	1.54909	3	0.120	88.465	1.10426	16	0.200
59.644	1.54893	4	0.120	88.543	1.10349	2	0.200
59.847	1.54416	3	0.120	88.659	1.10234	1	0.200
59.901	1.54290	20	0.120	88.709	1.10185	2	0.200
59.981	1.54104	8	0.120	88.983	1.09917	6	0.200
59.984	1.54096	2	0.120	89.062	1.09839	3	0.200
60.029	1.53992	2	0.120	89.063	1.09839	2	0.200
60.047	1.53949	1	0.120	89.096	1.09806	2	0.200
60.061	1.53919	2	0.120	89.098	1.09805	1	0.200
60.122	1.53777	13	0.120	89.200	1.09705	1	0.200
60.124	1.53772	5	0.120	89.267	1.09640	1	0.200
60.140	1.53734	3	0.120	89.511	1.09405	5	0.200
60.161	1.53685	1	0.120	89.593	1.09326	2	0.200
60.213	1.53566	2	0.120	89.683	1.09240	1	0.200
60.254	1.53471	2	0.120	89.738	1.09187	1	0.200
60.454	1.53012	2	0.120	89.747	1.09178	1	0.200
60.489	1.52931	2	0.120	89.846	1.09083	5	0.200
60.541	1.52813	3	0.120	89.871	1.09060	1	0.200
60.709	1.52430	2	0.120				

Annexe C

Les indices de Miller, les positions, les distances interréticulaires et les intensités
Observées des pics indexés

h	k	l	2Theta	d-inter réticulaire (Å)	lobs.
0	1	0	6.707	13.16760	628
1	0	0	7.327	12.05523	818
1	-1	0	7.680	11.50251	1000
0	1	1	7.983	11.066	304
0	2	0	8.934	9.890	1000
2	1	0	9.906	8.921	19
2	0	1	11.048	8.002	1
1	1	0	11.777	7.50824	146
1	2	1	11.974	7.385	24
1	-2	0	12.436	7.11203	7
2	2	0	12.580	7.031	7
0	0	2	13.252	6.676	82
0	2	0	13.438	6.58380	197
2	-1	0	13.450	6.57799	52
1	0	2	13.974	6.332	70
0	0	1	14.397	6.14741	154
2	0	0	14.684	6.02762	47
3	0	1	14.845	5.663	343
2	-2	0	15.394	5.75126	168
1	0	-1	15.494	5.71437	410
1	3	1	15.618	5.669	114
0	1	-1	15.771	5.61471	188
1	-1	-1	15.793	5.60689	38
0	2	2	16.004	5.533	60
0	1	1	16.023	5.52687	310
1	2	2	16.610	5.333	25
1	0	1	16.823	5.26600	59
1	-1	1	16.862	5.25371	152
3	2	1	17.352	5.106	35
4	0	0	17.732	4.998	42
0	4	0	17.923	4.945	19
2	1	0	18.484	4.79618	205
1	-3	0	18.494	4.79367	199
2	-1	-1	18.734	4.73283	43
3	1	2	19.332	4.5880	53

0	2	-1	19.537	4.54006	101
2	0	-1	19.544	4.53850	17
2	-3	0	19.613	4.52265	116
0	2	1	19.946	4.44783	3
2	4	0	20.017	4.4320	14
2	-2	-1	20.287	4.37380	15
0	1	3	20.437	4.3420	54
3	-2	0	20.711	4.28523	19
1	1	3	20.919	4.2430	87
2	0	3	21.842	4.0660	24
2	-2	1	21.956	4.04508	9
4	3	0	22.302	3.9830	68
2	1	-1	22.472	3.95321	4
3	3	2	23.168	3.8360	782
3	-3	0	23.180	3.83417	2
3	4	1	23.351	3.806	338
1	2	1	23.575	3.77082	401
1	-3	1	23.718	3.74837	228
3	-1	-1	23.729	3.74662	315
2	-3	-1	23.763	3.74140	60
1	5	1	23.859	3.726	799
3	0	3	24.025	3.701	298
3	-2	-1	24.155	3.68157	9
1	3	0	24.201	3.67460	2
1	3	3	24.519	3.628	244
0	3	-1	24.659	3.60740	12
1	-4	0	24.976	3.56236	8
2	-4	0	25.021	3.55601	3
2	-3	1	25.050	3.55193	256
0	3	1	25.151	3.53789	144
3	0	-1	25.206	3.53036	225
3	1	0	25.639	3.47174	13
3	-1	1	26.194	3.39944	4
3	-3	-1	26.396	3.37380	10
3	-2	1	26.427	3.36990	8
2	2	-1	26.868	3.31564	38
0	4	0	27.065	3.29190	5
3	-4	0	27.191	3.27693	9
1	3	-1	27.657	3.22283	9
3	0	1	27.696	3.21835	1
3	1	-1	28.307	3.15025	31
3	-3	1	28.357	3.14479	26
2	-4	-1	28.503	3.12900	2
2	2	1	28.749	3.10281	110

1	-4	-1	28.849	3.09233	1
1	3	1	28.875	3.08954	32
1	-4	1	29.041	3.07225	87
1	0	-2	29.229	3.05295	49
2	-4	1	29.459	3.02965	100
1	-1	-2	29.464	3.02914	21
4	-2	-1	29.473	3.02826	64
4	0	0	29.617	3.01381	9
0	1	-2	29.686	3.00696	30
4	-1	-1	29.823	2.99346	67
0	1	2	29.964	2.97970	13
3	-4	-1	30.077	2.96874	9
0	4	-1	30.515	2.92717	29
1	1	-2	30.571	2.92188	3
4	-3	-1	30.691	2.91073	10
3	1	1	30.699	2.90998	40
1	0	2	30.709	2.90909	2
1	4	0	30.889	2.89252	25
2	-5	0	31.059	2.87708	2
4	-4	0	31.075	2.87563	2
3	2	4	31.280	2.8570	46
2	6	2	31.537	2.835	47
4	0	-1	31.696	2.82073	57
3	-4	1	31.699	2.82044	43
2	-2	-2	31.896	2.80345	7
2	3	-1	32.183	2.77914	2
4	0	4	32.222	2.7760	19
4	-1	1	32.546	2.74899	10
4	-3	1	33.098	2.70438	2
2	1	-2	33.185	2.69751	2
1	2	-2	33.319	2.68697	8
4	-4	-1	33.324	2.68656	7
4	2	4	33.504	2.672	10
1	0	5	33.839	2.6470	6
3	-1	-2	33.868	2.64464	5
2	3	1	33.919	2.64077	5
2	0	2	34.022	2.63300	14
2	-2	2	34.104	2.62685	5
3	-2	-2	34.238	2.61690	2
1	-3	-2	34.353	2.60842	9
4	0	1	34.407	2.60439	3
7	1	2	34.426	2.6030	33
2	-5	1	34.735	2.58057	2
1	4	1	34.803	2.57569	37

4	1	-1	34.871	2.57084	18
3	0	-2	34.890	2.56948	4
1	-3	2	34.924	2.56705	3
1	-5	-1	34.942	2.56578	9
4	-5	0	35.010	2.56094	5
1	2	2	35.125	2.55282	8
0	3	-2	35.273	2.54243	2
4	-4	1	35.453	2.52996	1
5	-2	-1	35.668	2.51517	11
3	3	0	35.851	2.50275	2
2	4	0	35.953	2.49590	1
3	-3	-2	35.962	2.49527	2
3	-5	1	36.104	2.48577	4
5	-4	0	36.181	2.48071	3
5	-1	-1	36.550	2.45650	36
0	5	-1	36.822	2.43897	2
4	-5	-1	37.104	2.42105	4
1	3	-2	37.196	2.41529	6
3	1	-2	37.203	2.41482	2
5	0	0	37.264	2.41105	7
0	5	1	37.395	2.40292	3
4	2	0	37.473	2.39809	4
2	-6	0	37.493	2.39684	3
3	-2	2	37.550	2.39332	4
1	5	0	37.766	2.38014	1
5	-4	-1	37.863	2.37424	2
3	-6	0	37.922	2.37068	9
4	-2	-2	37.993	2.36641	18
2	4	-1	38.097	2.36018	7
4	-1	-2	38.218	2.35300	12
5	-2	1	38.505	2.33617	7
1	-4	-2	38.510	2.33587	3
1	-6	0	38.585	2.33146	2
5	0	-1	38.686	2.32562	3
1	-4	2	38.808	2.31859	27
3	-3	2	38.929	2.31168	1
4	-5	1	38.944	2.31081	37
1	3	2	39.065	2.30393	24
4	2	-1	39.072	2.30352	5
5	-5	0	39.126	2.30050	1
2	2	2	39.207	2.29592	26
2	-4	2	39.424	2.28375	21
5	-1	1	39.440	2.28286	4
0	4	-2	39.673	2.27003	1

4	0	-2	39.687	2.26925	14
2	4	1	39.715	2.26771	38
3	-6	-1	40.226	2.24006	6
5	-4	1	40.356	2.23317	4
0	4	2	40.531	2.22392	9
2	-6	1	40.607	2.21993	2
3	2	-2	40.620	2.21925	4
3	1	2	40.942	2.20251	17
1	5	1	41.160	2.19138	69
4	-4	-2	41.248	2.18690	11
3	-6	1	41.290	2.18478	67
6	-2	0	41.310	2.18374	18
1	-6	1	41.352	2.18166	2
1	-6	-1	41.420	2.17824	3
3	-4	2	41.466	2.17589	7
4	2	1	41.571	2.17063	3
4	-6	-1	41.771	2.16071	4
5	1	-1	41.915	2.15363	4
1	4	-2	41.942	2.15233	2
4	-2	2	42.159	2.14175	2
4	1	-2	42.290	2.13538	1
6	-3	-1	42.327	2.13360	17
2	-5	-2	42.447	2.12784	3
4	-1	2	42.570	2.12200	3
2	5	0	42.624	2.11945	2
3	-5	-2	42.800	2.11110	2
5	-3	-2	43.289	2.08838	21
2	3	2	43.334	2.08631	26
4	-6	1	43.345	2.08585	50
0	6	-1	43.463	2.08044	1
1	-5	-2	43.470	2.08014	11
3	4	-1	43.515	2.07808	4
1	-5	2	43.540	2.07695	3
5	-1	-2	43.559	2.07606	20
2	-5	2	43.602	2.07414	15
6	-1	-1	43.715	2.06902	91
1	4	2	43.840	2.06341	13
1	0	-3	44.037	2.05464	24
4	3	-1	44.063	2.05347	1
3	-7	0	44.111	2.05136	7
4	0	2	44.116	2.05114	1
2	-7	0	44.231	2.04608	2
1	-1	-3	44.252	2.04516	4
2	5	-1	44.448	2.03659	3

4	-5	-2	44.502	2.03423	1
0	1	-3	44.574	2.03112	7
5	-6	-1	44.619	2.02918	2
4	-4	2	44.774	2.02254	17
0	5	-2	44.821	2.02050	19
5	-4	-2	44.847	2.01938	2
3	3	-2	44.935	2.01564	1
3	-5	2	45.003	2.01278	23
2	0	-3	45.245	2.00254	1
4	-7	0	45.323	1.99931	1
5	0	-2	45.372	1.99726	27
2	4	-2	45.443	1.99429	2
6	-2	1	45.445	1.99420	2
3	4	1	45.491	1.99228	10
1	-1	3	45.530	1.99069	4
1	-2	-3	45.575	1.98882	8
1	0	3	45.610	1.98736	2
0	5	2	45.793	1.97985	7
2	-2	-3	45.794	1.97981	2
4	2	-2	45.873	1.97660	11
2	5	1	45.977	1.97237	19
6	0	-1	46.054	1.96926	4
0	2	-3	46.083	1.96808	2
4	3	1	46.438	1.95386	2
1	-2	3	46.539	1.94983	11
5	-6	1	46.625	1.94644	3
0	2	3	46.656	1.94524	8
4	1	2	46.708	1.94318	16
6	-1	1	46.743	1.94182	2
2	-7	1	46.929	1.93453	1
3	-1	-3	46.969	1.93298	5
3	-7	1	47.068	1.92916	3
1	5	-2	47.360	1.91795	1
5	-5	-2	47.438	1.91496	18
3	-6	-2	47.518	1.91192	26
4	-5	2	47.649	1.90697	1
2	-6	-2	47.663	1.90644	9
5	-2	2	47.668	1.90627	14
2	-3	-3	47.679	1.90586	6
2	-1	3	47.747	1.90329	6
5	-7	0	47.786	1.90185	4
1	6	1	47.860	1.89906	3
5	-3	2	47.885	1.89812	10
1	-3	-3	47.934	1.89630	6

2	4	2	48.229	1.88541	27
2	-2	3	48.259	1.88428	6
4	4	0	48.457	1.87706	11
6	1	0	48.475	1.87639	2
2	-6	2	48.536	1.87419	17
3	3	2	48.551	1.87365	3
6	-2	-2	48.560	1.87331	20
1	-3	3	48.587	1.87234	5
7	-4	0	48.738	1.86690	12
5	2	1	48.751	1.86641	2
1	-6	2	48.940	1.85967	2
2	2	-3	48.993	1.85776	6
1	5	2	49.275	1.84779	9
3	-6	2	49.374	1.84431	10
6	-4	-2	49.475	1.84078	7
3	1	-3	49.476	1.84074	8
2	6	0	49.575	1.83730	2
7	-4	-1	49.588	1.83685	2
6	-1	-2	49.659	1.83438	9
4	4	-1	49.677	1.83378	2
7	-2	-1	49.681	1.83364	2
3	5	-1	49.754	1.83113	4
1	3	-3	49.865	1.82731	1
3	4	-2	49.978	1.82343	9
4	-1	-3	50.138	1.81801	2
7	-5	0	50.194	1.81610	4
4	2	2	50.222	1.81514	4
4	3	-2	50.277	1.81329	10
5	0	2	50.358	1.81055	1
7	-1	0	50.556	1.80392	1
0	6	-2	50.563	1.80370	4
3	-8	0	50.695	1.79931	11
4	-3	-3	50.883	1.79309	2
6	-6	1	50.953	1.79082	2
2	5	-2	51.013	1.78884	5
0	7	1	51.024	1.78849	2
2	-8	0	51.248	1.78118	2
4	0	-3	51.286	1.77997	5
4	-8	0	51.346	1.77801	2
5	-5	2	51.397	1.77639	9
6	-5	-2	51.449	1.77472	2
0	6	2	51.629	1.76894	3
3	5	1	51.633	1.76879	1
5	2	-2	51.893	1.76056	6

0	4	-3	52.041	1.75591	1
1	3	3	52.093	1.75427	3
3	-3	3	52.190	1.75124	1
3	2	-3	52.199	1.75094	2
2	-4	3	52.308	1.74755	6
7	-6	0	52.613	1.73814	11
3	-8	-1	52.635	1.73748	1
6	2	0	52.687	1.73587	1
3	-7	-2	52.894	1.72957	2
1	-8	0	52.978	1.72702	7
0	4	3	53.085	1.72380	7
7	0	0	53.139	1.72218	6
5	1	2	53.149	1.72186	1
2	-8	-1	53.404	1.71426	5
6	2	-1	53.464	1.71246	3
3	4	2	53.508	1.71118	20
5	3	1	53.537	1.71030	1
2	-8	1	53.636	1.70739	1
6	-3	2	53.668	1.70644	2
2	5	2	53.753	1.70396	27
1	7	-1	53.827	1.70176	2
6	-2	2	53.897	1.69972	1
7	-5	1	53.898	1.69970	5
3	1	3	53.979	1.69733	4
2	-7	2	54.094	1.69401	5
3	-4	3	54.192	1.69116	3
2	-5	-3	54.245	1.68965	2
3	-5	-3	54.312	1.68773	2
6	-6	-2	54.340	1.68690	1
6	-4	2	54.408	1.68495	2
3	-7	2	54.446	1.68387	25
7	-3	-2	54.474	1.68308	3
6	-7	1	54.702	1.67661	1
4	5	0	54.731	1.67579	4
7	-2	-2	54.955	1.66947	22
4	-2	3	55.070	1.66628	6
1	-8	1	55.088	1.66576	3
1	6	2	55.257	1.66106	5
1	-8	-1	55.311	1.65957	2
4	-5	-3	55.521	1.65378	10
5	-4	-3	55.550	1.65301	2
5	4	0	55.561	1.65270	5
3	5	-2	55.628	1.65087	2
2	-5	3	55.688	1.64924	1

0	8	0	55.809	1.64595	6
5	0	-3	55.832	1.64532	11
8	-4	0	55.862	1.64450	3
7	-7	0	55.910	1.64322	4
4	-7	2	55.935	1.64254	23
6	-5	2	56.093	1.63829	1
6	2	1	56.344	1.63156	1
5	3	-2	56.364	1.63104	2
7	-1	-2	56.381	1.63059	31
2	4	-3	56.395	1.63023	2
4	2	-3	56.403	1.63002	1
8	-4	-1	56.415	1.62970	2
5	4	-1	56.450	1.62877	5
7	1	0	56.582	1.62528	2
4	0	3	56.769	1.62036	4
8	-5	0	56.776	1.62018	12
7	-7	-1	56.807	1.61937	2
0	7	-2	56.807	1.61936	1
7	0	1	56.914	1.61657	6
3	-5	3	57.085	1.61215	4
7	1	-1	57.144	1.61062	1
4	-4	3	57.153	1.61038	2
6	-8	-1	57.243	1.60807	5
0	5	3	57.505	1.60135	7
6	3	0	57.609	1.59873	3
0	8	-1	57.630	1.59818	1
3	-9	0	57.642	1.59789	1
4	-9	0	57.831	1.59311	1
4	5	1	57.988	1.58917	2
2	7	-1	58.220	1.58339	1
1	5	-3	58.222	1.58333	3
5	1	-3	58.238	1.58293	2
3	-6	-3	58.372	1.57962	6
6	-3	-3	58.454	1.57761	3
6	-2	-3	58.468	1.57726	3
6	2	-2	58.555	1.57513	1
2	-9	0	58.555	1.57512	8
8	-6	0	58.604	1.57392	5
7	0	-2	58.706	1.57144	3
2	-6	-3	58.714	1.57123	2
5	4	1	58.963	1.56518	3
3	5	2	59.083	1.56229	2
4	-6	-3	59.125	1.56129	12
8	-6	-1	59.220	1.55900	3

6	-4	-3	59.355	1.55578	1
6	-1	-3	59.398	1.55476	4
4	-9	-1	59.436	1.55385	3
3	-9	-1	59.465	1.55317	1
4	4	2	59.540	1.55140	2
4	-5	3	59.551	1.55113	5
8	-4	1	59.577	1.55053	2
1	8	0	59.638	1.54909	3
8	-3	1	59.644	1.54893	4
2	-6	3	59.847	1.54416	3
5	-2	3	59.901	1.54290	20
2	4	3	59.981	1.54104	8
1	-6	3	59.984	1.54096	2
3	-9	1	60.029	1.53992	2
5	-3	3	60.047	1.53949	1
1	-1	-4	60.061	1.53919	2
3	4	-3	60.122	1.53777	13
3	-8	2	60.124	1.53772	5
1	-6	-3	60.140	1.53734	3
0	0	4	60.161	1.53685	1
4	3	-3	60.213	1.53566	2
7	1	1	60.254	1.53471	2
0	1	-4	60.454	1.53012	2
5	-9	-1	60.489	1.52931	2
1	-9	0	60.541	1.52813	3
2	-9	1	60.709	1.52430	2
7	-2	2	60.744	1.52349	2
3	-6	3	60.788	1.52250	3
7	2	0	60.795	1.52233	2
5	-6	-3	60.949	1.51887	7
5	-4	3	61.093	1.51562	2
4	-8	2	61.129	1.51483	3
6	-5	-3	61.148	1.51439	1
8	-4	-2	61.160	1.51413	2
1	-2	-4	61.172	1.51385	2
1	8	-1	61.176	1.51376	2
1	-8	2	61.334	1.51025	1
1	-1	4	61.439	1.50793	4
1	0	4	61.544	1.50561	2
2	1	-4	61.693	1.50231	5
5	5	0	61.724	1.50165	6
1	7	2	61.727	1.50157	2
3	-1	-4	61.859	1.49869	1
8	-7	-1	61.934	1.49704	9

4	2	3	62.051	1.49452	2
6	-7	2	62.064	1.49423	2
1	2	-4	62.117	1.49307	2
8	-6	1	62.137	1.49264	2
3	-2	-4	62.172	1.49190	2
0	2	4	62.267	1.48985	2
5	0	3	62.300	1.48913	3
4	6	-1	62.413	1.48670	2
1	-9	1	62.445	1.48603	2
8	-1	1	62.467	1.48556	1
1	-9	-1	62.729	1.47998	4
2	-3	-4	62.735	1.47986	3
5	-5	3	63.012	1.47400	1
3	-7	-3	63.145	1.47123	5
6	4	0	63.157	1.47097	8
5	-8	2	63.178	1.47054	2
1	6	-3	63.442	1.46505	2
2	-1	4	63.465	1.46457	2
9	-4	0	63.479	1.46429	1
0	9	0	63.538	1.46307	3
7	-3	-3	63.587	1.46205	1
2	2	-4	63.641	1.46094	5
9	-4	-1	63.784	1.45801	2
6	-6	-3	63.788	1.45793	3
9	-5	0	63.941	1.45482	3
2	0	4	63.954	1.45454	3
4	-2	-4	64.237	1.44882	2
7	2	1	64.359	1.44638	3
1	3	-4	64.544	1.44267	2
8	-7	1	64.703	1.43951	1
0	8	2	64.742	1.43874	1
4	4	-3	64.754	1.43851	2
5	-7	-3	64.849	1.43663	1
2	5	3	64.862	1.43636	3
3	-10	0	64.957	1.43449	11
8	1	0	65.025	1.43315	8
3	5	-3	65.150	1.43071	7
4	5	2	65.167	1.43038	3
2	-4	-4	65.174	1.43025	3
0	9	-1	65.189	1.42995	7
3	6	2	65.218	1.42939	4
3	-7	3	65.229	1.42917	2
4	0	-4	65.259	1.42859	1
6	-3	3	65.298	1.42783	6

8	1	-1	65.340	1.42700	3
1	-7	-3	65.598	1.42202	2
5	-9	-2	65.852	1.41714	4
4	3	3	65.890	1.41643	1
3	2	-4	66.173	1.41106	1
8	0	-2	66.209	1.41037	1
6	-8	2	66.217	1.41022	2
4	-10	-1	66.296	1.40873	2
2	7	2	66.395	1.40687	3
3	-2	4	66.481	1.40525	4
6	-1	3	66.637	1.40234	2
2	6	-3	66.669	1.40175	5
4	-4	-4	66.671	1.40172	3
3	-10	-1	66.701	1.40116	2
5	-10	-1	66.912	1.39726	3
4	-9	2	66.930	1.39692	2
4	1	-4	67.050	1.39471	3
3	-10	1	67.155	1.39279	1
8	-3	2	67.222	1.39156	2
6	-7	-3	67.223	1.39155	3
5	5	-2	67.269	1.39070	1
5	-2	-4	67.285	1.39040	1
9	-1	0	67.288	1.39035	2
4	6	-2	67.331	1.38957	1
3	0	4	67.334	1.38951	1
6	2	-3	67.342	1.38937	2
7	0	-3	67.356	1.38911	2
9	-7	0	67.433	1.38772	16
2	2	4	67.498	1.38655	2
9	-3	1	67.577	1.38511	3
1	4	-4	67.773	1.38158	2
9	-7	-1	67.841	1.38036	3
8	-5	2	67.870	1.37985	2
5	2	3	68.072	1.37623	1
2	-10	-1	68.116	1.37546	5
8	-2	2	68.170	1.37449	1
3	-5	-4	68.271	1.37271	5
1	-10	0	68.420	1.37009	8
5	-9	2	68.514	1.36844	2
4	-8	-3	68.517	1.36838	1
9	-5	-2	68.548	1.36784	1
6	0	3	68.571	1.36743	2
4	7	0	68.603	1.36688	1
8	1	1	68.629	1.36642	6

9	-6	1	68.804	1.36337	1
5	-4	-4	68.925	1.36128	3
3	-4	4	69.024	1.35957	3
3	1	4	69.024	1.35956	4
5	6	-1	69.110	1.35809	1
4	-5	-4	69.135	1.35765	2
7	3	1	69.168	1.35708	7
3	3	-4	69.265	1.35542	5
8	2	0	69.307	1.35470	1
8	-3	-3	69.504	1.35134	2
9	-2	-2	69.514	1.35117	4
1	-5	-4	69.554	1.35050	1
6	-6	3	69.680	1.34836	2
8	-9	-1	69.702	1.34799	4
6	5	-1	69.838	1.34569	2
3	5	3	69.874	1.34509	2
4	5	-3	69.967	1.34352	3
2	4	-4	69.970	1.34348	2
1	-10	1	70.172	1.34011	3
0	5	-4	70.214	1.33941	2
8	-2	-3	70.254	1.33874	8
2	6	3	70.390	1.33649	8
9	-8	0	70.399	1.33634	4
4	-1	4	70.426	1.33589	3
7	-9	-2	70.443	1.33562	2
2	3	4	70.488	1.33487	1
4	-3	4	70.524	1.33428	2
1	4	4	70.539	1.33403	2
9	-8	-1	70.836	1.32916	3
5	1	-4	71.137	1.32427	1
6	-2	-4	71.258	1.32232	2
7	4	0	71.263	1.32224	17
6	-3	-4	71.282	1.32194	2
4	-8	3	71.473	1.31887	10
9	-1	-2	71.497	1.31848	4
0	10	0	71.605	1.31676	6
7	4	-1	71.650	1.31605	3
1	5	-4	71.757	1.31435	2
8	-1	-3	71.828	1.31322	1
3	-6	-4	71.902	1.31205	1
5	3	3	72.109	1.30879	2
2	-6	-4	72.403	1.30421	1
5	-11	0	72.547	1.30197	1
10	-6	0	72.574	1.30155	5

7	-5	3	72.610	1.30099	2
3	-11	0	72.682	1.29989	8
2	7	-3	72.735	1.29907	2
6	-7	3	72.762	1.29865	2
8	2	1	72.846	1.29737	5
0	8	-3	72.914	1.29632	1
4	3	-4	73.042	1.29437	2
3	-10	2	73.119	1.29319	1
0	10	-1	73.131	1.29301	2
7	-1	3	73.336	1.28990	1
2	9	-1	73.460	1.28803	1
4	1	4	73.628	1.28550	1
4	-11	-1	73.630	1.28547	6
6	0	-4	73.679	1.28474	2
1	-6	4	73.691	1.28455	2
9	-8	1	73.748	1.28370	7
2	-6	4	73.760	1.28352	5
6	-5	-4	73.795	1.28300	2
5	-6	-4	73.842	1.28231	4
9	0	1	73.851	1.28217	6
1	-6	-4	73.879	1.28176	2
9	1	0	73.897	1.28149	2
4	-5	4	73.915	1.28122	1
7	2	-3	73.938	1.28087	1
9	-9	0	74.129	1.27806	4
4	7	-2	74.129	1.27805	1
2	-11	0	74.213	1.27681	5
2	4	4	74.240	1.27641	13
2	5	-4	74.261	1.27610	3
8	3	0	74.287	1.27572	6
3	-11	-1	74.376	1.27442	2
10	-7	-1	74.482	1.27286	2
8	3	-1	74.513	1.27242	3
5	-2	4	74.529	1.27218	1
9	-9	-1	74.592	1.27125	1
3	-9	-3	74.613	1.27096	1
5	-3	4	74.625	1.27079	1
0	8	3	74.641	1.27054	1
8	-10	-1	74.658	1.27031	6
8	-7	-3	74.785	1.26845	3
3	-6	4	74.801	1.26822	3
3	3	4	74.802	1.26821	1
6	2	3	74.820	1.26795	1
9	-8	-2	75.032	1.26489	1

6	-11	-1	75.056	1.26455	3
5	-1	4	75.246	1.26182	1
10	-5	1	75.303	1.26101	5
5	7	0	75.579	1.25710	2
1	-10	2	75.653	1.25605	2
3	8	-2	75.707	1.25529	3
7	-3	-4	75.772	1.25437	8
7	4	-2	75.782	1.25422	1
6	6	0	75.986	1.25137	3
2	-11	-1	76.085	1.24998	1
6	1	-4	76.093	1.24987	1
9	-2	2	76.192	1.24849	2
5	7	-1	76.231	1.24795	4
7	-4	-4	76.246	1.24774	2
7	3	2	76.289	1.24715	1
10	-1	0	76.291	1.24712	1
7	-11	0	76.300	1.24700	1
0	6	4	76.309	1.24688	1
2	-9	3	76.351	1.24630	2
4	-7	-4	76.385	1.24583	1
1	6	-4	76.460	1.24479	2
6	-8	3	76.601	1.24285	2
5	0	4	76.768	1.24056	4
10	-8	0	76.783	1.24036	7
4	-6	4	76.800	1.24012	3
5	4	3	76.863	1.23926	4
1	10	-1	77.006	1.23731	4
10	-8	-1	77.016	1.23718	1
2	-7	-4	77.114	1.23586	2
4	4	-4	77.173	1.23506	1
7	-11	-1	77.209	1.23457	3
7	-1	-4	77.244	1.23409	3
1	-1	-5	77.345	1.23274	3
9	1	1	77.507	1.23057	3
1	-9	3	77.538	1.23015	5
2	0	-5	77.612	1.22917	2
10	-2	1	77.619	1.22906	2
10	-2	-2	77.681	1.22825	1
9	-6	-3	77.760	1.22719	4
7	5	-1	77.788	1.22683	3
10	-7	1	77.792	1.22677	3
0	1	-5	77.813	1.22649	3
9	-7	2	77.964	1.22450	2
2	-7	4	78.161	1.22190	7

9	-1	2	78.251	1.22072	2
1	-11	1	78.339	1.21956	2
0	10	-2	78.345	1.21948	2
9	2	-1	78.387	1.21894	1
1	-7	4	78.446	1.21817	1
2	1	-5	78.543	1.21690	1
9	-10	0	78.592	1.21628	1
1	-11	-1	78.738	1.21439	4
3	9	-1	78.889	1.21244	4
3	-2	-5	78.891	1.21241	1
1	0	5	79.010	1.21089	1
8	-10	-2	79.038	1.21053	1
6	3	3	79.072	1.21009	1
9	-10	-1	79.082	1.20996	7
2	8	-3	79.406	1.20584	1
6	-7	-4	79.486	1.20482	2
7	-6	-4	79.595	1.20345	2
0	9	-3	79.673	1.20247	3
9	-7	-3	79.887	1.19978	3
8	4	0	79.946	1.19904	4
0	11	0	80.106	1.19705	3
8	-6	3	80.110	1.19700	1
8	4	-1	80.131	1.19674	7
1	-3	-5	80.190	1.19601	2
10	-8	1	80.224	1.19560	3
8	-11	-1	80.295	1.19471	2
3	1	-5	80.335	1.19422	1
11	-6	-1	80.520	1.19194	2
3	-12	0	80.887	1.18745	2
2	-1	5	80.894	1.18737	1
4	-8	-4	81.113	1.18472	2
8	-3	-4	81.122	1.18460	1
8	2	-3	81.270	1.18283	4
3	-10	-3	81.280	1.18271	1
4	-3	-5	81.335	1.18204	3
2	0	5	81.372	1.18159	2
4	-12	-1	81.490	1.18018	5
4	6	3	81.618	1.17866	6
0	7	4	81.645	1.17833	6
7	-11	-2	81.771	1.17684	4
11	-7	0	81.853	1.17586	1
11	-7	-1	81.861	1.17577	3
1	7	-4	81.864	1.17574	1
3	-4	-5	81.909	1.17521	2

3	7	3	81.955	1.17466	6
9	2	-2	82.107	1.17288	1
6	-12	-1	82.178	1.17203	6
5	5	3	82.318	1.17039	5
8	-7	3	82.362	1.16989	6
5	-12	1	82.391	1.16955	3
7	-7	-4	82.444	1.16893	3
3	-10	3	82.546	1.16774	1
2	1	5	82.642	1.16663	1
6	0	4	82.752	1.16536	2
1	-4	-5	82.791	1.16491	3
4	-10	3	82.918	1.16345	6
2	-10	-3	82.972	1.16283	7
5	-7	4	83.002	1.16248	7
2	-10	3	83.118	1.16115	2
10	0	1	83.122	1.16111	5
11	-2	0	83.254	1.15960	2
8	0	3	83.261	1.15952	1
8	-1	-4	83.266	1.15946	12
10	-3	2	83.308	1.15899	5
2	8	3	83.328	1.15876	1
10	1	0	83.329	1.15875	2
9	3	0	83.461	1.15725	1
10	-3	-3	83.582	1.15588	3
6	-6	4	83.586	1.15584	2
11	-5	1	83.731	1.15421	3
6	7	-1	83.735	1.15416	8
5	8	-1	83.930	1.15197	3
7	-12	-1	83.935	1.15192	3
11	-8	-1	83.987	1.15133	2
11	-4	1	84.045	1.15069	2
6	4	3	84.053	1.15061	1
10	-6	-3	84.101	1.15007	4
1	3	5	84.153	1.14949	2
11	-6	1	84.205	1.14891	8
2	-4	5	84.209	1.14886	2
5	-10	3	84.230	1.14863	4
4	4	4	84.291	1.14796	1
2	-12	1	84.485	1.14582	2
8	-11	-2	84.632	1.14420	8
2	2	5	84.696	1.14350	1
5	0	-5	84.753	1.14287	3
2	-5	-5	84.908	1.14119	2
2	7	-4	84.972	1.14049	3

10	-2	-3	84.986	1.14034	7
11	-3	1	85.147	1.13860	4
9	1	-3	85.202	1.13800	8
3	3	-5	85.244	1.13755	2
1	7	4	85.300	1.13694	10
6	1	4	85.373	1.13615	2
8	-8	3	85.389	1.13598	6
11	-7	-2	85.490	1.13490	1
1	-10	-3	85.597	1.13375	5
1	11	-1	85.660	1.13308	2
10	-7	-3	85.848	1.13108	2
8	-12	0	85.888	1.13066	3
11	-1	0	85.897	1.13056	1
5	3	4	86.018	1.12928	1
2	4	-5	86.057	1.12887	2
3	-4	5	86.095	1.12847	2
1	-5	-5	86.163	1.12775	2
1	-5	5	86.284	1.12648	3
6	7	1	86.448	1.12477	2
9	-9	-3	86.464	1.12460	1
6	-10	3	86.478	1.12446	2
2	10	-2	86.478	1.12446	3
0	11	-2	86.590	1.12329	1
8	-12	-1	86.624	1.12293	3
6	-3	-5	86.799	1.12112	2
7	3	3	86.811	1.12099	1
2	-5	5	86.882	1.12026	3
8	-10	-3	86.966	1.11939	2
10	1	1	87.025	1.11879	3
5	-8	4	87.032	1.11872	10
11	-2	1	87.032	1.11871	2
10	-1	-3	87.172	1.11728	4
10	-1	2	87.245	1.11653	4
4	-2	5	87.321	1.11576	1
9	-3	-4	87.333	1.11563	1
3	10	-1	87.412	1.11483	5
1	4	5	87.426	1.11468	8
6	-1	-5	87.470	1.11423	4
7	6	1	87.584	1.11308	1
11	-8	-2	87.639	1.11253	2
5	8	-2	88.139	1.10750	2
4	7	3	88.233	1.10656	3
10	-10	-2	88.286	1.10603	2
9	-2	-4	88.350	1.10540	5

3	-12	2	88.402	1.10488	1
3	-5	5	88.417	1.10474	2
9	-11	-2	88.417	1.10474	3
7	-12	-2	88.465	1.10426	16
8	1	-4	88.543	1.10349	2
3	2	5	88.659	1.10234	1
2	-6	-5	88.709	1.10185	2
6	0	-5	88.983	1.09917	6
9	2	2	89.062	1.09839	3
12	-6	-1	89.063	1.09839	2
3	-9	4	89.096	1.09806	2
3	6	4	89.098	1.09805	1
10	-11	-1	89.200	1.09705	1
6	-5	-5	89.267	1.09640	1
4	9	-2	89.511	1.09405	5
7	0	4	89.593	1.09326	2
4	-11	3	89.683	1.09240	1
12	-4	0	89.738	1.09187	1
8	5	1	89.747	1.09178	1
2	-12	2	89.846	1.09083	5
2	7	4	89.871	1.09060	1

ANNEXE **E**

– Les distances interatomiques :

<i>Type de liaison</i>		<i>Longueur (Å)</i>
C – C	<i>Sp3 – Sp3</i>	1.53
	<i>Sp3 – Sp2</i>	1.50
	<i>Sp3 – Sp1</i>	1.46
	<i>Sp2 – Sp2</i>	1.45
	<i>Aromatique</i>	1.39
	<i>Car – Sp2</i>	1.47
	<i>Car – C hétérocycle</i>	1.49
C = C	<i>>C=C</i>	1.33
	<i>>C=C=C</i>	1.31
	<i>>C=C=C=C<</i>	1.28
C – O	<i>R-O-R</i>	1.43
	<i>RCO-OR</i>	1.34
	<i>RCOO-R</i>	1.44
C = O	<i>>C=O</i>	1.20
C – H	<i>Sp3-H</i>	1.09
	<i>Car-H</i>	1.08
	<i>Sp2-H</i>	1.07
C – N	<i>Sp3 – Sp3</i>	1.47
	<i>Sp2 – Sp2</i>	1.36
C = N		1.28

Annexe F

PROGRAMMES DE BLESSING

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

Ces programmes ont été testés sur les domaines enregistrées pour l'étude de composé M-NPH. L'enregistrement brut réalisé sur le diffractomètre CAD4 doit être à l'aide des programmes suivants :

1- CAD4TAPE

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

2- REFPK

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

3- BGLP

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

4- SORTAV

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

5-SCALE3

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

Annexe G PROGRAMME MOPRO

Le système comprend un ensemble de programmes de calcul dont le cœur est *MOPO*. *MOPRO* est un programme pour l'affinement d'un modèle multipolaire de la densité des électrons contre des intensités de Bragg mesurées par diffraction des rayons X. Il s'agit d'une version améliorée du programme décrit par Hansen & Coppens (1978).

- PARAMÈTRES VARIABLES DANS MOPRO :

Les paramètres suivants peuvent être affinés dans le programme *mopro* :

- Paramètres positionnelles et thermiques (anisotropiques ou harmoniques) ;
- Paramètres de population ;
- Paramètres de contraction et dilatation κ' et κ'' ;
- Facteur d'échelle, facteur de température isotopique globale.

- Fichiers de programme :

MOPRO est fourni avec une série d'autres programmes :

- **MOPRO-Inp** : contenant des paramètres affinaux .

(facteur d'échelle, positions atomiques, paramètres thermiques des tomes) .

- **MOPRO-par** : ce fichier contient l'ensemble des paramètres de positions atomique agitation thermique.
- **MOPRO-tab** : ce fichier, donne les modèles de table de diffusion atomique (sphérique et multipolaire) nécessaire au calcul du facteur de structure théorique.
- **MOPRO.out** : c'est un fichier de sortie, contient des résultats d'affinements.
- **C27H18AlN3O3.HKL** : spectre de diffraction des rayons X.

العمل المقدم في إطار هذه الرسالة يتعلق بتحليل كثافة الشحنة لمركب عضوي ذو طبيعة ضوئية و الصيغة الكيميائية $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ (Alq3) ، بعد تحديد بنية بلورات الكريستال المسحوق (المتعدد البلورات) بالاعتماد على بيانات للأشعة السينية، التي يجب التنبيه إلى أنها تشترط تسجيل ذو نوعية رفيعة لطيف المركب متنوعا بمعالجة دقيقة لجعل هذه الشدات قابلة للاستعمال، لقد استعملنا برنامج BLESSING لتخفيض حدة هذه الشدات، أخذين بعين الاعتبار مختلف الأخطاء التجريبية التي يمكنها أن تحيد بالقيم والقياسات المتوصل إليها، وقد قُسم هذا العمل إلى أربعة مراحل: **المرحلة الأولى:** تم التطرق فيها إلى الدراسة الوصفية للمركب Alq3 وبنيته وتطبيقاته الصناعية. **والمرحلة الثانية:** تم فيها التطرق إلى أساسيات نظرية حيود الأشعة السينية على المساحيق ومعالجة البيانات ودراسة طبيعة الأشعة السينية وتفاعل الإشعاع مع المادة (قانون براغ)، ثم صقل وتسوية البنية البلورية. أما في **المرحلة الثالثة:** فتم فيها معالجة ظروف وعتاد إجراء التجربة، عن طريق ذكر العتاد والبرامج المستعملة في مثل هذه التجارب للأشعة السينية، والخاصة بـ (كيفية تحديد كمية الأشعة المنعكسة- كيفية الكشف عن هذه الأشعة ومراقبتها، بالإضافة إلى كيفية معالجة المعطيات بصفة عامة) حيث نقوم بتسجيل ومعالجة طيف حيود الأشعة السينية من أجل حل وتحسين البنية البلورية (هيكل الكريستال) فهي عبارة عن تحليل بنوي للمركب $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ ، والتي تم فيها ذكر وتفصيل أطوال كل الروابط، ومقارنتها بالقيم النظرية، وبنفس الطريقة تمت عملية المقارنة بين قيم زوايا التأرجح وزوايا اللي (الالتواء) النظرية والتجريبية، وفيما يخص **المرحلة الرابعة:** فخصصت لتحليل كثافة الشحنة الإلكترونية على مستوى كل المركب، باستعمال البرنامج (Mopro) وبعده طرق واستنتاج مدى تأثيرها على الخصائص الكيميائية لهذا المركب، وهذا على مختلف المستويات.

Résumé

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire concerne l'analyse de la densité de charge de composé organique photovoltaïque de formule chimique $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ (Alq3) à partir d'un spectre de diffraction des rayons X haute résolution sur poudre (polycrystal) de ce composé. Cette détermination exige tout d'abord un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction des matériaux étudiés, suivi d'un traitement approprié de ces intensités. Nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités en tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures, pour obtenir à la fin les meilleurs facteurs de structure qui ont été utilisés dans l'analyse de la densité électronique. ce travail est constitué essentiellement de quatre parties distinctes : La première partie consacrée à l'étude descriptive de L'Alq3 et à la structure et ces applications industrielles, La deuxième partie présente des notions de base de la théorie de la diffraction X sur les poudres et traitement des données et l'étude de la nature des rayons X ainsi que l'interaction de ces rayonnements avec La matière (loi de Bragg) et La décomposition du diagramme ensuite l'affinement de profil et de structure . La troisième partie présente la partie expérimentale nous exposons le dispositif expérimental et les étapes qu'on à entamées pour enregistrer et traiter le spectre de diffraction des rayons X pour la résolution et l'affinement de structure cristalline L'accent est mis sur les conditions d'enregistrement d'un diagramme, cette partie développe la détermination de la structure cristalline, qui se fait en deux étapes: la résolution puis l'affinement de la structure et l'analyse structurale de la molécule. Au cours de la résolution et l'affinement de la structure on a utilisé le programme [ITO] parmi les programmes [TREOR] et [DICVOL]. La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions x_j, y_j, z_j , mais le plus intéressant pour nous les chimistes c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres, à cet effet, on décrit la structure par ces longueurs de liaisons et angles de valences ainsi que les angles de torsion. La dernière partie réservée à l'analyse de la densité de charge électronique sur les différents plans de la molécule avec le programme (Mopro) et à l'aide de différentes méthodes et la conclusion de son impact sur les propriétés chimiques de ce composé.

Abstract

The work presented in the context of this thesis concerns the analysis of charge density of organic photovoltaic compound with chemical formula $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ (Alq3) from a spectrum of high-resolution X-ray diffraction on Powder (polycrystal) of this compound, this determination requires first a good quality recording of diffraction pattern of the materials studied, followed by appropriate treatment of these intensities. We used the formalism of Blessing for reducing these intensities taking into account the different experimental errors that may have affected the measures, to get to the end the best structure factors that were used in the analysis of the electron density. This work consists mainly of four parts: The first part devoted to the descriptive study of the Alq3 and its structure and the industrial applications, Part II presents the basics of the theory of X-ray diffraction on powders and data processing and the study of the nature of X-rays and the interaction of radiation with matter (Bragg law) and decomposition of the diagram then the refinement of structure and profile. the third part presents the experimental device and the steps we have begun to record and cover the spectrum of X-ray diffraction for solving and refinement of crystal structure, and the determination of the crystal structure which involves two steps: the resolution and the structure refinement and structural analysis of the molecule. During the resolution and the structure refinement, program was used [ITO] among the programs [TREOR] and [DICVOL]. the resolution of the structure leads to coordinate positions x_j , y_j , z_j , but the most interesting for us chemists is the arrangement of atoms with each other, for this purpose, we describe the structure of these bond lengths and valence angles and torsion angles, the last part reserved for analysis of electronic charge density on the different plans of molecule at the level of each compound, using the program (Mopro) with many methodes and their impact on the chemical properties of this compound.